

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

**Znanstveno-organizacijski odbor / Scientific and Organizing Committee**

*Predsjednica / Chairwoman*  
SRĐANKA TOMIĆ-PISAROVIĆ

*Članovi / Members*  
MILJENKO DUMIĆ, NIVES GALIĆ, ŠTEFICA HORVAT, DUBRAVKA  
MATKOVIĆ-ČALOGOVIĆ, VLADIMIR RAPIĆ, MARKO ROGOŠIĆ,  
VESNA TOMAŠIĆ, VLADISLAV TOMIŠIĆ, SREČKO VALIĆ

*Lokalni organizacijski odbor / Local Organizing Committee*  
SREČKO VALIĆ (Predsjednik / Chairman), BLANKA BLAGOVIĆ,  
JADRANKA VARLJEN

*Izdavač / Publisher*  
HDKI / Kemija u industriji  
CSCE / Chemistry in Industry

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

*Glavni i odgovorni urednik / Editor-in-Chief*  
DANKO ŠKARE

*Urednici / Editors*  
VLADIMIR RAPIĆ, MARKO ROGOŠIĆ

*Tehnički urednik / Technical Editor*  
JURAJ TOMIČIĆ

*Tekst pripremili / Text prepared by*  
ANA FISTANIĆ, DARIO DRAGUN, NENAD ŽIDAK

*Grafička priprema / Layout*  
D.S.M.-GRAFIKA, Zagreb

*Tisak / Printing*  
SVEUČILIŠNA TISKARA, ZAGREB

HRVATSKO KEMIJSKO DRUŠTVO  
HRVATSKO DRUŠTVO KEMIJSKIH INŽENJERA I TEHNOLOGA

---

# XIX. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA

Knjiga sažetaka

GRAND HOTEL ADRIATIC  
Opatija, 24. – 27. travnja 2005.

*Pokrovitelji / Under the Auspices of*

Sveučilište u Zagrebu / *University of Zagreb*; Sveučilište u Rijeci / *University of Rijeka*; Razred za matematičke, fizičke i kemijske znanosti Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti / *The Department of Mathematical, Physical and Chemical Sciences of Croatian Academy of Sciences and Arts*; Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva / *Ministry of Environmental Protection, Physical Planning and Construction*; Ministarstvo gospodarstva, rada i poduzetništva / *Ministry of the Economy, Labour and Entrepreneurship*; Primorsko-goranska županija / *Primorsko-goranska County*; Grad Opatija / *The City of Opatija*

*Glavni sponzori / Main sponsors*

Organizacija za zabranu kemijskog oružja, Den Haag / *Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons (OPCW), The Hague*; Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa, Zagreb / *Ministry of Science, Education and Sports, Zagreb*; Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb / *Croatian Academy of Sciences and Arts, Zagreb*

*Sponzori / Sponsors*

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb / *Faculty of Chemical Engineering and Technology, Zagreb*; Pliva Hrvatska d. o. o., Zagreb; Pliva – Istraživanje i razvoj d. o. o., Zagreb; Biovit d. o. o., Varaždin; DIOKI d. d., Zagreb; Kemijsko-tehnološki fakultet, Split / *Faculty of Chemical Technology, Split*; Ministarstvo gospodarstva, rada i poduzetništva, Zagreb / *Ministry of the Economy, Labour and Entrepreneurship, Zagreb*; Oxford Diffraction Limited; Krka, tovarna zdravlja d. d., Novo mesto; MEDIC d. o. o., Zagreb; Primorsko-goranska županija / *Primorsko-goranska County*; Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb / *Faculty of Science, Zagreb*; Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, Zagreb / *Croatian Academy of Engineering, Zagreb*; CIAK d. o. o., Zagreb; COCA-COLA Beverages Hrvatska d. d.; Hrvatski kongresni i insentiv ured Hrvatske turističke zajednice, Zagreb / *Croatian Convention and Incentive Bureau of Croatian National Tourist Board, Zagreb*; Institut Ruđer Bošković, Zagreb / *Ruđer Bošković Institute, Zagreb*; Jamnica d. d., Zagreb; Labud d. o. o., Zagreb; Narodne novine d. d., Zagreb; Školske novine, Zagreb; TOZ Penkala d. d., Zagreb; Hrvatska gospodarska komora, Zagreb / *Croatian Chamber of Economy, Zagreb*

*Izlagači / Exhibitors*

ANAS d. o. o., Zagreb; Biotehnika d. o. o., Zagreb; Bruker Optik GmbH, Ettlingen; DAN-JAR d. o. o., Zagreb; Donaulab d. o. o., Zagreb; Frank Analab d. o. o., Zagreb; Labomar d. o. o., Zagreb; MBO Biro d. o. o., Zagreb; RENACON d. o. o., Zagreb, ovlašteno predstavništvo tvrtke PANalytical, Nizozemska; Scientific Instruments Brno, Brno

CIP – Katalogizacija u publikaciji  
Nacionalna i sveučilišna knjižnica - Zagreb

UDK 66 (063) (048)

HRVATSKI skup kemičara i kemijskih  
inženjera (19 ; 2005 ; Opatija)  
Knjiga sažetaka = Book of abstracts /  
XIX. hrvatski skup kemičara i kemijskih  
inženjera, Opatija, 24.-27. travnja 2005 ;  
<urednici Vladimir Rapić, Marko Rogošić>. –  
Zagreb : Hrvatsko društvo kemijskih  
inženjera i tehnologa : Hrvatsko kemijsko  
društvo, 2005.

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

ISBN 953-6894-23-8 (Hrvatsko društvo  
kemijskih inženjera i tehnologa)

I. Kemijsko inženjerstvo – Zbornik  
sažetaka

450411041

CROATIAN CHEMICAL SOCIETY  
CROATIAN SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERS

---

# XIX CROATIAN MEETING OF CHEMISTS AND CHEMICAL ENGINEERS

Book of Abstracts

GRAND HOTEL ADRIATIC  
Opatija, April 24–27, 2005

*Distinguished guests and dear participants,*

*Welcome to the 19<sup>th</sup> Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers in which nearly 600 chemists and chemical engineers will participate with more than 350 oral and poster communications.*

*It will be a good opportunity to listen to reports delivered by some of the most distinguished experts in the field of chemistry and chemical engineering from Croatia and abroad. You will be also able to evaluate the progress which the Croatian chemistry and chemical engineering has lately achieved. I do hope you will enjoy presenting your recent work, discussing chemistry, exchanging thoughts and ideas, and all that in the beautiful environment of Opatija.*

*I especially welcome our young colleagues to whom this Meeting will be, I believe, a valuable experience in the development of successful careers in their chosen field.*

*I also welcome, and with great pleasure, a respectable number of participants coming from elementary and high schools whose vocation is to teach our children to understand, appreciate and love chemistry.*

*I thank everybody who helped organize this Meeting. I do not wish to single out anybody since even a little help from a friend was valuable in making such a big project successful.*

*Enjoy yourself and join us again in two years.*

*Srđanka Tomić-Pisarović*  
*Srđanka Tomić-Pisarović*  
*Chairwoman of the*  
*Scientific and Organizing*  
*Committee*

*Poštovani gosti, dragi sudionici*

*XIX. hrvatskog skupa kemičara i kemijskih inženjera,*

*Dobro došli na ovu tradicionalnu hrvatsku smotru kemije i kemijskog inženjerstva u kojoj će sudjelovati oko 600 sudionika s više od 350 posterskih i usmenih priopćenja.*

*U ovih nekoliko dana predstaviti će nam se neki od najvećih domaćih i svjetskih stručnjaka iz područja kemije i kemijskog inženjerstva. Također će nam se pružiti mogućnost kritičke procjene postignutog u područjima kemije i kemijskog inženjerstva u Hrvatskoj unatrag nekoliko godina. Vjerujem da će vas radovati i stimulirati u budućem radu mogućnost prikaza vlastitih rezultata, izmjena iskustava i ideja te uspostava novih profesionalnih suradnji. Pri tome nemojmo zanemariti niti činjenicu da ćemo se družiti u prekrasnoj Opatiji u kojoj se naš tradicionalni Skup ove godine održava.*

*Posebno pozdravljam mlade kemičare i kemijske inženjere sa željom da im ovaj Skup bude ugodno i korisno iskustvo u budućem radu.*

*Najveće mi je zadovoljstvo pozdraviti veliki broj sudionika profesora kemije osnovnih i srednjih škola za koje smo pripremili i posebne programe, svjesni njihove neprocjenjive uloge u približavanju kemije djeci od njihovih najmlađih učeničkih dana.*

*Zahvaljujem svima koji su sudjelovali u organizaciji ovog Skupa. Cijenim svaku pa i najmanju pruženu pomoć u nastojanju da se uspješno organizira tako veliki projekt.*

*Uživajte i pridružite nam se za dvije godine kada će se održati jubilarni XX. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera.*

*Srđanka Tomić-Pisarović*  
*Srđanka Tomić-Pisarović*  
*predsjednica*  
*Znanstveno-organizacijskog*  
*odbora*

## SADRŽAJ / CONTENTS

Proslov . . . . . VI	Posteri . . . . . 287
<i>Foreword</i>	<i>Posters</i>
Plenarna predavanja . . . . . 1	G. Mehanički, toplinski
<i>Plenary Lectures</i>	i separacijski procesi . . . . . 301
Pozvana predavanja . . . . . 11	<i>Mechanical, Thermal</i>
<i>Invited Lectures</i>	<i>and Separation Processes</i>
Predavanja nagrađenika . . . . . 23	Usmena priopćenja . . . . . 303
<i>Laureates Lectures</i>	<i>Oral Presentations</i>
Sekcije . . . . . 29	Posteri . . . . . 307
<i>Sessions</i>	<i>Posters</i>
A. Anorganska kemija i kemija	H. Analiza, sinteza i vođenje
čvrstog stanja . . . . . 31	procesa . . . . . 317
<i>Inorganic and Solid State Chemistry</i>	<i>Analysis, Synthesis and Process</i>
Usmena priopćenja . . . . . 33	<i>Control</i>
<i>Oral Presentations</i>	Posteri . . . . . 319
Posteri . . . . . 39	<i>Posters</i>
<i>Posters</i>	I. Biokemijsko inženjerstvo . . . . . 329
B. Organska kemija i biokemija . . . . . 65	<i>Biochemical Engineering</i>
<i>Organic Chemistry and Biochemistry</i>	Usmena priopćenja . . . . . 331
Usmena priopćenja . . . . . 67	<i>Oral Presentations</i>
<i>Oral Presentations</i>	Posteri . . . . . 349
Posteri . . . . . 81	<i>Posters</i>
<i>Posters</i>	J. Materijali . . . . . 341
C. Fizikalna kemija . . . . . 161	<i>Materials Science</i>
<i>Physical Chemistry</i>	Usmeno priopćenje . . . . . 343
Usmena priopćenja . . . . . 163	<i>Oral Presentation</i>
<i>Oral Presentations</i>	Posteri . . . . . 349
Posteri . . . . . 169	<i>Posters</i>
<i>Posters</i>	K. Zaštita okoliša. . . . . 391
D. Teorijska kemija . . . . . 209	<i>Environmental Protection</i>
<i>Theoretical Chemistry</i>	Usmena priopćenja . . . . . 393
Usmena priopćenja . . . . . 211	<i>Oral Presentations</i>
<i>Oral Presentations</i>	Posteri . . . . . 397
Posteri . . . . . 215	<i>Posters</i>
<i>Posters</i>	L. Obrazovanje i nastava . . . . . 427
E. Analitička kemija . . . . . 225	<i>Education</i>
<i>Analytical Chemistry</i>	Usmena priopćenja . . . . . 429
Usmena priopćenja . . . . . 227	<i>Oral Presentations</i>
<i>Oral Presentations</i>	Posteri . . . . . 435
Posteri . . . . . 233	<i>Posters</i>
<i>Posters</i>	Kazalo autorâ . . . . . 461
F. Reakcijsko inženjerstvo . . . . . 281	<i>Author Index</i>
<i>Reaction Engineering</i>	Sponzori . . . . . 473
Usmena priopćenja . . . . . 283	<i>Sponsors</i>
<i>Oral Presentations</i>	



**PLENARNA PREDAVANJA**  
**PLENARY LECTURES**

## SADRŽAJ / CONTENTS

<i>Richard R. Ernst</i> NMR and its Nobel Glory . . . . .	3
<i>Kurt Faber, Barbara Überbacher, Silvia M. Glück, Sandra F. Mayer</i> Asymmetric Total Synthesis of Natural Products Using Enzyme-triggered Cascade-reactions . . . . .	4
<i>Pio Forzatti</i> NO <sub>x</sub> Removal Catalysis . . . . .	5
<i>Michael Ibba, Sandro Ataide, Corinne Hausmann, Jeffrey Levensgood, Jiqiang Ling, Mette Praetorius-Ibba, Hervé Roy, Shiming Wang</i> Quality Control During Aminoacyl-tRna Synthesis . . . . .	6
<i>Guy B. Marin</i> A Quantitative Description of Pore Mouth and Key Lock Shape Selectivity in Zeolite Catalysis . . . . .	7
<i>Giuseppe Zanotti</i> Towards the Understanding of Molecular and Structural Aspects of <i>Helicobacter pylori</i> Virulence. . . . .	9
<i>Mladen Žinić</i> Supramolecular Chemistry of Organogels. Stereochemistry of Gel Assemblies . . . . .	10

## **NMR AND ITS NOBEL GLORY**

**Richard R. Ernst**

Laboratorium für Physikalische Chemie, ETH Hönggerberg HCI, 8093 Zürich, Switzerland

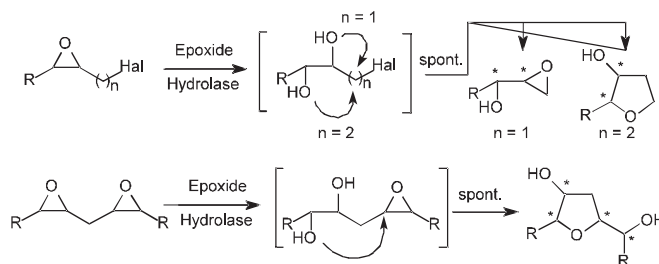
The fascinating story of the development of NMR from the beginning to its present advanced state is told in terms of the contributions of those who won a Nobel Prize and of those who did not yet receive their free plane ticket to Stockholm. Eight scientists were honoured for their achievements within NMR, three contributed very significantly but got their well deserved prize for contributions outside of NMR and several further Nobel laureates are responsible for the foundations that made NMR feasible. Indeed NMR proved to be a goldmine, both for creative inventors and for those who want to gain deeper insight into the secrets of nature.

## ASYMMETRIC TOTAL SYNTHESIS OF NATURAL PRODUCTS USING ENZYME-TRIGGERED CASCADE-REACTIONS

**Kurt Faber, Barbara Überbacher, Silvia M. Glück, Sandra F. Mayer**

Department of Chemistry, Organic & Bioorganic Chemistry, University of Graz,  
Heinrichstrasse 28, A-8010 Graz, Austria

Cascade-reactions provide rapid and efficient access to complex organic molecules. In case the cascade is triggered by an enzyme, its stereochemical course can be directed in an asymmetric fashion to furnish nonracemic products [1]. This protocol is widely used in Nature for the biosynthesis of complex natural products but is largely underexploited as a synthetic tool. We have recently shown that the biotransformation of haloalkyl-oxiranes by bacterial epoxide hydrolases initiates a hydrolysis-cyclisation cascade to furnish hydroxy-epoxides ( $n = 1$ ) or -tetrahydrofurans ( $n = 2$ ) with the simultaneous 'creation' of two asymmetric centers [2]. The latter compounds were used as chiral building blocks for the asymmetric total synthesis of various natural products, such as Pestalotin, a Jamaican rum constituent [3] and Panaxytriol [4].



This methodology was successfully extended to solve an even more challenging task – the sequential biohydrolysis-cyclisation of methylene-interrupted bis-epoxides. From a total of eight (theoretically possible) stereochemical pathways, only one predominated to furnish a THF-product possessing four stereocenters as the sole product in high d.e. and e.e. [5]. The latter reaction sequence strongly resembles a biomimetic strategy for the synthesis of the THF-core of *Annonaceous acetogenins*, a large and important group of bioactive secondary metabolites from tropical plants showing a diverse spectrum of bioactivity.

*This study was performed within the Spezialforschungsbereich Biokatalyse and financial support by the Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung is gratefully acknowledged.*

- [1] S. F. Mayer, W. Kroutil, K. Faber, *Chem. Soc. Rev.* **30** (2001), 332.  
 [2] S. F. Mayer, A. Steinreiber, R. V. A. Orru, K. Faber, *Eur. J. Org. Chem.* (2001), 4537.  
 [3] S. F. Mayer, A. Steinreiber, M. Goriup, R. Saf, K. Faber, *Tetrahedron: Asymmetry* **13** (2002), 523.  
 [4] S. F. Mayer, A. Steinreiber, R. V. A. Orru, K. Faber, *J. Org. Chem.* **67** (2002), 9115.  
 [5] S. Glueck, S. F. Mayer, W. M. F. Fabian, K. Faber, *Chem. Eur. J.* **10** (2004), in press.

## NO<sub>x</sub> REMOVAL CATALYSIS

**Pio Forzatti**

Dipartimento di Chimica, Materiale e Ingegneria Chimica “Giulio Natta”,  
Centro NEMAS – Nano Engineered MAterials and Surfaces, Politecnico di Milano, Italy

This paper surveys the most important catalytic emission control technologies being employed or near commercialization for the removal of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) from the exhausts of mobile sources. The real challenge is now to reduce NO<sub>x</sub> species under strongly oxidizing conditions: indeed, the lean burn gasoline and the diesel engines are gaining more and more attention since they can guarantee a higher fuel efficiency if compared with traditional stoichiometric gasoline engines. However, NO<sub>x</sub> reduction on the Three Way Catalysts is ineffective in presence of excess of oxygen.

NO<sub>x</sub> storage/reduction (NSR) catalysts, which are also sometimes referred to as NO<sub>x</sub> adsorption catalysts and lean NO<sub>x</sub> traps (LNT), have been at first proposed by Toyota [1] and they are currently considered as a promising alternative to meet the upcoming regulations in lean burn engines. A LNT catalyst consists of a storage component (e.g. BaO) and a precious metal, generally Pt, dispersed on a high-surface area carrier, e.g. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2]. The LNT catalysis is based on a cyclic process during which the storage of NO<sub>x</sub> is accomplished under lean conditions and the subsequent catalyst regeneration is carried out during a short period under rich conditions. The NO<sub>x</sub> storage and reduction catalysis, which was developed for lean-burn gasoline engine vehicles, has been recently proposed also for the diesel vehicle [3]: in addition the diesel particulate- NO<sub>x</sub> reduction (DPNR) system may reduce simultaneously PM and NO<sub>x</sub>. The current state-of-the-art in NO<sub>x</sub> storage/reduction catalysis will be presented and discussed.

Another option to remove NO<sub>x</sub> emissions from lean exhausts was addressed by ACEA, the European Automobile Manufacturers Association: they proposed that fuel optimised engines combined with an Urea SCR system could reduce fuel consumption by 7% and running cost by 3% compared to today's engine technology [4]. The SCR process was firstly developed for NO<sub>x</sub> reduction in stationary applications, and is currently the best developed and used world-wide due to its efficiency, selectivity and economics for the control of NO<sub>x</sub> emissions in fuel combustion from boilers, incinerators and stationary diesel engines. The deNO<sub>x</sub>-SCR catalysis is based on the reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>/urea to form water and nitrogen. The challenges in the application to mobile sources are to employ the catalysts under transient conditions associated to load changes and to operate the system even at low temperature. Both aspects will be discussed.

- [1] H. Shinjoh, N. Takahashi, K. Yokota, M. Sugiura, *Appl.Catal. B:Environmental* **15** (1998) 189-201.
- [2] W. S. Epling, L. E. Campbell, A. Yezerets, N. W. Currier, J. E. Park II, *Catal. Reviews*, **46** (2004) 163.
- [3] N. Takagi, T. Tanaka, Y. Ogura, *J. Soc. Automot. Eng. Jpn.* **55** (2001) 59.
- [4] ACEA Report on Selective Catalytic Reduction, The most promising Technology to comply with imminent Euro IV and Euro V emissions standards for HD engines, Final Report, 23/6/ 2003.

## QUALITY CONTROL DURING AMINOACYL-tRNA SYNTHESIS

**Michael Ibba, Sandro Ataide, Corinne Hausmann, Jeffrey Levensgood,  
Jiqiang Ling, Mette Praetorius-Ibba, Hervé Roy, Shiming Wang**

Department of Microbiology, The Ohio State University, 484 West 12th Avenue,  
Columbus, Ohio 43210-1292, USA

The correct functioning of living systems requires a certain level of fidelity in all processes dealing with the transfer of information. Translation is the process by which genetic information is transferred from a nucleic acid sequence into the amino acid sequence of a protein. The fidelity of translation is determined at two major points: the accuracy of aminoacyl-tRNA selection by the ribosomes and synthesis of cognate amino acid/tRNA pairs by aminoacyl-tRNA synthetases (aaRS) in the course of the aminoacylation reaction. The aaRSs define the genetic code by pairing tRNAs with the corresponding amino acids. The most important point in aminoacylation is the accurate recognition of cognate substrates coupled with discrimination of non-cognates. While this is generally accomplished by a single enzyme, we have recently found that discrimination against lysine analogues requires the existence of two unrelated lysyl-tRNA synthetases [1, 2]. For other amino acids, initial recognition is not sufficiently accurate with errors subsequently being corrected by an intrinsic editing activity. Editing significantly decreases the level of mistakes in aminoacyl-tRNA synthesis *in vitro* and *in vivo*, although quantitative analysis of its contribution to the overall fidelity of translation has not been performed. Recent studies indicated how editing prevents the misinterpretation of phenylalanine as tyrosine in the genetic code, and have shown the importance of this process *in vivo* [3]. More recent studies indicate that while these editing reactions are critical in the cytoplasm, some are absent from mitochondria suggesting that the overall fidelity of protein synthesis might be reduced in this compartment.

[1] J. Levensgood, S. F. Ataide, H. Roy, M. Ibba, *J. Biol. Chem.* **279** (2004) 17707-17714.

[2] S. F. Ataide, M. Ibba, *Biochemistry* **43** (2004) 11836-11841.

[3] H. Roy, J. Ling, M. Irnov, M. Ibba, *EMBO J.* **23** (2004) 4639-4648.

## A QUANTITATIVE DESCRIPTION OF PORE MOUTH AND KEY LOCK SHAPE SELECTIVITY IN ZEOLITE CATALYSIS

**Guy B. Marin**

Laboratorium voor Petrochemische Techniek, Universiteit Gent,  
Krijgslaan 281, B-9000 Gent, Belgium

Catalytic reaction engineering is aimed at bridging the gap between fundamentals of catalysis and its application. The core of the discipline consists of the determination of the kinetics of the catalysed reactions. The latter should be intrinsic, i.e. determined solely by chemical phenomena. Transport limitations should be avoided at laboratory scale and accounted for in an appropriate way during scale up. The present efforts in high throughput screening and testing of catalysts synthesised by so-called combinatorial methods will put even more emphasis on catalytic reaction engineering as it can be anticipated that the bottleneck in the development of novel processes will be the scale-up from laboratory to industrial plant. The presentation will illustrate the methodology followed at Ghent University by a case typical for the large scale refining industry: hydrocracking.

The importance of starting from first principles, i.e. from the elementary chemical steps involved, will be stressed. This allows not only to limit the number of adjustable kinetic parameters but also to construct a kinetic model from experiments with model components rather than with the complex industrial feedstock. Also the kinetic parameters in such a fundamental kinetic model have a precise physico-chemical meaning. This allows among other things to take into account certain catalyst properties such as average acid strength and, hence, to adapt the kinetic model to new catalysts with a limited effort.

Hydrocracking of petroleum components occurs on bifunctional catalysts involving a large network of reactions on metal and acid sites. Under typical operating conditions the acid catalysed skeleton rearrangements i.e., alkyl shifts, PCP branching and  $\beta$ -scission [1] are rate-determining. A single-event microkinetic model was developed to describe hydrocracking on non-shape selective Pt-H-USY [1, 2]. Recently this approach has been extended to shape selective zeolites [5]. Describing the shape selectivity requires addressing steric hindrance as well as differences in physisorption and in protonation behaviour. Compared to USY, ZSM-22 has more pronounced physisorption [4] and sterically hinders entry of branched alkanes into the micropores. While physisorption on USY is solely carbon number dependent, physisorption and protonation differences exist on ZSM-22 even among the carbenium ions corresponding to the same alkane [4, 5]. The shape-selectivity on ZSM-22 leads dominantly to so-called pore mouth catalysis. In contrast to low isomerisation and high cracking yields on USY, high isomerisation yields with selectivity towards monomethyl branching at C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> positions and low cracking yields occur on ZSM-22 [3, 5]. Steric hindrance lead to the exclusion of tertiary carbenium ions and alkyl shifts [5]. In addition to reactions at the pore mouth sites, reactions on ZSM-22 occur at the acid sites located on bridges neighbouring the pore mouths where the full reaction network occurs. Inside the micropores secondary-primary (s-p)  $\beta$ -scission of

n-alkanes occur [3]. The total reaction rate is calculated as the sum of the reaction rates on all types of sites of ZSM-22. The activation energies are held as estimated on Pt/H-USY.

- [1] E. Vynckier, G. F. Froment, *Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures* (Eds. G. Astarita, S. I. Sandler), Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 131.
- [2] G. G. Martens, G. B. Marin, P. A. Jacobs, J. A. Martens, G. V. Baron, *J. Catal.* **195** (2000) 253.
- [3] J. A. Martens, R. Parton, L. Uytterhoeven, P. A. Jacobs, *Appl. Catal.* **76** (1991) 95.
- [4] C. S. Laxmi Narasimhan, J. W. Thybaut, G. B. Marin, J. A. Martens, J. F. Denayer, G. V. Baron, *J. Catal.* **218** (2003) 135.
- [5] C. S. Laxmi Narasimhan, J. W. Thybaut, G. B. Marin, P. A. Jacobs, J. A. Martens, J. F. Denayer, G. V. Baron, *J. Catal.* **220** (2003) 399.



## TOWARDS THE UNDERSTANDING OF MOLECULAR AND STRUCTURAL ASPECTS OF *HELICOBACTER PYLORI* VIRULENCE

Giuseppe Zanotti

Department of Chemistry, University of Padova, Via Marzolo 1, 35131 Padua, Italy, and Venetian Institute of Molecular Medicine (VIMM), Via Orus 2, 35129 Padua, Italy

*Helicobacter pylori* chronically infects the gastric mucosa of millions of people annually worldwide: it has been estimated that over 50% of the world population carries this infection [1]. *H. pylori* has been associated with the development of several diseases, like chronic gastritis, gastric and duodenal ulcer, gastric adenocarcinoma and mucosa-associated lymphoma [2].

Several factors have been identified as responsible for the virulence of this bacterium, among them urease enzymes, flagella, toxins and other proteins. The talk will focus in particular on two of these factors, protein HP-NAP and the pathogenicity island called *cag*-PAI.

**HP-NAP.** It is an *H. pylori* protein that is highly immunogenic in humans. This protein has been termed HP-NAP due to its ability of activating neutrophils. Its quaternary structure is similar to that of the dodecameric bacterial ferritins (Dps-like family), but it has a different surface potential charge distribution. This is due to the presence of a large number of positively charged residues, which could well account for its unique ability in activating human leukocytes.

***cag*-PAI.** Type I strains of the bacterium contain a 37 kb foreign DNA region, called *cag* pathogenicity island, causing the most severe form of virulence, (*cag* PAI) [3]. The *cag*-PAI encodes a functional type IV secretion apparatus homologous to the VirB/D4 type IV secretion system (T4SS) of the plant pathogen *Agrobacterium tumefaciens*. The T4SS encoded by the *cag*-PAI of *H. pylori* is responsible for the translocation into the host cells of the effector protein CagA, a major antigenic virulence factor encoded within the *cag*-PAI. Once translocated, CagA is tyrosine phosphorylated by a Src kinase and it interferes with the phosphorylation events of the normal signaling cascades within the host cell. Another consequence of the virulence activity of *H. pylori* type I strains is the induction of the production and secretion of chemokines, among them interleukin-8. The project carried on in the Structural Biology Group of the University of Padua focuses on the structure of proteins of *cag*-PAI. The aim is to determine their crystal structure, in order to identify the proteins constituting the core apparatus of the T4SS. The crystal structure of some of these proteins will be discussed.

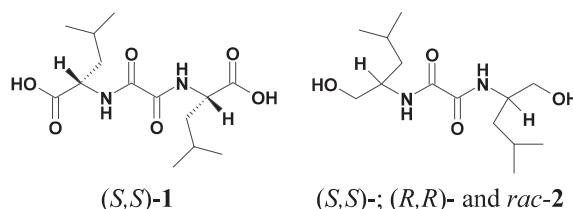
- [1] A. Covacci, J. L. Telford, G. Del Giudice, J. Parsonnet, R. Rappuoli, *Science* **284** (1999) 1328-33.
- [2] S. F. Moss, S. Sood, *Curr. Opin. Infect. Dis.* **16** (2003) 445-51.
- [3] S. Censini, C. Lange, Z. Xiang, J.E. Crabtree, P. Ghiara, M. Borodovsky, R. Rappuoli, A. Covacci, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93** (1996) 14648-14653.

## SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY OF ORGANOGELS. STEREOCHEMISTRY OF GEL ASSEMBLIES

Mladen Žinić

Laboratory of Supramolecular and Nucleoside Chemistry, Department of Organic  
Chemistry and Biochemistry, Rudjer Bošković Institute,  
Bijenička cesta 54, 10002 Zagreb, Croatia

The gelation phenomenon exhibited by low molecular weight organic compounds has attracted much recent attention. Gelator stereochemistry has a pronounced influence on gelation properties. We have found that chiral bis(amino acid) oxalamides and bis(amino alcohol) oxalamides represent a group of versatile gelators capable to gel water but also various organic solvents of low polarity.



It was found that *rac*-bis(leucinol) oxalamide (**2**) immobilizes up to five times larger volume of toluene than the (*S,S*)-enantiomer. To the best of our knowledge, this was the first case of a racemate gelling better than the pure enantiomer. Spectroscopic investigations and crystallographic results strongly suggest that *rac*-**2** is capable to form *meso*-bilayers or enantiomeric bilayers depending on the properties of the solvent.

Since gelators **1** and **2** exhibit similar type of self-assembly in organic solvents we examined the properties of the mixed component gels. The 1:1 molar mixtures of (*S,S*)-**1** with each of the enantiomers of bis(leucinol) oxalamide (*S,S*-**2** and *R,R*-**2**) and also with its racemate (*rac*-**2**) were prepared and their gelation capacity was tested against various aromatic solvents. Among the three mixtures, the homochiral one [(*S,S*)-**1** + (*S,S*)-**2**] is capable of immobilizing 5-7 times larger volumes of some aromatic solvents than the single components or the heterochiral mixture. Thus, mixing of constitutionally and stereo-chemically closely related gelators may result in dramatically increased gelation efficiency (synergism). Interactions between bilayers formed by the single components lead to diastereoisomerism at the supramolecular level, and the diastereoisomeric bilayer interactions are transcribed into gel fiber morphology resulting in different properties of gels.

**POZVANA PREDAVANJA**  
**INVITED LECTURES**

## SADRŽAJ / CONTENTS

<i>Fabio Benedetti</i> Stereoselective Approaches to Dipeptide Isosteres and HIV-PR Inhibitors . . . . .	13
<i>Tomislav Cvitaš</i> Novi pristup stehiometrijskom računu . . . . . A New Approach To Stoichiometric Calculations	14
<i>Mourad Elhabiri, Anne-Marie Albrecht-Gary</i> Magic Self-assembly Processes of Supramolecular Edifices? . . . . .	15
<i>Jiří Matoušek</i> Chemical Disarmament: Current Problems in Implementing the Chemical Weapons Convention . . . . .	17
<i>Nils Metzler-Nolte</i> Labelling of Bioactive Peptides with Organometallic Compounds: Solid Phase Synthesis and Applications . . . . .	18
<i>Žarko Olujić</i> Augmenting/replacing Distillation by Membranes: Developments and Prospects . . . . .	19
<i>Vladimir Rapić</i> Nomenklatura organske kemije – dvadeset godina <i>Plave knjige</i> . . . . . Nomenclature of Organic Chemistry – Twenty Years of <i>Blue Book</i>	20

## STEREOSELECTIVE APPROACHES TO DIPEPTIDE ISOSTERES AND HIV-PR INHIBITORS

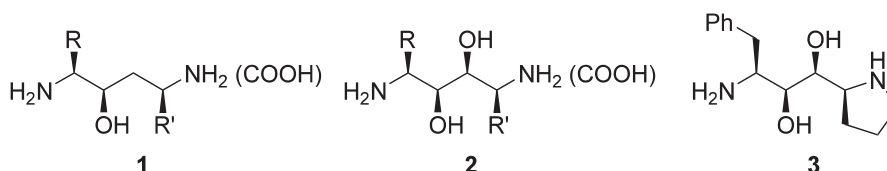
**Fabio Benedetti**

Department of Chemical Sciences, University of Trieste,  
via Giorgieri 1, 34127 Trieste, Italy

Insertion of a non-hydrolyzable dipeptide isostere into a peptide or peptide-like sequence is a common strategy for the synthesis of peptidomimetic inhibitors of proteolytic enzymes [1]. In this lecture synthetic approaches to dipeptide isosteres containing multiple stereocentres developed in the author's laboratory will be reviewed. These include:

- 1,4 hydrocyanation of  $\alpha'$ -amino  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones [2]
- 1,4 hydroazidation of  $\alpha'$ -amino  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones [3]
- Ring opening of amino acid derived epoxyalcohols [4]
- Reductive ring opening of amino epoxyalcohols [5]

Applications of these methodologies to the synthesis of peptidomimetic inhibitors of aspartyl proteases will be presented, with particular reference to inhibitors of the human immunodeficiency virus protease (HIV-PR). The design and synthesis of nM HIV-PR inhibitors based on hydroxyethylene (1) and dihydroxyethylene (2) dipeptide isosteres will be described; recent results on the synthesis, biological activity and structural characterization of potent HIV-PR inhibitors containing a novel dihydroxyethylene isostere mimicking the Phe-Pro dipeptide (3) will also be presented.



- [1] J. Gante, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** (1994) 1699.  
 [2] F. Benedetti, F. Berti, G. Garau, I. Martinuzzi, S. Norbedo, *Eur. J. Org. Chem.* (2003) 1973-1982.  
 [3] I. Adamo, F. Benedetti, unpublished work.  
 [4] A. Tossi, I. Bonin, N. Antcheva, S. Norbedo, F. Benedetti, S. Miertus, A. C. Nair, T. Maliar, F. Dal Bello, G. Palù, D. Romeo, *Eur. J. Biochem.* **267** (2000) 1715-1722.  
 [5] F. Benedetti, F. Berti, S. Norbedo, *J. Org. Chem.* **67** (2002) 8635-8643.

## NOVI PRISTUP STEHIOMETRIJSKOM RAČUNU A NEW APPROACH TO STOICHIOMETRIC CALCULATIONS

**Tomislav Cvitaš**

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

Stehiometrijski računi se u nas temelje na pisanju omjera množina jedinki koje sudjeluju u kemijskoj reakciji [1, 2]. Pritom se zanemaruje činjenica da taj omjer ne odgovara stvarnom stanju tijekom kemijske reakcije i pitanje je da li u stvarnosti ikad vrijedi. Novi se pristup temelji na izvodu iz dosega ili napretka kemijske reakcije, veličine koja se može smatrati veličinom stanja napredovanja kemijske reakcije [3]. Predložena je izvorna definicija dosega,  $\zeta$ , kao kvocijent broja kemijskih pretvorbi i Avogadrove konstante,  $L$ , tj. kao množina kemijskih pretvorbi,  $n_r$ , iskazanih kemijskom jednadžbom [4],  $\zeta = n_r = N_r/L$ , i definicija stehiometrijskog broja (ili koeficijenta) kao promjena broja jedinki po jednoj pretvorbi  $v_B = \Delta N_B/\Delta N_r$  ili, što je istovjetno, promjena množine jedinki s dosegom,  $v_B = \Delta n_B/\Delta \zeta$ . Svjetska literatura upravo tom jednadžbom definira doseg, dok stehiometrijski broj, iako navođen u popisima veličina, nikad nije definiran jednadžbom. Još postoje izrazite teškoće među kemičarima da se množine događaja, kao što su jedinične pretvorbe iskazane kemijskim jednadžbama, mogu iskazati molovima. Iz definicije dosega i stehiometrijskog broja slijede odnosi među promjenama veličina koje mogu biti od interesa tijekom kemijske reakcije (promjene množina, promjene mase, promjene volumena, promjene entalpije, itd). Takav pristup kao glavnu prednost daje mogućnost logične izgradnje metode za studij složenijih problema koji se susreću u termodinamici [3, 5], kemijskoj kinetici [6] i elektrokemiji. Od nastavnika će zahtjevati manje prilagodbe pri promjeni navika, a učenicima i studentima bi trebao biti jednostavniji, jer je strogo dosljedan i pojmovno čišći s jednoznačnom simbolikom koja odgovara stvarnom stanju tijekom kemijske reakcije.

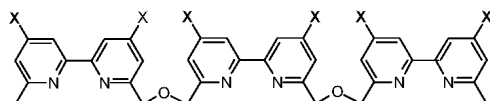
- [1] N. Kallay, T. Cvitaš, *Novi pristup računanju u kemiji*, 2. izd., Školska knjiga, Zagreb, 1982.
- [2] M. Sikirica, *Stehiometrija*, 19. izd., Školska knjiga, Zagreb, 2001.
- [3] D. Kondepudi, I. Prigogine, *Modern thermodynamics*, Wiley, New York, 1998.
- [4] T. Cvitaš, N. Kallay, *Kem. Ind.* **31** (1982) 591-594.
- [5] T. Cvitaš, N. Kallay, *Chem. Brit.* **14** (1978) 290, 292.
- [6] T. Cvitaš, *J. Chem. Educ.* **76** (1999) 1574-1577.

## MAGIC SELF-ASSEMBLY PROCESSES OF SUPRAMOLECULAR EDIFICES?

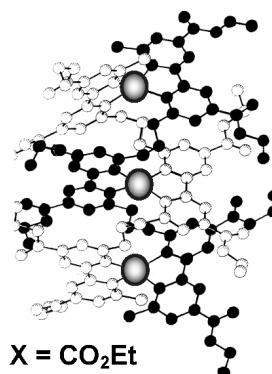
**Mourad Elhabiri, Anne-Marie Albrecht-Gary**

Laboratoire de Physico-Chimie Bioinorganique, ECPM, UMR 7509 CNRS,  
Université Louis Pasteur, Strasbourg, France

My presentation is focused on the “so called” spontaneous self-assembling processes of novel supramolecular edifices which are based on metals. The self-assembly mechanisms of polynuclear metallic helicates in solution have been studied using a combination of analytical methods (ESMS,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, spectrophotometry) and kinetic techniques (stopped-flow). [1-3] A tricuprous double-stranded helicate, which is spontaneously formed, was examined. Its self-assembly is driven by thermodynamics via highly distorted intermediates. [1]



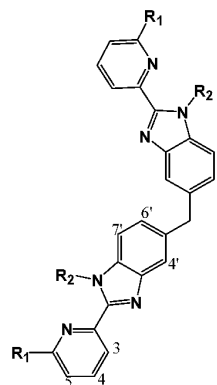
$\text{X} = \text{CONEt}_2$  ;  $\text{X} = \text{CO}_2\text{Et}$



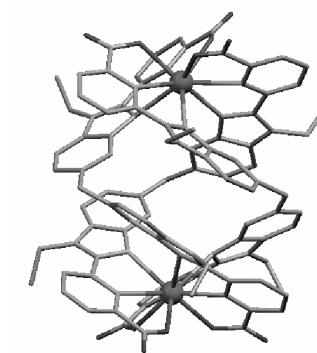
$\text{X} = \text{CO}_2\text{Et}$

Moreover, polylanthanide supramolecular edifices could strongly contribute to the development of novel and effective luminescent sensors for biological and medical applications. We examined in detail the self-assembly process of a di-europium(III) triple-stranded helicate with ligand **L**. We fully characterised  $\text{Eu}_2\text{L}_3$  and detected  $\text{Eu}_2\text{L}_2$  and  $\text{EuL}_2$  at equilibrium in water. Kinetic investigations showed that self-assembly proceeds through either  $\text{EuL}_2$  or  $\text{Eu}_2\text{L}$  intermediates and leads to a preorganised  $\text{Eu}_2\text{L}_2$  complex by either a “braiding” or a “keystone” mechanism. The fast wrapping of the third strand to  $\text{Eu}_2\text{L}_2$ , leads to the targeted triple-stranded helicate  $\text{Eu}_2\text{L}_3$ . The overall process is mainly governed by electrostatic interactions. To the best of our knowledge, due to the fine-tuning of the coordination properties of **L**, we present one of the most efficient and cooperative cation/ligand systems for the self-organisation of a dinuclear triple-stranded structure in water.

Po P3



Ligand L R<sub>1</sub> = COO<sup>-</sup>; R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>



- [1] N. Fatin-Rouge, S. Blanc, A. Pfeil, A. Rigault, A.M. Albrecht-Gary, J. M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **84** (2001) 1694.
- [2] N. Fatin-Rouge, S. Blanc, E. Leize, A. Van Dorsselaer, P. Baret, J. L. Pierre, A. M. Albrecht-Gary, *Inorg. Chem.* **39** (2000) 5771.
- [3] J. Hamacek, S. Blanc, M. Elhabiri, E. Leize, A. Van Dorsselaer, C. Piguet, A. M. Albrecht-Gary, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 1541.



## CHEMICAL DISARMAMENT: CURRENT PROBLEMS IN IMPLEMENTING THE CHEMICAL WEAPONS CONVENTION

**Jiří Matoušek**

Masaryk University, Faculty of Science, Research Centre for Environmental  
Chemistry and Ecotoxicology, Kamenice 126/3, CZ-625 00 Brno, Czech Republic

The Chemical Weapons Convention (CWC) is briefly characterised stressing its main pillars, i.e. verified destruction of CW stockpiles and destruction/conversion of CW production facilities (CWPFs), verified non production of CWs by the chemical industries, assistance and protection, and international cooperation. The CWC's leading principle (protecting it against the scientific and technological development), i.e. the so called *General Purpose Criterion* is thoroughly elucidated showing *inter alia* its relation to the CWC's unique verification system. Status of implementation (November 2004) shows the main data obligatory declared by already 167 States Parties (SP), among them 5 possessors of CW stockpiles. From the declared 71.37 thousand agent-tons, 10.05 thousand agent-tons have been already destroyed, from the declared ca 8.67 M items of munitions (containers), 2.14 M items have been destroyed. From the 64 CWPFs (operational after 1946), declared by 12 SPs, 47 have been certified as destroyed/converted. The Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons (OPCW) is briefly presented. Main results of the 1st Review Conference are analysed based on the principal adopted documents, i.e. Political Declaration (23 paras) and the Review Document (134 paras). Principal problem of the CWC is its universality. At present, 16 signatory states have not yet ratified and 11 states not even signed, while a couple of CW-possessors is presumed among the non-SPs. To other priorities belong national implementation measures (national control authorities and respective legislation), international cooperation and assistance, verification regime for the chemical industry, optimising the verification system and functioning of the OPCW. Special emphasis is laid on the threats and benefits of scientific and technological development on the CWC. In this respect, the inconsistency of the CWC, i.e. the special position of the Riot-Control Agents exempting them *ipso facto* from the CWC's definition of "toxic chemicals" is mentioned, opening the way for possible circumvention of the CWC in development and possible misuse of the so called "non lethal" agents. Also other threats of scientific and technological development are mentioned, among them the accelerated pace of development at the edge of chemistry and biology (such as genomics and proteomics), opening new potential for synthesis of tailored structures of biologically active chemicals and also new synthetic approaches in organic chemistry (combinatorial chemistry, computer-design synthesis). The other actual problem is given by a profoundly changing face of chemical industry from the classical forms to process automation, micro-reactors, multipurpose batch facilities, allowing rapid switching from one product to another, utilisation of bio-mediated processes etc. Important findings of the OPCW Scientific Advisory Board related to the impact of the scientific and technological development are discussed.

## LABELLING OF BIOACTIVE PEPTIDES WITH ORGANOMETALLIC COMPOUNDS: SOLID PHASE SYNTHESIS AND APPLICATIONS

Nils Metzler-Nolte

Institut für Pharmazie und Molekulare Biotechnologie, Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 364, 69120 Heidelberg

My group is using the unique spectroscopic and chemical properties of organometallic complexes for the detection and modification of bioactive peptides and DNA analogues. As an alternative to common techniques like optical and fluorescence spectroscopy we concentrate on IR spectroscopy (*Carbonyl Metallo Immuno Assay, CMA*) and electrochemical detection. For both methods, metal complexes should be ideally suited. However, the experimental challenge is to identify air- and waterstable organometallic compounds with the desired properties, and to devise methods for the mild, biocompatible synthesis of bioconjugates with these metal complexes [1].

This contribution presents new methods for the labelling of biomolecules with organometallic compounds introduced by my group as well as the chemical and physiological characterization of the conjugates. We show how solid phase synthesis methods may be adapted to include organometallic compounds. Metal complexes used in our work include ferrocene and cobaltocenium derivatives [3]. In addition, we have synthesized new Mo carbonyl complexes of the type (His)Mo(allyl)(CO)<sub>2</sub> and (bpa)Mo(CO)<sub>3</sub> (His: *N,N,O*-Histidinato; bpa: Bis(picoly)amine), which possess very favourable properties for solid phase peptide synthesis and detection of the conjugates [2]. These metal derivatives have been used for the labelling of the neuropeptide Leu5-Enkephalin and the cellular signaling sequence NLS [2, 4]. The conjugates were comprehensively characterized by all common spectroscopic means. Molecular modelling in combination with CD and NMR spectroscopy was used to elucidate the structure of the Metal-Enkephalin derivatives. Finally, the physiological properties of the metal-peptide conjugates were investigated, including studies of cellular uptake and localization [4].

- [1] N. Metzler-Nolte, *Angew. Chem.* **113** (2001) 1072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 1040.
- [2] D. R. van Staveren, N. Metzler-Nolte, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (2002) 1406.
- [3] L. Barišić, M. Dropučić, V. Rapić, H. Pritzkow, S. I. Kirin, N. Metzler-Nolte, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (2004) 2004.
- [4] F. Noor, A. Wüstholtz, R. Kinscherf, N. Metzler-Nolte, *Angew. Chem.* (2004) in press.

## AUGMENTING/REPLACING DISTILLATION BY MEMBRANES: DEVELOPMENTS AND PROSPECTS

Po P6

**Žarko Olujić**

Laboratory for Process Equipment, Delft University of Technology,  
Leeghwaterstraat 44, NL-2628 CA Delft, The Netherlands

Presently, there is a strong global incentive for more sustainable process technology developments, which created a strong push for establishing devoted research efforts oriented toward proper evaluation of the opportunities offering potential for energy saving and environmental benefits. In this respect, distillation, the most widely used among separation processes, which uses huge amounts of energy (heat) as the separating agent in a thermodynamically rather inefficient way is the key target.

Although the distillation is considered to be the most mature among separation technologies, there is still potential for its improvement, and this is a line of permanent development in our laboratory. However, the focus of this presentation is on alternatives to conventional columns, i.e. on the opportunities to augment distillation, by combining it with reaction and/or membranes into so called hybrid processes that provide synergistic improvements as well as on some efforts oriented toward replacement of distillation. Namely, a more radical, long term approach foresees (a desire expressed in some documents on the future of the relation between energy and separation processes) in development of replacements for distillation in the industrially important field of bulk chemicals separations. One of possibilities is the implementation of vapour/liquid contactors based on non selective hollow fibers, which provide large specific areas. This intriguing but still highly controversial subject is also addressed in this presentation.

In essence, this presentation will deal with various aspects of process intensification potential as associated with membrane type vapour/liquid contactors, where separating agents could be combined in a synergetic fashion to improve overall separation capability. Certainly, this means dealing with complex relationships between governing mass transfer resistances, effective contacting area, geometry imposed fluid dynamics of phases and the related pressure drop. The latter one plays often a prohibitive role regarding the ultimate potential for improving the mass transfer efficiency and/or capacity of contacting devices. The predictive models developed at our laboratory enable rigorous simulation of all situations mentioned and industrially interesting separations (ethanol from water and methanol from methyl-*tert*-butyl ether, and other) are used here as base cases.

Regarding the chance for success, it should be realized that process industries are still reluctant to consider seriously implementation of any technology improvement if the energy saving is not accompanied by a capital saving.

**NOMENKLATURA ORGANSKE KEMIJE  
DVADESET GODINA *PLAVE KNJIGE***

**NOMENCLATURE OF ORGANIC CHEMISTRY  
TWENTY YEARS OF *BLUE BOOK***

**Vladimir Rapić**

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

Godine 1979. objavljeno je integralno izdanje definitivnih IUPAC-ovih internacionalnih pravila organskih spojeva [1] koje je uskoro potom prevedeno na hrvatski [2]. Na taj su način kratke i nedorečene preporuke, poznate kao *Ženevska pravila* (1982.), kao i njihove nadopune i izmjene donesene 1930. na *Kongresu u Liègeu* (hrvatski prijevod 1954. [3]), zamijenjene vrlo složenim i sveobuhvatnim tekstom koji opseže oko 520 stranica. U IUPAC-ovim preporukama naslovnice za svaku granu kemije imaju određenu boju, koja je za organsku kemiju plava, pa se rečena pravila skraćeno nazivaju *Plavom knjigom*. Ona je podijeljena na sedam sekcija: *A. Ugljikovodici*, *B. Osnovni heterociklički sustavi*, *C. Karakteristične skupine koje sadrže ugljik, vodik, kisik, dušik, halogen, sumpor i(li) selenij*, *D. Organski spojevi koji sadrže elemente koji nisu isključivo ugljik, vodik, kisik, dušik, halogen, sumpor i(li) selenij*, *E. Stereokemija*, *F. Opća načela za imenovanje prirodnih i srodnih spojeva*, *H. Izotopno modificirani spojevi*). Od navedenih su sekcija u najširoj uporabi prve tri (*A*, *B* i *C*) pa će se ovaj prikaz uglavnom odnositi na taj dio objavljen na hrvatskom 1985. [2].

Valja se prisjetiti da je u to vrijeme za imenovanje anorganskih soli vrijedila imenična nomenklatura (npr.: natrij-klorid), pa je sličan sustav primijenjen i na organske soli (piridinij-acetat). Odjeljivi su prefiksi tada fonetski transkribirani (npr. *orto-*, *sek-*), no već 1987., u *Sekciji za nomenklaturu i terminologiju organske kemije HKD i HDKI*, dogovoreno je da se prijeđe na izvorne oblike što je osim "internacionalizacije" značilo i usuglašavanje s hrvatskom tradicijom (npr.: *ortho-*, *sec-*, *tert-*). Imajući u vidu opsežnost, složenost, a gdje kada i zamršenost pravila organsko-kemijske nomenklature 1991. i 1995. objavljena su dva pojednostavnjena "studentska" izdanja, u koje je osim pravila iz sekcija *A*, *B*, i *C* uvrštena i stereokemijska nomenklatura [4]. Nakon uvođenja anorganske pridjevske nomenklature soli (1995.), taj se tradicionalni način primjenjuje i u organskoj kemiji (npr.: piridinijev propionat).

Zbog enormnog povećanja, kako broja, tako i tipova organskih spojeva IUPAC 1993. objavljuje naslov [5]. U tom se priručniku tumače glavna načela i pravila osnovne organsko-kemijske nomenklature iz *Plave knjige*, ali i daju neke inovacije. Te se novosti najvećim dijelom odnose na veći stupanj usustavljenja kemijskih imena i to prvenstveno: (a) stavljanjem lokanata *neposredno ispred* sufiksâ koji označuju karakteristične skupine ili nezasićene veze, (b)  *dodatnim opcijama imenovanja* ugljikovodičnih i drugih supstituenata i (c) *znatnim izmjenama odn. proširenjem* nekih pravila. Dakle, kao osnovni (i mnogo opsežniji) dokument još uvijek dobrim dijelom vrijedi *Plava knjiga*, a *Vodič* (preveden na hrvatski 2002. [6]) nadopunjuje je i interpretira. Valja naglasiti da su izmijenjene sekcije *E* i

*F Plave knjige*, osim u sklopu *Vodiča*, tiskane i kao posebni dokumenti koji su isto tako prevedeni na naš jezik [7, 8]. Naprijed spomenuto studentsko izdanje [4], usklađeno je 2004. s načelima iz *Vodiča* uz dodatak poglavlja o ugljikohidratima (prema [9]).

U ovom će predavanju biti objašnjene promjene koje su se (vezane uz navedene naslove) događale u hrvatskoj nomenklaturi organske kemije u dva decenija postojanja *Plave knjige*. Osim toga bit će navedeni primjeri kemijskih imenâ najraširenijih organskih spojeva (supstituenata) prema pravilima iz *Plave knjige* kao i prema izmjenama opisanima u *Vodiču*. Na kraju, bit će riječi o negativnim posljedicama, koje nepridržavanje (nepoznavanje, zanemarivanje) nomenklature može izazvati u nastavi i legislativi.

- [1] International Union of Pure and Applied Chemistry, Organic Chemistry Division, Commission on Nomenclature of Organic Chemistry, izdanje iz 1979. *Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B, C, D, F i H* (ured.: J. Rigaudy i S. P. Klesney), Pergamon, Oxford, 1979.
- [2] IUPAC/ *Nomenklatura organskih spojeva, sekcije A, B i C* (ured. prijevoda: D. Škare i V. Rapić; prijevod: M. Laćan, V. Rapić, D. Škare, M. Šuprina, J. Vorkapić-Furač, M. Vukićević), SKTH/ Kemija u industriji, Zagreb, 1985; *sekcije D, E, F i H* (prijevod: M. Šuprina, S. Kovač, M. Laćan), SKTH/ Kemija u industriji, Zagreb, 1988.
- [3] *Nomenklatura organskih spojeva* (prijevod i komentar: E. Cerkovnikov i E. Guštak), HKD – posebna izdanja, svezak 1, Zagreb, 1954.
- [4] V. Rapić, *Nomenklatura organskih spojeva*, Zagreb, Školska knjiga, 1991. i 1995.; III. izmijenjeno i obnovljeno izdanje 2004.
- [5] *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds* (pripremili: R. Panico, W. H. Powell, J.-C. Richer), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1993.
- [6] *Vodič kroz IUPAC-ovu nomenklaturu organskih spojeva*, preporuke HKD i HDKI 2001. (urednik prijevoda: V. Rapić; prijevod: I. Bregovec, Š. Horvat, K. Majerski, V. Rapić), Školska knjiga, Zagreb, 2002.
- [7] *IUPAC Osnovno stereokemijsko nazivlje* (prijevod: M. Žinić) HDKI/ Kemija u industriji, Zagreb, 2001.
- [8] *Prirodni produkti i srodni spojevi (revidirana sekcija F)*, preporuke HDKI i HKD 2003. (prijevod: I. Bregovec) HDKI/ Kemija u industriji, Zagreb, 2004.
- [9] *Nomenklatura ugljikohidrata i glikolipida*, preporuke HDKI i HKD 2001. (prijevod: Š. Horvat i J. Horvat) sveučilišni priručnik, HDKI/ Kemija u industriji, Zagreb, 2001.



**PREDAVANJA  
NAGRAĐENIKA**

**LAUREATES  
LECTURES**

## SADRŽAJ / CONTENTS

Nagrada "Vladimir Prelog" za organsku kemiju za 2004. godinu  
"Vladimir Prelog" Award for Organic Chemistry in 2004

*Nikola Basarić*

Pirolski spojevi u pobuđenom stanju, korisni sintetski elementi  
i analitički reagensi . . . . . 25  
Pyrrole Compounds in the Excited State, Useful Synthetic Tools  
and Analytical Reagents

Državna nagrada za znanost – Godišnja nagrada znanstvenim  
novacima za 2003. godinu

National Science Award – Annual Award for Junior Researchers in 2003

*Borislav Kovačević*

Teorijski dizajn neutralnih organskih superbaza u plinskoj fazi i acetonitrilu . . . . . 26  
Computational Design of Neutral Organic Superbases in the Gas Phase  
and Acetonitrile

Nagrada Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa  
Mladim kemijskim inženjerima za 2004. godinu

*Croatian Society of Chemical Engineers Award for Young Chemical  
Engineers in 2004*

*Helena Otmačić*

Utjecaj derivata imidazola na koroziju bakra . . . . . 27  
Influence of Imidazole Compounds on Copper Corrosion



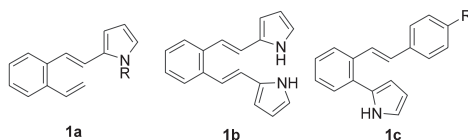
**PIROLSKI SPOJEVI U POBUĐENOM ŠTANJU, KORISNI  
SINTETSKI ELEMENTI I ANALITIČKI REAGENSI**  
**PYRROLE COMPOUNDS IN THE EXCITED STATE,  
USEFUL SYNTHETIC TOOLS AND ANALYTICAL  
REAGENTS**

P N1

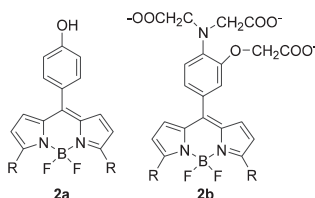
**Nikola Basarić**

Laboratorij za sintetsku organsku kemiju, Institut Ruđer Bošković,  
Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Pyrrole compounds in the excited state can undergo various chemical or physical processes. Chemical transformations are very often triggered by excited-state electron transfer. Example of excited state electron transfer initiated processes are photochemical transformations of *o*-divinylbenzene pyrrole derivatives. Photochemical reactions carried out on those substituents (**1a-1c**) are useful in creating synthetic synthons that could be further transformed to interesting biologically active compounds [1-6].



On the other hand, non-chemical deactivation of the excited state in the form of light could have an interesting application in sensing biologically important analytes. BODIPY® compounds are highly fluorescent and can find an important application in sensing intracellular ions, such as H<sup>+</sup> (**2a**) [7] or Ca<sup>2+</sup> (**2b**).



- [1] N. Basarić, S. Tomšić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Tetrahedron* **56** (2000) 1587-1593.  
 [2] N. Basarić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Tetrahedron Lett.* **42** (2001) 3641-3643.  
 [3] N. Basarić, Ž. Marinić, A. Višnjevac, B. Kojić-Prodić, A. G. Griesbeck, M. Šindler-Kulyk, *Photochem. and Photobiol. Sciences* **1** (2002) 1017-1023.  
 [4] N. Basarić, D. Iveković, B. Zimmermann, Ž. Marinić, K. Kowski, P. Rademacher, M. Šindler-Kulyk, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **154** (2003) 123-130.  
 [5] N. Basarić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Tetrahedron Lett.* **44** (2003) 7337-7340.  
 [6] N. Basarić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *J. Org. Chem.* **68** (2003) 7524-7527.  
 [7] M. Baruah, W. Qin, N. Basarić, W. M. De Borggraeve, N. Boens, *J. Org. Chem.* **70** (2005) in press.

**TEORIJSKI DIZAJN NEUTRALNIH ORGANSKIH  
SUPERBAZA U PLINSKOJ FAZI I ACETONITRILU**  
**COMPUTATIONAL DESIGN OF NEUTRAL ORGANIC  
SUPERBASES IN THE GAS PHASE AND  
ACETONITRILE**

**Borislav Kovačević**

Quantum Organic Chemistry Group, Ruđer Bošković Institute, P.O.B. 180,  
Zagreb, Croatia

Strong organic bases are receiving increasing attention from both practical (reagents in the organic synthesis, catalysts in the industry) and theoretical points of view.

A systematic study of a large number of highly potent organic superbases has been carried out by using modern methods of computational chemistry. It has led to a building-up principle, which enabled an intuitively appealing and efficient design of neutral organic compounds exhibiting strong basicity *in vacuo* [1]. This will be described in some detail. Finally, it will be shown that the examined compounds possess very high pKa values in moderately polar solvents like e. g. acetonitrile [2-5]. Finally, a ladder of new organic superbases will be presented.

[1] Z. B. Maksić, B. Kovačević, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 7324.

[2] B. Kovačević, Z. B. Maksić, R. Vianello, M. Primorac, *New J. Chem.* **26** (2002) 1329.

[3] B. Kovačević, Z. B. Maksić, *Org. Lett.* **3** (2001) 1523.

[4] B. Kovačević, Z. B. Maksić, *Chem. Eur. J.* **8** (2002) 1694.

[5] B. Kovačević, Z. Glasovac, Z. B. Maksić, *J. Phys. Org. Chem.* **15** (2002) 765.

**UTJECAJ DERIVATA IMIDAZOLA  
NA KOROZIJU BAKRA**  
**INFLUENCE OF IMIDAZOLE COMPOUNDS  
ON COPPER CORROSION**

P N3

**Helena Otmačić**

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

Inhibitori korozije su tvari koje dodane u malim količinama u agresivan medij u znatnoj mjeri smanjuju brzinu korozije metala. Iako su inhibitori korozije djelotvorni već u malim koncentracijama, njihova široka primjena u industrijskim procesima nameće potrebu zamjene toksičnih inhibitora ekološki prihvatljivijim inhibitorima korozije metala. U tu svrhu, u ovome su radu ispitani različiti netoksični derivati imidazola kao potencijalni inhibitori korozije bakra u morskoj vodi. Molekula imidazola sadrži dva atoma dušika kao i  $\pi$ -elektrone aromatske molekule koji omogućuju njenu dobru adsorpciju na različite metale, a time i djelotvornu inhibiciju korozijskog procesa.

Istraživanje inhibitorskog djelovanja homolognog niza derivata imidazola na koroziju bakra provedena su elektrokemijskim metodama potenciodinamičke polarizacije (metoda Tafelove ekstrapolacije i metoda polarizacijskog otpora), cikličkom voltametrijom, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom te elektrokemijskom kvarc kristalnom nanovagom.

Dobiveni rezultati ukazuju na znatan utjecaj strukture molekule inhibitora na njegovu inhibitorску djelotvornost. U ispitivanom nizu spojeva ona raste s porastom molekulske mase spoja. Do znatnog povećanja djelotvornosti u odnosu na osnovnu molekulu imidazola, dolazi kod spojeva sa supstituiranim fenilnim prstenom.

Utvrđeno je da u nizu ispitivanih spojeva, vrlo slične strukture, postoje ne samo razlike u stupnju inhibitorске djelotvornosti, nego i u samom mehanizmu zaštitnog djelovanja. Zbog toga su dodatna ispitivanja provedena SEM i AFM mjerenjima. Ovim mjernim tehnikama praćeno je djelovanje pojedinog inhibitora na proces korozije bakra kroz 24 sata.

Utvrđeno je da neki od ispitivanih spojeva djeluju kao adsorpcijski inhibitori, odnosno da štite metal od korozije stvaranjem tankog filma adsorbiranog inhibitora koji blokira aktivnu površinu metala. Kod ovih inhibitora, nakon kratkog početnog perioda u kojem se spoj adsorbira na površinu metala i znatno usporava korozijski proces, brzina korozije i struktura nastalog inhibitorskog filma ne mijenjaju se s vremenom. Drugi pak inhibitori na površini bakra formiraju 3D zaštitni sloj složene strukture. U ovom slučaju stvaranje zaštitnog sloja je vremenski ovisno te se pomoću primijenjenih mjernih tehnika može pratiti promjena njegove strukture i povećanje zaštitnog djelovanja s vremenom.

Rezultati ovih istraživanja ukazuju na mogućnost primjene ispitivanih derivata imidazola u zaštiti bakra od korozije, kao zamjena za toksične industrijske inhibitore korozije.



# SEKCIJE SESSIONS



A

ANORGANSKA KEMIJA  
I KEMIJA ČVRSTOG STANJA  
INORGANIC AND SOLID  
STATE CHEMISTRY





# A

## Usmena priopćenja Oral Presentations



**ISTRAŽIVANJE ELEKTRIČNIH SVOJSTAVA  
Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> STAKALA IMPEDANCIJSKOM  
SPEKTROSKOPIJOM**

**STUDY ON ELECTRICAL PROPERTIES OF  
Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> GLASSES INVESTIGATED BY  
IMPEDANCE SPECTROSCOPY**

Usm A1

**Vesna Ličina<sup>1</sup>, Andrea Moguš-Milanković<sup>1</sup>, Ana Šantić<sup>1</sup>,  
Delbert E. Day<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Institut "Ruđer Bošković", Zavod za fiziku materijala,  
Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup> University of Missouri-Rolla, Graduate Center for Materials Research,  
Rolla MO 65409-1170, USA

Električna su svojstva bizmutovih željezovih fosfatnih stakala istraživana impedancijskom spektroskopijom.

Fosfatna stakla množinskih sastava: 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·60P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·38,8Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·58,2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 10Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·30Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·60P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 20Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·20Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·60P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> istraživana su mjerenjem admitancije u frekvencijskom području od 0,01 Hz do 4 MHz i temperaturnom području od 303 do 473 K.

Električna provodnost bizmutovih željezovih fosfatnih stakala ovisi o množinskom udjelu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, koncentraciji Fe(II) iona i udaljenosti između dva Fe atoma. Povećanjem Fe(II) koncentracije od 17 % do 35 % kod stakala koja sadrže do 10 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> električna dc provodnost raste. S druge strane, pad dc provodnosti za staklo koje sadrži 20 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pripisuje se smanjenju količine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> od 30 do 20 mol%, što upućuje da dc provodnost u ovim staklima ovisi o količini Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a neovisna je o količini Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Elektronska vodljivost ovih stakala posljedica je prijelaza elektrona s Fe(II) na Fe(III) ione i stvaranja polarona. Povećanje električne vodljivosti unutar serije stakala prati smanjenje aktivacijske energije što je posljedica stvaranja veće koncentracije polarona.

Relaksacijska vremena i odgovarajuće energije aktivacije, također, ovise o koncentraciji nastalih polarona. Stakla s većom koncentracijom Fe(II) iona pokazuju kraća relaksacijska vremena, te manju energiju aktivacije.

Izračunate vrijednosti energije aktivacije za dc provodnost,  $E_{dc}$ , i energije aktivacije,  $E_Z$ , identične su i upućuju da se radi o istom relaksacijskom procesu.

Istraživana bizmutova željezna fosfatna stakla pokazuju elektronsku provodnost.

**IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA  
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> STAKALA  
IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF  
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> GLASSES**

**Ana Šantić<sup>1</sup>, Andrea Moguš-Milanković<sup>1</sup>, Delbert E. Day<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institut "Ruđer Bošković", Zavod za fiziku materijala,  
Bijenička cesta 54, Zagreb

<sup>2</sup>University of Missouri-Rolla, Graduate Center for Materials Research,  
Rolla, MO 65409, USA

Željezna su fosfatna stakla elektronski vodiči. Elektronska se vodljivost u ovim staklima opisuje mehanizmom malog polarona (eng. *small polaron hopping*), a posljedica je prijelaza elektrona s Fe(II) na Fe(III) ione. Elektronska vodljivost ovisi o udjelu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, odnosu Fe(II)/Fe<sub>uk</sub> i udaljenosti između željeznih iona, R<sub>Fe-Fe</sub>.

U ovom je radu istraživana utjecaj dodatka Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na strukturalna i električna svojstva PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> stakala. Pripravljena je serija stakala množinskog sastava xCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(28,3-x)PbO·28,7Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·43,0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (0 ≤ x ≤ 10). Električna su svojstva stakala istraživana impedancijskom spektroskopijom u frekvencijskom od 0,01 Hz do 4 MHz i temperaturnom području od 303 do 473 K. Impedancijski su spektri analizirani modeliranjem ekvivalentnih krugova korištenjem kompleksne nelinearne metode najmanjih kvadrata (CNLLS *fitting procedure*). Strukturne promjene u staklima nastale dodatkom Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> istraživane su Ramanskom spektroskopijom.

Ramanski spektri stakala pokazuju da povećanjem množinskog udjela Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> od 0 do 4 mol%, dolazi do depolimerizacije pirofosfatne strukture te porasta broja ortofosfatnih jedinica i nepremoštenih kisikovih atoma. Stakla koja sadrže > 4 mol % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pokazuju djelomičnu kristalizaciju što je potvrđeno XRD analizom.

Rezultati impedancijske spektroskopije prate opažene strukturne promjene. Impedancijski spektri stakala s < 4 mol % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ukazuju na mehanizam vodljivosti koji odgovara prijelazu elektrona s Fe(II) na Fe(III) ione. Električna je provodnost ovih stakala približno konstantna što je u skladu s konstantnim udjelom Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u ovim staklima. S druge strane, kod djelomično kristaliziranih uzoraka > 4 mol % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, električna svojstva snažno ovise o mikrostrukтури. Impedancijski spektri pokazuju dva doprinosa električnoj vodljivosti; vodljivost kristalnih zrnaca i staklene matrice. Modeliranjem ekvivalentnih krugova uspješno su odijeljeni navedeni doprinosi.

**SINTEZA, STRUKTURA I SVOJSTVA KOMPLEKSA  
VANADIJA(V) S TIOSEMIKARBAZONIMA**  
**SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF  
VANADIUM(V) COMPLEXES WITH  
THIOSEMICARBAZONES**

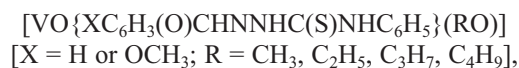
Usm A3

**Marina Cindrić, Mirta Rubčić**

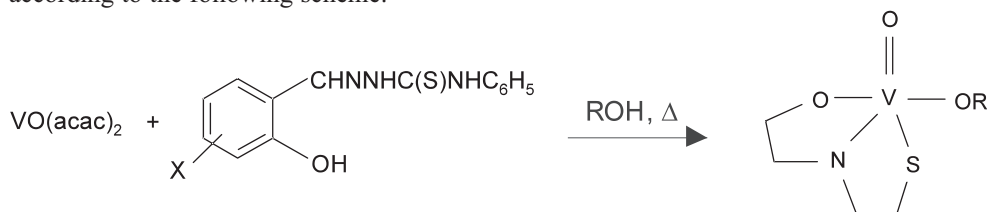
Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Chemistry Department,  
Faculty of Science, University of Zagreb, Zvonimirova 8, Zagreb

Transition-metal complexes of thiosemicarbazones are of great interest because of their chemical and pharmacological properties [1].

In a continuation of our studies on the chelating behaviour of thiosemicarbazones (such as ONS ligands) on molybdenum [2] and vanadium, we have prepared several new vanadium(V) complexes of the general formula:



according to the following scheme:



The complexes have been characterized by chemical and thermogravimetric analysis, X-ray powder diffraction, IR and in some cases, single crystal X-ray diffraction method.

The complexes of vanadium(V) are in a tetragonal-pyramidal environment coordinated by oxo- oxygen of vanadyl moiety in the apical position, RO and tridentate thiosemicarbazone ligand in the plane.

[1] K. H. Thompson, J. H. McNeill, C. Orvig, *Chem. Rev.* **99** (1999) 2561.

[2] M. Cindrić, V. Vrdoljak, N. Strukan, B. Kamenar, *Polyhedron*, in press.



A

Posteri  
Posters





**SINTEZA I BIOLOŠKA AKTIVNOST KOMPLEKSA  
PLATINE(II) S DIETIL-ESTEROM  
KINOLIL-8-ILMETILFOSFONSKE KISELINE**  
**SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF  
PLATINUM(II) COMPLEXES OF DIETHYL ESTER OF  
QUINOLYL-8-YLMETHYLPHOSPHONIC ACID**

Post A1

**Ljerka Tušek-Božić<sup>1</sup>, Fabiana Frausin<sup>2</sup>, Erik De Clercq<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Ruđer Bošković Institute, Division of Physical Chemistry,  
Bijenička 54, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup> Dipartimento di Scienze Biomediche, Università degli Studi di Trieste,  
Via L. Giorgieri 7, Trieste, Italy

<sup>3</sup> Rega Institute for Medical Research, Katholieke Universiteit Leuven,  
Minderbroedersstraat 10, Leuven, Belgium

In connection with our interest in the complexes of aminophosphonate derivatives of potential biological and pharmacological importance [1, 2] we report the synthesis, characterization and biological evaluation of platinum(II) complexes of diethyl ester of quinolyl-8-ylmethylphosphonic acid (8-dqmp).

The square planar dihalide complexes *trans*-Pt(8 dqmp)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> with N bonded ligand through the quinoline nitrogen were obtained by reaction of 8-dqmp with PtX<sub>4</sub><sup>2-</sup> (X=Cl, Br) in the neutral medium. The quinolinium salt complexes [8 Hdqmp]<sub>2</sub>[PtX<sub>4</sub>] · 2H<sub>2</sub>O were isolated under HX acidic conditions which were by heating in methanol converted into the corresponding dimeric hexabromodiplatinum complexes [8 Hdqmp]<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>X<sub>6</sub>].

The new complexes were characterized on the basis of elemental and thermogravimetric analyses, conductometric measurements and spectroscopic studies. As a preliminary assessment of their biological activity, complexes were evaluated for their *in vitro* antitumor activity in some animal and human tumor cell lines as well as for *in vitro* antiviral activity in a broad spectrum of the DNA and RNA viruses. It was shown that complexes demonstrated distinct antitumor activity, but showed no or only marginal antiviral activity in the examined assay systems.

[1] Lj. Tušek-Božić, A. Furlani, V. Scarcia, E. De Clercq, J. Balzarini, *J. Inorg. Biochem.* **72** (1998) 201-210.

[2] Lj. Tušek-Božić, F. Frausin, V. Scarcia, A. Furlani, *J. Inorg. Biochem.* **95** (2003) 259-269.

## KINETIČKA ANALIZA SINTEZE $\text{LiAlSiO}_4$ IZ ZEOLITA |Li|-LTA KORISTENJEM SINKROTRONSKOG ZRAČENJA

Post A2

### KINETIC ANALYSIS OF $\text{LiAlSiO}_4$ FORMATION FROM Li-EXCHANGED ZEOLITE A BY TIME-RESOLVED SYNCHROTRON POWDER DIFFRACTION

Cleo Kosanović<sup>1</sup>, Poul Norby<sup>2</sup>, Boris Subotić<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut «R. Bošković» Bijenička c. 54, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup> Department of Chemistry, University of Oslo, P.O.BOX 1033, Blindern, Oslo, Norway

Thermal transformation of |Li|-LTA was followed by *in situ*, time-resolved synchrotron X-ray powder diffraction [1]. The powder diffraction experiment was carried out in non-isothermal mode, using transmission geometry with capillary sample and an imaging plate detector. The |Li|-LTA was heated linearly, from 30 °C to 1000 °C, using different heating rates (0.0417 °/s, 0.1667 °/s and 0.333 °/s). A great amount of the |Li|-LTA was transformed into an amorphous aluminosilicate phase at about 820 °C. At about 790 °C, a new crystalline phase of  $\beta$ -eucryptite was started to crystallize from the amorphous phase. Kinetics of non-isothermal amorphization of |Li|-LTA and crystallization of  $\beta$ -eucryptite are analyzed by the changes of the rate constants during heating. Apparent activation energies of the amorphization of |Li|-LTA and crystallization of  $\beta$ -eucryptite are determined and kinetic equations for the mentioned processes are derived [2].

The kinetic orders,  $n = 3/2$  for the amorphization of |Li|-LTA and  $n = 1/2$  for crystallization of  $\beta$ -eucryptite indicate that in accordance with the Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami-Evans (KJMAE) [3-6] model of solid-state transformation processes the non-isothermal amorphization of |Li|-LTA takes place by a thermally-induced formation of short-range ordered aluminosilicate subunits and their diffusion-limited agglomeration into X-ray amorphous agglomerates, and non-isothermal crystallization of  $\beta$ -eucryptite takes place by homogenous nucleation of  $\beta$ -eucryptite and diffusion-limited, one-dimensional growth of nuclei (crystals).

[1] P. Norby, *Materials Science Forum Vols. 228-231* (1996) 147-152.

[2] C. Kosanović, B. Subotić, A. Ristić, L. Sekovanić, *Croat. Chem. Acta* **77** (2004) 553-560.

[3] A. N. Kolmogorov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Mater.* **3** (1937) 355.

[4] W. A. Johnson, R. F. Mehl, *Trans. AIME.* **135** (1939) 416.

[5] M. Avrami, *J. Phys. Chem.* **7** (1939) 1103; **8** (1940) 212; **9** (1941) 177.

[6] U. R. Evans, *Trans. Faraday Soc.* **41** (1945) 365.

**SPOJEVI S  $\mu\text{-}\eta^4$ -OKSALATNIM SKUPINAMA IZMEĐU  
HOMO- I HETEROMETALNIH CENTARA**

**COMPOUNDS WITH  $\mu\text{-}\eta^4$ -OXALATE GROUPS  
BETWEEN HOMO- AND HETEROMETALLIC CENTRES**

Post A3

**Marijana Šestan<sup>1</sup>, Berislav Perić<sup>1</sup>, Pavica Planinić<sup>1</sup>, Nevenka  
Brničević<sup>1</sup>, Dubravka Matković-Čalogović<sup>2</sup>, Krešo Zadro<sup>3</sup>**

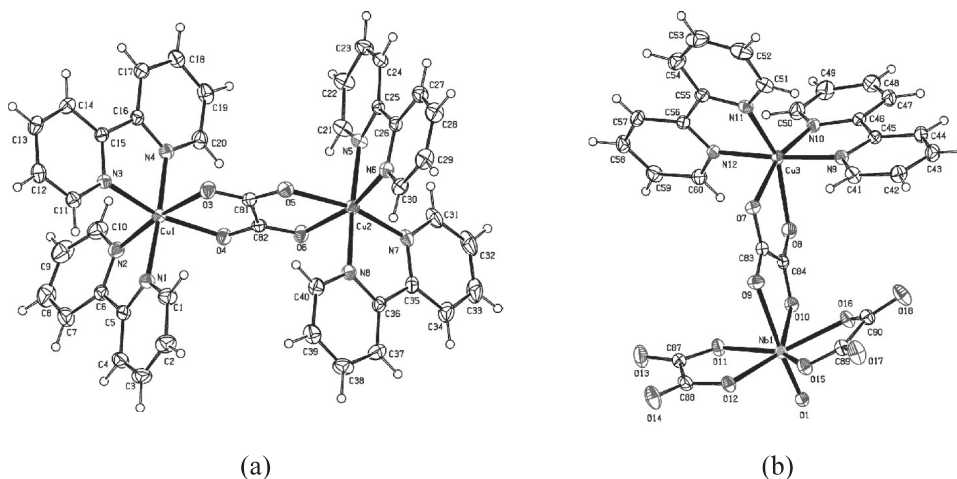
<sup>1</sup> Institut "Ruđer Bošković", Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup> Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet  
Sveučilišta u Zagrebu, Ul. kralja Zvonimira 8, Zagreb, Hrvatska

<sup>3</sup> Fizički zavod, Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Bijenička 32, Zagreb

Mogućnost elektronskog međudjelovanja homo- ili heteroatoma prijelaznih metala preko premošćujuće oksalatne skupine u posljednje se vrijeme intenzivno istražuje s ciljem dobivanja novih sustava koji bi imali svojstva molekularnih magneta.

U tu svrhu priređeni su složeni heteronuklearni spojevi sastava  $[\text{M}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)][\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{M}(\text{bpy})_2]_2 \cdot 0,5\text{bpy} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$  **1**,  $\text{Zn}^{2+}$  **2**; bpy = 2,2'-bipiridin,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ). Ovi su kompleksi izostrukturalni i kristaliziraju u triklinskom sustavu prostorne grupe (**1**:  $a = 15,974$  (1) Å,  $b = 16,241$  (1) Å,  $c = 21,436$  (2) Å;  $\alpha = 70,23$  (1)°,  $\beta = 82,17$  (1)°,  $\gamma = 85,22$  (1)°;  $V = 5180,5$  (7) Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ; **2**:  $a = 15,9060$  (9) Å,  $b = 16,0804$  (9) Å,  $c = 21,589$  (1);  $\alpha = 69,504$  (5)°,  $\beta = 82,598$  (5)°,  $\gamma = 86,012$  (5)°;  $V = 5127,5$  (5) Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ), a sastoje se od homodinuklearnog kationa  $[\text{M}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]^{2+}$  i dva heterodinuklearna aniona  $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{M}(\text{bpy})_2]^-$  (slika 1). Razmatraju se strukturalna, spektroskopska i magnetska svojstva novih spojeva.



Molekulske strukture homodinuklearnog kationa  $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]^{2+}$  (a)  
i heterodinuklearnog aniona  $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{bpy})_2]^-$  (b).

**TERMIČKO PONAŠANJE AMORFNIH PREKURSORA  
U SUSTAVU  $ZrO_2$ - $GaO_{1.5}$**

Post A4

**THERMAL BEHAVIOR OF THE AMORPHOUS  
PRECURSORS IN THE  $ZrO_2$ - $GaO_{1.5}$  SYSTEM**

**Goran Štefanić<sup>1</sup>, Svetozar Musić<sup>1</sup>, Rudolf Trojko<sup>1</sup>, Tomislav Biljan<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Zavod za kemiju materijala, Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Zavod za analitičku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilišta u Zagrebu, Strossmayerov trg 14, Zagreb, Hrvatska

The amorphous precursors of the  $ZrO_2$ - $GaO_{1.5}$  system at the  $ZrO_2$ -rich side of the concentration range were prepared by the co-precipitation from aqueous solutions of the corresponding salts. Thermal behaviour of the amorphous precursors was monitored using differential thermal analysis, X-ray powder diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The crystallization temperature of the amorphous precursors increased with an increase in the  $GaO_{1.5}$  content, from 435 °C (0 mol % of  $GaO_{1.5}$ ) to 720 °C (50 mol % of  $GaO_{1.5}$ ). The results of phase analysis indicated an extended capability for the incorporation of  $Ga^{3+}$  ions in the metastable  $ZrO_2$ -type solid solution obtained after crystallization of amorphous co-gels. However, solubility significantly decreased with further temperature treatment. The results of XRD and Raman spectroscopy showed that the incorporation of  $Ga^{3+}$  ions partially stabilized only tetragonal polymorph of  $ZrO_2$ . Precise determination of lattice parameters, performed using whole-powder-pattern decomposition method, showed that the unit-cell volume of *t*- $ZrO_2$  type solid solutions decreases linearly with the increase of  $Ga^{3+}$  content. The obtained results were compared with the results obtained for some other trivalent undersized dopant cations ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , and  $Fe^{3+}$ ).

**NOVI POSTUPAK IZMJENE PREMOŠĆUJUĆIH  
HALOGENIDNIH LIGANADA U HEKSANUKLEARNIM  
KLUSTERIMA NIOBIJA I TANTALA****A NEW PROCEDURE OF BRIDGING-HALIDE  
LIGANDS EXCHANGE IN THE NIOBIUM AND  
TANTALUM HEXANUCLEAR CLUSTERS**

Post A5

**Pavica Planinić, Marija Vojnović, Berislav Perić, Nevenka Brničević**

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Heksanuklearni halogenidni klusteri niobija i tantala poznati su u obliku  $[M_6(\mu-X)_{12}X_6]^{4+}$  ( $M = Nb, Ta; X = Br, Cl$ ), gdje dvanaest halogenih atoma ( $\mu-X$ ) premošćuje atome metala smještene u vrhovima oktaedra, dok je preostalih šest halogenih atoma ( $X$ ) koordinirano u krajnjim oktaedarskim koordinacijskim položajima klusterske jedinice. Ovi se spojevi priređuju redukcijom odgovarajućih pentahalogenida metalnim prahom uz prisutnost halogenida alkalijskih metala, pri temperaturama iznad  $700\text{ }^\circ\text{C}$  [1]. Pogodnim odabirom stehiometrijskog odnosa reakcijskih komponenata moguća je djelomična ili potpuna izmjena liganada  $\mu-X$  drugim halogenim elementom. Do sada su ovakvim postupkom priređeni spojevi s jedinkama  $[M_6(\mu-X^a)_9(\mu-X^b)_3X^{a(b)}_6]^{4+}$ ,  $[M_6(\mu-X^a)_8(\mu-X^b)_4X^{a(b)}_6]^{4+}$  i  $[M_6(\mu-X^a)_6(\mu-X^b)_6X^{a(b)}_6]^{4+}$  ( $X^a = Br, X^b = Cl$ ). Klusteri sastava  $(PyH)_2[M_6(\mu-Br)_6(\mu-Cl)_6Br_6]$  ( $M = Nb, Ta$ ) ranije su bili priređeni egzotermnom izmjenom liganada pri  $200\text{ }^\circ\text{C}$  u spojevima  $(PyH)_2[M_6(\mu-Br)_{12}Cl_6]$  [2].

Istražuju se električna, strukturna i magnetska svojstva novih sustava u različitim oksidacijskim stanjima klusterskih jedinica  $[M_6(\mu-X^a)_{9,8,6}(\mu-X^b)_{3,4,6}]^{n+}$  ( $n = 2, 3, 4$ ).

[1] F. W. Koknat, J. A. Parsons, A. Vongvusharintra, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 1699-1702.

[2] B. Spreckelmeyer, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **386** (1971) 27-37.

**IONSKO-POLARONSKA VODLJIVOST U  
Na<sub>2</sub>O-PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> STAKALIMA  
MIXED ION-POLARON CONDUCTIVITY IN  
Na<sub>2</sub>O-PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> GLASSES**

**Andrea Moguš-Milanković<sup>1</sup>, Ana Šantić<sup>1</sup>, Delbert E. Day<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institut "Ruđer Bošković", Zavod za fiziku materijala,  
Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>University of Missouri-Rolla, Graduate Center for Materials Research,  
Rolla, MO 65409, USA

The electrical and dielectric properties of the  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \cdot [28.3\text{PbO} \cdot 28.7\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 43.0\text{P}_2\text{O}_5]$ , ( $0 \leq x \leq 30$ ), glasses were measured by impedance spectroscopy in the frequency range from 0.01 Hz to 3 MHz and the temperature range from 303 to 473 K. The conductivity for glasses containing  $\leq 15$  mol % Na<sub>2</sub>O is predominantly electronic and is controlled by electron hopping between Fe(II) and Fe(III) ions. In these glasses the sodium ions have such a low mobility, caused by ion-polaron interaction, that they make no detectable contribution to the total conductivity.

For Na<sub>2</sub>O contents  $> 15$  mol %, the conductivity increases significantly due to an increase in the sodium ion mobility. The increasing concentration of sodium ions increases the degree of disorder in the glass network, with an increase in the number of non-bridging oxygen atoms. This in turns enhances the pathways suitable for migration of the sodium ions responsible for an increase in the ionic conductivity.

The structural changes in these glasses have been investigated by Raman and IR spectroscopy. The Raman spectra show that with increasing Na<sub>2</sub>O content there is corresponding reduction in number of the Q<sup>1</sup> phosphate units and an increase in non-bridging oxygen atoms as more Q<sup>0</sup> phosphate units are formed in the glass network. The decrease in glass temperature,  $T_g$  and glass density,  $D$ , is due to the lower degree of cross-bonding between the sodium and non-bridging oxygens in Q<sup>0</sup> phosphate units resulting in a weakening of the glass network.

**UTJECAJ »UČINKA PAMĆENJA« GELOVA  
NA KINETIKU KRISTALIZACIJE ZEOLITA**  
**INFLUENCE OF »MEMORY EFFECT« OF GELS  
ON ZEOLITES CRYSTALLIZATION KINETICS**

Post A7

**Tatjana Antičić Jelić, Boris Subotić**

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

Kritični procesi (nukleacija, rast kristala) kristalizacije zeolita iz amorfni alumosilikatnih prekursora su međusobno povezani na izravan i/ili neizravan način. Tijek procesa kristalizacije i svojstva produkata kristalizacije na složen način ovise o navedenim kritičnim procesima i njihovim međusobnim zavisnostima. Pretpostavljeno je da je osjetljivost tijekom procesa kristalizacije i svojstva produkata kristalizacije na uvjete pripreme amorfni alumosilikatni prekursora uzrokovana izravnim utjecajem kemijskih, fizičkih i strukturnih svojstava prekursora (određenih uvjetima njihove pripreme) na kritične procese (otapanje prekursora, nukleacija i rast kristala) kristalizacije zeolita.

Rezultati istraživanja su pokazali da kemijska i strukturna svojstva prekursora, ovisna o načinu njihove pripreme, izravno utječu na tijekove procesa kristalizacije i na svojstva produkata kristalizacije. Na taj način je pokazana veza između svojstava alumosilikatni prekursora i kritični procesa koji se na molekularnoj razini odvijaju tijekom procesa kristalizacije.

Raspodjela veličina kristala zeolita u produktu kristalizacije iz hidrogela ili gela ne ovisi o postupku s gelom prije njegove hidrotermalne obrade niti o uvjetima hidrotermalne obrade, već isključivo o broju i raspodjeli potencijalnih nukleusa (čestica kvazi-kristalne faze) u matrici gela, koji su određeni uvjetima i načinom njegove pripreme.

Sposobnost prekursora da određuje raspodjelu veličina kristala u krajnjem produktu kristalizacije (zeolitu), nazvana "učinak pamćenja" prekursora, dokazana je simulacijama [1] procesa kristalizacije zeolita u različitim uvjetima i eksperimentalno je potvrđena [2].

[1] B. Subotić, T. Antičić, *Croat. Chem. Acta* **71** (1998) 929-948.

[2] T. Antičić Jelić, S. Bosnar, J. Bronić, B. Subotić, M. Škreblin, *Micropor. Mesopor. Mater.* **64** (2003) 21-32.

**STUDIJ MULTIKOMPONENTNOG BOROSILIKATNOG  
STAKLA TERMICKI STIMULIRANOM  
DEPOLARIZACIJOM**

Post A8

**THE USE OF WINDOWING POLARIZATION  
FOR THE STUDY OF MULTI-COMPONENT GLASS****Mira Ristić, Mladen Topić, Svetozar Musić**Department of Materials Chemistry, Rudjer Bošković Institute,  
P. O. B. 180, Zagreb, Croatia

Over the past several decades many laboratories focused on the preparation and characterization of various oxide glasses which can be used for the immobilization of highly radioactive liquid wastes (HRLW). Among them alkali borosilicate (BS) glasses showed a strong advantage as a host matrix for HRLW. For practical reasons various characterizations (chemical, mechanical etc.) were performed with simulated nuclear waste glasses. However, their structural properties were less investigated. Their structure is very complex because they can contain more than 50 elements dissolved in the glass matrix. The structure of some alkali BS systems was investigated by Musić *et al.* using different instrumental techniques such as Mössbauer effect, Raman spectroscopy, X-ray diffraction analysis and IR. The alkali BS matrices were mainly amorphous but the addition of various oxides created the crystalline phases. Special attention was paid to the admixture of iron, as the HRLW may contain a significant amount of iron, which influences the physical and structural properties of BS. In the present work an attempt was made to investigate the possibility of applying thermally stimulated depolarization current (TSDC) techniques to the analyses of multi-component glass with different relaxation mechanisms. Therefore multi-component borosilicate glass containing the addition of Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, MgO, BaO or in some cases Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, was investigated by integral and by partial TSDC measurements. Except for usual partial peaks, which follow the applied poling window  $\Delta T_p$ , some additional peaks appeared independently of  $\Delta T_p$ . By the consideration of temperature of the partial peaks maxima, *vs.* the temperature of poling it was possible to map and separate different and overlapping events. Generally, in the range from 170 to 320 K several processes were observed. P<sub>0</sub> with maximum at  $198 \pm 2$  K caused by the space charge, P<sub>1</sub> at  $228 \pm 3$  K and P<sub>2</sub> at  $263 \pm 4$  K caused by dipolar relaxations. The windowing technique shows a higher temperature process P<sub>3</sub> at about 285 – 330 K attributed to the Wagner-Maxwell effects. Special attention was paid to the appearance of a number of single-relaxation time processes in the range of P<sub>2</sub> caused by the interaction between the divalent ions and the vacancies. Glass with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed a decrease in distribution width in P<sub>1</sub> and P<sub>2</sub> ranges, which corresponds to an increase in homogeneity of the system. The addition of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> also increased the magnitude of the depolarized current. The additional heat treatment of glass increased the number of the single-relaxation time processes.



**JEDNOSTAVNA PRIPRAVA DVOSTRUKO  
ORTHO-PALADIRANIH AZOBENZENA PRIKLADNIH  
ZA IZGRADNJU ORGANOMETALNIH POLIMERA  
I METALOMEZOGENA**

Post A9

**A SIMPLE ROUTE TO THE DOUBLY  
ORTHO-PALLADATED AZOBENZENES: BUILDING  
BLOCKS FOR ORGANOMETALLIC POLYMERS  
AND METALLOMESOGENS**

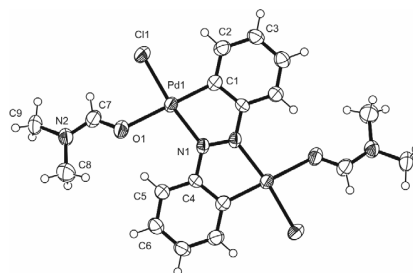
**Manda Ćurić<sup>1</sup>, Aleksandar Višnjevac<sup>2</sup>, Darko Babić<sup>1</sup>,  
Krešimir Molčanov<sup>1</sup>, Janez Plavec<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>NMR center, National Institute of Chemistry Hajdrihova 19, Ljubljana, Slovenia

Reaction of azobenzene with excess of  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  in DMF at room temperature gives a dark red solid  $\{\text{PdCl}(\text{DMF})\}_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4)$ , (**1**), in 70% yield. Under the same experimental conditions with 4-amino-azobenzene, a brown red solid  $\{\text{PdCl}(\text{DMF})\}_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_3\text{NH}_2)$  (**2**) was obtained in 90% yield. Recrystallization of **1** and **2** in DMSO produces new complexes  $\{\text{PdCl}(\text{DMSO})\}_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4)$  (**3**), and  $\{\text{PdCl}(\text{DMSO})\}_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_3\text{NH}_2)$  (**4**), respectively, in which DMF is replaced by DMSO. All complexes are characterized by elemental analysis,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR studies. Complexes **1** and **4** are also characterized by X-ray analysis.

The results of chemical analysis are consistent with formulation of these complexes as doubly cyclopalladated compounds.  $^1\text{H}$  NMR spectra show four (with **1** and **3**) and seven (with **2** and **4**) different aromatic protons, confirming loss of two hydrogens in the doubly cyclopalladation reactions of azobenzenes. The proposed structures of doubly cyclopalladated complexes were additionally supported by their  $^{13}\text{C}$  NMR spectra.  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  NMR spectra indicate presence of solvent molecules in each complex.



The X-ray structures of **1** and **4** show doubly cyclopalladated azobenzenes with each Pd centered in a square-planar environment. Although Pd(II) generally shows a preference for nitrogen and sulfur donors and relatively small affinity for oxygen, in the present compounds DMF and DMSO molecules are coordinated through oxygen atoms. This finding was rationalized by the quantum-chemical calculations.

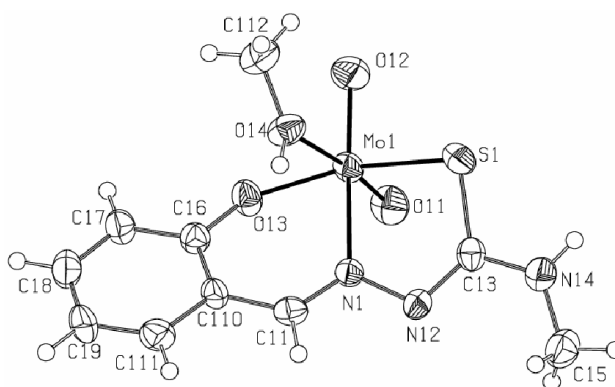
**KOMPLEKSI MOLIBDENA(VI) S  
ONS-TIOSEMIKARBAZONSKIM LIGANDIMA  
COMPLEXES OF MOLYBDENUM(VI) WITH ONS  
THIOSEMICARBAZONE LIGANDS**

**Višnja Vrdoljak<sup>1</sup>, Marina Cindrić<sup>1</sup>, Dalibor Milić<sup>1</sup>,  
Dubravka Matković-Čalogović<sup>1</sup>, Predrag Novak<sup>2</sup>, Boris Kamenar<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Chemistry Department, Faculty of  
Science, University of Zagreb, Ulica kralja Zvonimira 8, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Laboratory of Analytical Chemistry, Chemistry Department,  
Faculty of Science, University of Zagreb, Strossmayerov trg 14, Zagreb, Croatia

The discovery of the antibacterial, antiviral, and antitumor activities of the transition metal complexes with thiosemicarbazone ligands has stimulated our study of syntheses, characterization and biological relevance of such molybdenum(VI) complexes [1, 2]. New dioxomolybdenum(VI) complexes were obtained by the reaction of  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  with 4-methylthiosemicarbazone ligands derived from salicylaldehyde ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) or 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ). In all complexes the ligands are coordinated to molybdenum as tridentate ONS-donors through phenolic-oxygen, imine-nitrogen and thiol-sulphur. The octahedral coordination of each Mo atom is completed by two terminal oxo groups (that are *cis* to each other) and one neutral donor molecule (D = methanol, water or the neighbouring complex molecule). All compounds were characterized by means of chemical analysis, IR spectroscopy, TG measurements, some of them by X-ray crystallography, and by one and two-dimensional NMR method.



[1] V. Vrdoljak, M. Cindrić, D. Matković-Čalogović, B. Prugovečki, P. Novak, B. Kamenar, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in press.

[2] M. Cindrić, V. Vrdoljak, N. Strukan, B. Kamenar, *Polyhedron*, in press.

**KOMPLEKSNI ŠPOJEVI MOLIBDENA(VI)  
S MAKROCIKLIČKIM IMINO-LIGANDIMA**  
**MOLYBDENUM(VI) COMPLEXES WITH  
MACROCYCLIC IMINE LIGANDS**

Post A11

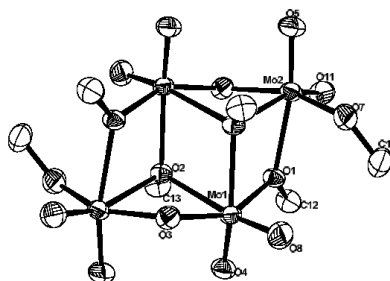
**Marina Cindrić<sup>1</sup>, Krunoslav Užarević<sup>1</sup>,  
Tanja Kajfež Novak<sup>1</sup>, Predrag Novak<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Chemistry Department, Faculty of Science, University of Zagreb, Zvonimirova 8, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Laboratory of Analytical Chemistry, Chemistry Department, Faculty of Science, University of Zagreb, Strossmayerov trg 14, Zagreb, Croatia

Imine compounds prepared by the reaction of 3-acetyl-6-methyl-2*H*-pyran-2,4(3*H*)-dione (DHA) with various amines are potentially polidentate ligands. DHA is used as antimicrobial and antifungal agent in pharmaceuticals and cosmetics [1]. It is commercially available compound obtained by the autocondensation of ethyl acetoacetate.

As part of our research on molybdenum complexes with biologically important organic compounds [2], we have prepared several new molybdenum(VI) complexes with these imine ligands. The complexes have been characterized by chemical and thermogravimetric (TG) analysis, X-ray powder diffraction, IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR studies and, in some cases, single crystal X-ray diffraction method.



$[\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)_6]^{2-}$  anion in  $[\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)_6]$  complex

[1] E. Mikami, T. Goto, T. Ohno, H. Matsumoto, M. Nishida, *J. Pharm. Biomed. Analysis* **28** (2002) 261-267.

[2] M. Cindrić, V. Vrdoljak, T. Kajfež, P. Novak, A. Brbot-Šaranović, N. Strukan, B. Kamenar, *Inorg. Chim. Acta* **328** (2002) 23-32.

## KARAKTERIZACIJA PRODUKATA REAKCIJA ŽIVINO(II) KLOORIDA S ODABRANIM PIRIDIN-DIKARBOKSILNIM KISELINAMA

### CHARACTERIZATION OF THE REACTION PRODUCTS OF MERCURY(II) CHLORIDE WITH SELECTED PYRIDINE DICARBOXYLIC ACIDS

Željka Soldin<sup>1</sup>, Zora Popović<sup>1</sup>, Gordana Pavlović<sup>2</sup>,  
Dubravka Matković-Čalogović<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Zavod za opću i anorgansku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Kemijski odsjek, Ul. kralja Zvonimira 8, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup> Tekstilno-tehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska

Živini(II) ioni djeluju na mnoga biološki aktivna mjesta koordinacijom na deprotonirane tiole, imidazole, disulfide, tioetere, amino ili karboksilne skupine [1]. U okviru naših istraživanja ispitane su koordinacijske preferencije žive(II) prema halogenidnim ionima u kompeticiji s drugim ligandima, posebice dušikovim i/ili kisikovim. U tu svrhu su priređeni kompleksi živinog(II) klorida s piridin-2,3-dikarboksilnom kiselinom (kinolinska, quinH<sub>2</sub>), piridin-2,4-dikarboksilnom kiselinom (lutidinska, lutH<sub>2</sub>), piridin-2,5-dikarboksilnom kiselinom (izokinkomeronska, isocinH<sub>2</sub>) i piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom (dipikolinska, dipicH<sub>2</sub>). Ispitani su različiti reakcijski uvjeti: različiti stehiometrijski omjeri reaktanata, pH otopine, različita otapala i temperatura. Iz reakcija živinog(II) klorida s quinH<sub>2</sub>, lutH<sub>2</sub> i dipicH<sub>2</sub> kiselinama dobiveni su sljedeći spojevi: [HgCl(quinH)(H<sub>2</sub>O)] [2], [HgCl(lutH)(lutH<sub>2</sub>)·2H<sub>2</sub>O] [2] i [HgCl(dipicH)(H<sub>2</sub>O)]·3H<sub>2</sub>O [3].

Reakcijom živinog(II) klorida i isocinH<sub>2</sub> u smjesi etanola i dimetilformamida nastaje [HgCl<sub>2</sub>(isocinH)]. Kristalna i molekulska struktura spoja je određena difrakcijskim metodama. Spoj kristalizira u triklinskom sustavu, u prostornoj grupi *P*  $\bar{1}$  s parametrima jedinične ćelije: *a* = 8,705(2) Å, *b* = 9,122(2) Å, *c* = 9,835(2) Å,  $\alpha$  = 85,01(2)°,  $\beta$  = 69,09(2)°,  $\gamma$  = 65,54(2)°, *V* = 662,4(3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 1 (dimer). Živa ostvaruje karakterističnu digonsku koordinaciju s duljinama veza Hg-N od 2,15(3) Å i Hg-Cl1 od 2,30(1) Å i valencijskim kutem Cl1-Hg1-N1 od 179,67(2)°. Efektivnu 2+3 koordinaciju žive čine dva klorova atoma od kojih je jedan terminalno vezan (Hg-Cl2 2,62(3) Å), a drugi je premošćujući (Hg-Cl2' 2,87(4) Å) te jedan kisikov atom iz karboksilne skupine (Hg-O1 2,46(2) Å).

- [1] J. G. Wright, M. J. Natan, F. M. MacDonell, T. V. O'Halloran, *Prog. Inorg. Chem.*, **38** (1990) 323-412.
- [2] J. Popović, D. Matković-Čalogović, G. Pavlović, Ž. Soldin, Z. Popović, 11<sup>th</sup> Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting, Bohinj, Slovenia, 2002., Knjiga sažetaka, (2002) str. 35.
- [3] D. Matković-Čalogović, I. Picek, Z. Popović, Ž. Soldin, 10<sup>th</sup> Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Lovran, Croatia, 2001., Knjiga sažetaka (2001) str. 16.

**KOMPLEKSI KADMIJA I ŽIVINE(II)  
S 3- I 6-HIDROKSIPIKOLINSKOM KISELINOM**  
**THE COMPLEXES OF CADMIUM AND MERCURY(II)  
WITH 3- AND 6-HYDROXYPICOLINIC ACID**

Post A13

**Zora Popović<sup>1</sup>, Gordana Pavlović<sup>2</sup>, Boris Marko Kukovec<sup>1</sup>,  
Marijana Vinković<sup>3</sup>, Dražen Vikić-Topić<sup>3</sup>**

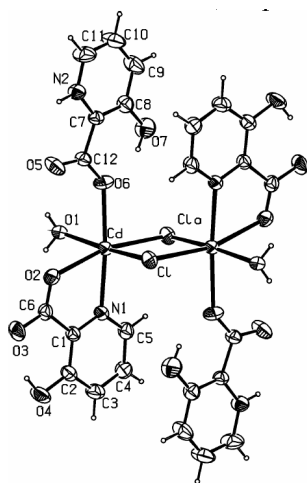
<sup>1</sup> Prirodoslovno-matematički fakultet, Zvonimirova 8, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup> Tekstilno-tehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska

<sup>3</sup> Institut Ruđer Bošković, NMR Centar, Bijenička 54, Zagreb, Hrvatska

U okviru naših širih istraživanja spojeva metala 12. skupine s organskim molekulama od biološkog interesa istraženi su uvjeti reakcija različitih cinkovih, kadmijevih i živinih(II) soli s 3-hidroksi i 6-hidroksi pikolinskom (piridin-2-karboksilnom) kiselinom (Hpic) te dobivene produkti potpuno karakterizirani.

Pokazalo se da živin(II) klorid i bromid iz analognih uvjeta reakcije s 3-hidroksi pikolinskom kiselinom daju različite polimerne spojeve kako obzirom na njihovu strukturu tako i na koordinaciju i to:  $\text{HgCl}(\text{pic-}N,O)_n$ , odnosno  $\text{HgBr}_2(\text{Hpic-}O,O)_n$  [1]. Cink, naprotiv daje mononuklearni kompleks tipa  $[\text{Zn}(\text{pic-}N,O)(\text{H}_2\text{O})_2]$  bez obzira na upotrijebljenu polaznu cinkovu sol (halogenidi, nitrat, perklorat). Kadmij, pak, daje izostrukturalne dinuklearne komplekse tipa  $\text{CdX}(\text{pic-}N,O)(\text{Hpic-}O)(\text{H}_2\text{O})_2$ ; X = Cl, Br u kojima je došlo do zamjene jednog halogenog liganda s pikolinatnim. Koordinacijska sfera kadmija je deformirana oktaedarska. Hidroksilna skupina ne sudjeluje u koordinaciji na centralni metalni ion, ali participira u unutar- i međumolekulskim vodikovim vezama.



Formula dimera:  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cd}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{14}$  (1);  
 $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cd}_2\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_{14}$  (2);  $M_r = 886,18; 975,08$ ;  
 Kristalni sustav, prostorna grupa: monoklinski,  $P 2_1/c$ ;  
 $a$  (Å) = 9,0596(10); 9,1591(6);  $b$  (Å) = 15,9048(15);  
 6,0432(9);  $c$  (Å) = 10,0898(8); 10,0257(6);  
 $(\beta^\circ) = 95,000(8); 95,360(5)$ ;  $V$  (Å<sup>3</sup>) = 1448,3(2);  
 1466,7;  $Z = 2$ .

	1 (Å)	2 (Å)
Cd-X	2,606(1)	2,742(1)
Cd-X <sup>i</sup>	2,623(2)	2,749(1)
Cd-O1	2,305(2)	2,307(4)
Cd-O2	2,344(2)	2,340(3)
Cd-O6	2,314(2)	2,324(3)
Cd-N1	2,328(2)	2,334(4)

$i = x, y, 1 z.$

[1] J. Popović, Z. Popović, D. Matković-Čalogović, M. Vinković, D. Vikić-Topić, 35<sup>th</sup> International School of Crystallography, Diversity Amidst Similarity, Erice, 2004.

**PRIPRAVA I SVOJSTVA KOMPLEKSA ODABRANIH METALA S BIOLOŠKI AKTIVNIM SPOJEVIMA**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE COMPLEXES OF SELECTED METALS WITH BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS**

**Damir Šahnić, Željka Majić, Neven Smrečki-Lolić,  
Marko Košiček, Zora Popović**

Prirodoslovno-matematički fakultet, Zvonimirova 8, Zagreb, Hrvatska

Za ovo istraživanje kao kompleksirajući agensi na odabrane ione metala upotrijebljene su sljedeće biološki aktivne tvari:

(i) 2-kinaldinska kiselina, 4-hidroksi i 4,8-dihidroksi-2-kinaldinska kiselina, poznate kao produkti metabolizma triptofana pa je od interesa s jedne strane odrediti odnos struktura-funkcija te istražiti načine koordinacije na metalne ione s druge strane [1];

(ii) pipekolinska kiselina (2-piperidin-karboksilna kiselina) povezana s metabolizmom L-lizina u mozgu te raznim poremećajima mozga [2];

(iii) 5-oksoprolin (piroglutaminska kiselina) spoj od psihofarmakološkog značaja kao i L-piroglutamati [3].

Kao polazne soli metala odabrani su  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{VO}(\text{acac})_2$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Reakcijski uvjeti su varirani obzirom na stehiometrijski omjer reaktanata, otapalo, pH reakcijskih otopina i temperaturu. Dobiveni produkti identificirani su kemijskom analizom, pomoću spektroskopskih metoda (IR, NMR), TGA/DTA metodama, magnetokemijskim mjerenjima, a kristalnim produktima određena je kristalna i molekulska struktura difraktometrijskim metodama.

[1] V. Patabhi, K. Venkatesen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1974) 1085.

[2] T. L. Feng, J. M. Tsangaris, A. R. Barron, *Monats. Chem.* (1990) 113.

[3] N. Okabe, J. Miura, A. Shimasaki, *Acta Cryst. C52* (1996) 1827; 663.

## PLANIRANJE POKUSA KRISTALIZACIJE IZ OTOPINE PLANNING THE CRYSTALLIZATION EXPERIMENTS FROM SOLUTION

Post A15

**Dominik Cinčić**

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Ul. kralja Zvonimira 8, Zagreb, Hrvatska

Pri određivanju kristalne i molekulske strukture difrakcijskim metodama (rentgenska i neutronska difrakcija) jedan od najvećih problema može biti priređivanje kvalitetnog jediničnog kristala odgovarajućih dimenzija. Zbog jednostavnosti eksperimenata najčešće se pristupa kristalizaciji iz otopine koja uključuje nekoliko metoda: evaporacija (jednog otapala ili smjese otapala), hlađenje, difuzija preko plinovite faze, difuzija preko tekuće faze (metoda nadslojavanja), metoda konvekcije, kristalizacija u gelu, kristalizacija kemijskom reakcijom [1, 2].

Kako bi se obuhvatio što veći broj različitih uvjeta kristalizacija iz otopine i time povećala uspješnost u pripremi jediničnih kristala, planiranju kristalizacijskih eksperimenata potrebno je pristupiti sistematično. Za nekoliko već navedenih metoda kristalizacije iz otopine moguće je isplanirati velik broj uvjeta za različite kristalizacijske pokuse (što u većini slučajeva ovisi o topljivosti spoja) ako se poznaje sljedeće: *semikvantitativnu* topljivost spoja u određenom broju otapala, fizičko kemijska svojstva tih otapala i njihovu sklonost međusobnom miješanju. S obzirom da je u dostupnoj literaturi broj ovakvih podataka nedovoljan napravljeni su pokusi međusobnog miješanja 70 različitih otapala u volumnom omjeru 1:1, pri 25 °C [3]. Dobiveni rezultati značajno skraćuju vrijeme potrebno za planiranje pokusa, a posebno smanjuju količinu pogrešaka.

Na temelju rezultata određivanja *semikvantitativne* topljivosti odabranog uzorka u 60 različitih otapala, te na temelju fizičko kemijskih svojstava otapala (gustoća, tlak para, polarnost) i njihove sklonosti međusobnom miješanju, za svaku od navedenih metoda kristalizacije napravljen je odabir pogodnih otapala i precipitanata. Pokusi kristalizacije metodom evaporacije (jednog otapala i smjese dvaju otapala), metodom difuzije preko plinovite faze i metodom nadslojavanja obavljani su u kontroliranim uvjetima uz konstantan protok zraka. Rezultati pokusa obrađeni su mikrofotografijom.

- [1] H. G. Brittain, *Polymorphism in Pharmaceutical Solids*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1999.
- [2] A. McPherson, *Crystallization of Biological Macromolecules*, Cold Spring Harbor, New York, 1999.
- [3] R. L. David, *Handbook of Chemistry and Physics*, 84<sup>th</sup> ed., CRC Press, Boca Raton, 2003.

## KARAKTERIZACIJA SOLI *P*-AMINOBENZOJEVE KISELINE

## CHARACTERIZATION OF *P*-AMINOBENZOIC ACID SALTS

Post A16

**Dominik Cinčić, Branko Kaitner**

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Ul. kralja Zvonimira 8, Zagreb, Hrvatska

Lijekovi su uglavnom organske molekule, a većina ih se koristi u obliku soli. U većini slučajeva to je nužno kako bi se povećala topljivost u vodi, a i pripremom različitih vrsta soli otvara se čitav spektar različitih fizičkih, kemijskih i bioloških svojstava lijeka bez velike kemijske promjene u samom sastavu molekule. Uz topljivost to su još: talište, postojanost, higroskopnost, brzina otapanja, kristalna forma, mehanička svojstva, farmakokinetički profil, toksičnost, bioraspoloživost i brzina apsorpcije [1].

*p*-Aminobenzojeva kiselina aktivna je komponenta sredstava za zaštitu od sunčevih zraka, ima antibakterijsko djelovanje, a njezina farmaceutska uporaba zabilježena je pri liječenju Peyronieue bolesti, skleroderme, morfee i dermatomiozitisa [2, 3].

Pripravljene soli *p*-aminobenzojeve kiseline su identificirane i opisane termičkom analizom (TG, DSC), FTIR i Ramanskom spektroskopijom te difrakcijom rentgenskih zraka na praškastom uzorku. Napravljena su ispitivanja kvantitativne topljivosti u vodi i higroskopnosti.

Pokazano je da se spektroskopska i termička svojstva pripremljenih soli znatno razlikuju u usporedbi s *p*-aminobenzojevom kiselinom, što je u korelaciji sa strukturom molekule (kationa) i aniona koji je u sastavu soli.

[1] P. L. Golud, *Int. J. Pharm.* **33** (1986) 210-217.

[2] R. Hasche Klunder, *Urologe (A)* **17** (1978) 224-227.

[3] C. J. Zarafonitis, L. Dabich, D. Negri *et al.*, *Clin. Exp. Rheumatol.* **6** (1998) 261-268.



**STRUKTURA I SVOJSTVA  
4-(BROMMETIL)BENZOFENONA**

**STRUCTURE AND PROPERTIES  
OF 4-(BROMOMETHYL)BENZOPHENONE**

Post A17

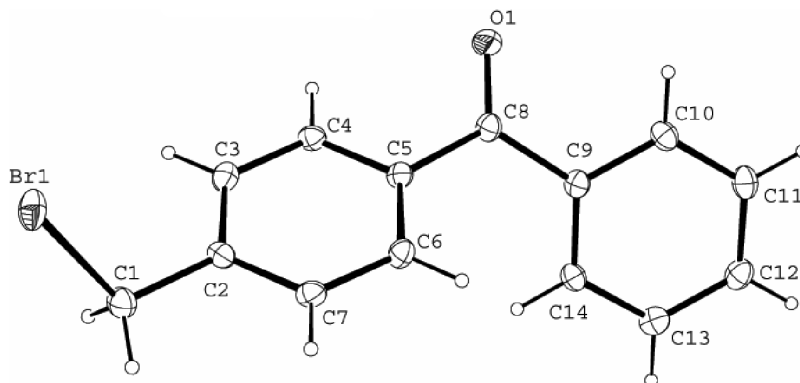
**Dominik Cinčić<sup>1</sup>, Branko Kaitner<sup>1</sup>, Marin Šoufek<sup>2</sup>,  
Vladimir Bermanec<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Ul. kralja Zvonimira 8, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Hrvatski prirodoslovni muzej, Demetrova 1, Zagreb, Hrvatska

<sup>3</sup>Mineraloško-petrografski zavod, Geološki odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac bb, Zagreb, Hrvatska

Optička i spektroskopska svojstva supstituiranih benzofenona mogu biti posljedica geometrije pakiranja molekula u kristalu i/ili kemijskog sastava [1, 2]. Monohalogeniranjem metilbenzofenona N-bromsukcinimidom sintetiziran je organski spoj iznimno velikog indeksa loma i dvoloma, 4-(brommetil)benzofenon.



Kristalna i molekulska struktura određena je difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnom kristalu. Spoj kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/n$ . Određivanjem kristalne strukture pokazana je prisutnost slabih međumolekulskih  $\text{CH}\cdots\text{O}$  interakcija [ $\text{DH}\cdots\text{A}$ , 3,447(3)] i kratkih  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  kontakata [3,689(1)], koje imaju znatan utjecaj na slaganje molekula u kristalu. Optička svojstva mjerena su refraktometrom, metodom totalne refleksije, a morfologija kristala određena je na dvokružnom goniometru po Goldschmidtu. Izmjeren je dvolom vrijednosti 0,028 s indeksima loma:  $n_x = 1,755(2)$ ,  $n_y = 1,772(2)$  i  $n_z = 1,778(2)$ . Pripravljene spoj opisan je metodama FTIR,  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopije te termičkom analizom (TG, DSC).

[1] A. Mandarino, *Canadian Mineralogist* **14** (1976) 498-502.

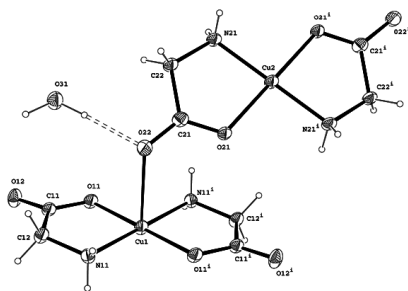
[2] M. Batley, R. Bramley, K. Robinson, *Proc. R. Soc. London Ser.* **369** (1979) 175-178.

**KRISTALNE I MOLEKULSKE STRUKTURE**  
***trans*-[Cu(Gly)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O) I *trans*-Cu(Val)<sub>2</sub> KOMPLEKSA**  
**CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF THE**  
***trans*-[Cu(Gly)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O) AND *trans*-Cu(Val)<sub>2</sub> COMPLEXES**

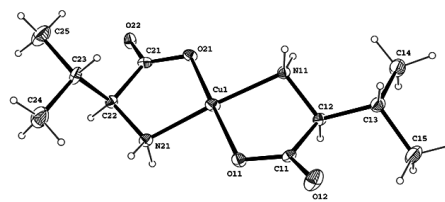
**Nenad Judaš**

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
 Sveučilište u Zagrebu, Ul. kralja Zvonimira 8, Zagreb, Hrvatska

Possibilities of the solid-state thermal isomerisation of bis(glycinato)- and bis(L-valinato)-copper(II) complexes were studied. Starting compounds, kinetically preferred *cis* isomers, were prepared by reaction of copper(II) acetate and amino acid ligands in ethanol-water media. The proceeding of the eventual phase transition during the thermal program was monitored by DSC, vibrational spectroscopy (FTIR) and X-ray powder diffraction (XRPD). The enthalpy of *cis* to *trans* solid-state phase transition for bis(glycinato)copper(II) complex was determined. Single crystals were obtained by crystallization from saturated solutions in the presence of excess solid ligand. Crystal and molecular structures of the prepared geometrical isomers were determined. The crystal structures of the compounds are dominated by N–H···O hydrogen bonds and *intermolecular* Cu···O bonds. The structure of *trans*-[Cu(Gly)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O) may be described in terms of polymeric layers of complex molecules. The interlinking of molecules in each layer can be rationalized to tetramers stabilized by *intra*- and *intermolecular* NH···O hydrogen bonds. In case of *trans*-Cu(Val)<sub>2</sub>, the structure contains polymeric chains made up of complex dimers. Thermal and spectroscopic properties of the prepared compounds were correlated with their crystal and molecular structures.



(I)



(II)

**2,3,5,6-(TETRAPIRIDIN-2-IL)PIRAZIN  
I BIS(TIOMORFOLIN)BIS-  
(1,3-DIFENILPROPAN-1,3-DIONATO)KOBALT(II)**

**2,3,5,6-(TETRAPYRIDIN-2-YL)PYRAZINE  
AND BIS(THIOMORPHOLINE)BIS-  
(1,3-DIPHENYLPROPANE-1,3-DIONATO)COBALT(II)**

Post A19

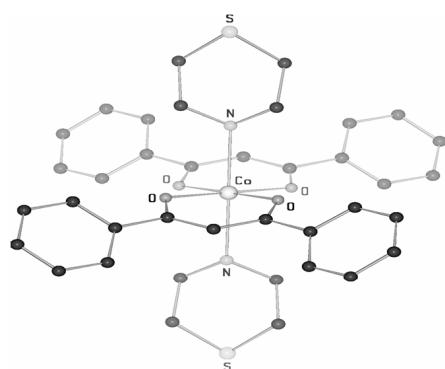
**Dejan-Krešimir Bučar, Ivan Halasz, Nenad Judaš**

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,  
Strossmayerov trg 14, Zagreb, Hrvatska

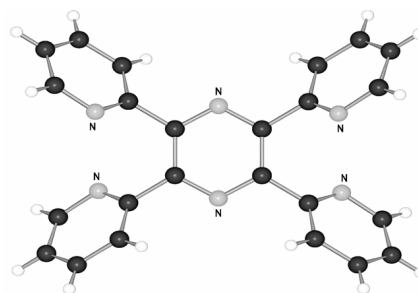
2,3,5,6-(Tetrapiridin-2-il)pirazin dobiven je tijekom kristalizacijskih pokusa s bis(3-benzilpentan-2,4-dionato)bakrovim(II) kompleksom. Otapanjem polaznog  $\beta$ -diketonalnog kompleksa u 2-(aminometil)piridinu nastaje plava otopina koja zagrijavanjem porumeni. Iz crvene otopine, tijekom nekoliko tjedana, talože zlatno žuti prizmasti kristali 2,3,5,6-(tetrapiridin-2-il)pirazina. Na temelju građe molekula produkta može se zaključiti da su nastale kondenzacijom molekula 2-(aminometil)piridina. Nije utvrđeno kristalizira li bakrov(II) ion ovu kondenzaciju.

Narančasti kristali bis(1,3-difenilpropan-1,3-dionato)bis(tiomorfolin)kobaltovog(II) kompleksa dobiveni su reakcijskom kristalizacijom iz acetona. Polazni kompleks bis(akva)bis(1,3-difenilpropan-1,3-dionato)kobalt(II) i tiomorfolin otopljeni su u acetonu u stehiometrijskom omjeru. Tijekom hlapljenja matičnice pri sobnoj temperaturi došlo je do zamjene molekula vode u polaznom kobaltovom(II) kompleksu s molekulama tiomorfolinskih liganada. Tiomorfolinski ligandi vezani su na kobaltov ion dušikovim atomima i nalaze se u *trans* konfiguraciji.

Kristalne faze spojeva izgrađuju izdvojene molekule povezane van der Waalsovima silama.



I



II

ULOGA METALNOG KOMPLEKSA U OBLIKOVANJU  
MATERIJALA VRSTE *DOMAĆIN-GOST*

Post A20

THE ROLE OF METAL COMPLEXES IN DESIGN OF  
*HOST-GUEST* MATERIALSDejan-Krešimir Bučar<sup>1</sup>, Ernest Meštrović<sup>2</sup><sup>1</sup>Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Kemijski odsjek,  
Zavod za opću i anorgansku kemiju, Zvonimirova 8, Zagreb, Hrvatska<sup>2</sup>Pliva – Istraživanje i razvoj d. o. o., Prilaz baruna Filipovica 29, Zagreb, Hrvatska

Supramolekulski materijali se uvelike primjenjuju u medicini, biokatalizi te kod pripreme materijala usko definiranih svojstava. Važnu ulogu u sintezi *host-guest* materijala koji se koriste pri oblikovanju “pametnih” sorbenta imaju metalni kompleksi.

Do sada je sintetiziran niz adukata metalnih dibenzoilmetanata koji zahvaljujući velikom inkluzijskom potencijalu mogu u kristalnu rešetku ugraditi niz organskih molekula [1, 2, 3, 4]. Predviđanje kristalne strukture adukata metalnih kompleksa, a time i njihovog inkluzijskog potencijala, vrlo je teško jer pakiranje molekula u kristalu ovisi o konformacijama adenda i liganda u metalnom kompleksu. Stoga je sintetiziran velik broj metalnih kompleksa dibenzoilmetana i modificiranih dibenzoilmetana na temelju kojeg je istraživana utjecaj promjene geometrije liganda i adenda na kristalnu strukturu te inkluzijski potencijal.

Sintetizirana je i okarakterizirana nova skupina adukata bis(1-fenilbutan-1,3-dionato)nikla(II) s derivatima piridina. Rentgenskom difrakcijom na monokristalnim uzorcima riješene su kristalne i molekulske strukture sintetiziranih spojeva [5]. Na temelju rezultata strukturnih analiza ispitan je inkluzijski potencijal adukata te je određena ovisnost inkluzijskog potencijala o vrsti i položaju supstituenta na piridinskom prstenu. Utvrđena je ovisnost kristalne i molekulske strukture adukata o geometrijskim i elektronskim svojstvima (izračunata DFT metodom) piridinskih derivata.

Utvrđeno je da inkluzijski potencijal adukata bis(1-fenilbutan-1,3-dionato)nikla(II) nije naročito izražajan. Najveći inkluzijski potencijal pripisan je aduktima piridinskih derivata sa supstituentom u *ortho*-položaju.

- [1] D. V. Soldatov, G. D. Enright, C. I. Ratcliff, A. T. Henegouwen, J. A. Ripmeester, *Chem. Mater.* **13** (2001) 4322-4334.
- [2] D. V. Soldatov, A. T. Henegouwen, G. D. Enright, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 1626-1636.
- [3] D. V. Soldatov, G. D. Enright, J. A. Ripmeester, *Chem. Mater.* **14** (2002) 348-356.
- [4] D. V. Soldatov, P. Tinnemans, G. D. Enright, C. I. Ratcliff, P. R. Diamante, J. A. Ripmeester, *Chem. Mater.* **15** (2003) 3826-3840.
- [5] D.-K. Bučar, E. Meštrović, *Acta Cryst E* **59** (2003) 985-987.

**DIMERI METALNIH KOMPLEKSA VO<sup>2+</sup>  
U ČVRSTOM STANJU**  
**DIMERS OF METAL COMPLEXES OF VO<sup>2+</sup>  
IN THE SOLID STATE**

Post A21

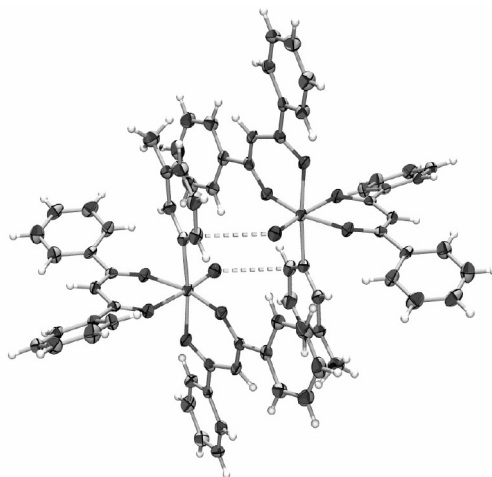
**Vladimir Stilinović<sup>1</sup>, Ivan Halasz<sup>2</sup>, Dejan-Krešimir Bučar<sup>1</sup>,  
Ernest Meštrović<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Kemijski odsjek,  
Zavod za opću i anorgansku kemiju, Zvonimirova 8, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Kemijski odsjek,  
Zavod za organsku kemiju, Zvonimirova 8, Zagreb, Hrvatska

<sup>3</sup>Pliva – Istraživanje i razvoj d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Hrvatska

Pripravljen je niz adukata bis(1,3-difenilpropan-1,3-dionato)nikla(II) s piridinskim derivatima kojim je određena molekulska i kristalna struktura [1]. Utvrđeno je da proučavani spojevi u čvrstom stanju specifičnim interakcijama tvore dimere. Analizom *Cambridge Structural Database*-a nađen je niz metalnih kompleksa VO<sup>2+</sup> koje karakteriziraju slične interakcije u kristalnoj strukturi. Utvrđeno je da do molekuskog prepoznavanja i stvaranja dimera dolazi kada VO<sup>2+</sup> tvori metalni kompleks s ligandima koji su planarni ili nemaju supstituirane skupine koje bi sterički ometale dimerizaciju molekula. Dimeri nisu uočeni u kristalnim strukturama u kojima su prisutne molekule otapala. Naime, u takvim sustavima kompleksi, umjesto da tvore dimere, stupaju u interakciju s molekulom otapala.



[1] E. Meštrović, D.-K. Bučar, I. Halasz, V. Stilinović, *Acta Cryst. E* **60** (2004) 1920-1922.

## ACETONSKI SOLVATI NATRIJEVA PANTOPRAZOLA ACETONE SOLVATES OF PANTOPRAZOLE SODIUM

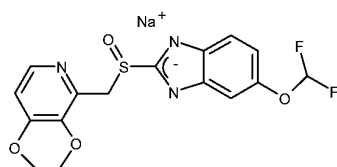
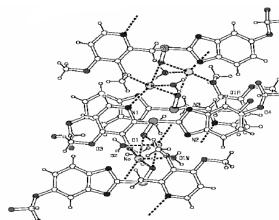
Post A22

Nada Košutić Hulita<sup>1</sup>, Darko Filić<sup>2</sup>, Aleksandar Danilovski<sup>1</sup>, Zvonimir Šiljković<sup>1</sup>, Helena Cerić<sup>1</sup>, Miroslav Žegarac<sup>1</sup>, Miljenko Dumić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Pliva – Research and Development, Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Pliva – Research Institute, Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

As a part of an ongoing project on solid state chemistry of generic drugs [1-3] we undertook an extensive solvation study of pantoprazole sodium (**1**) {5-(difluoromethoxy)-2-[[[(3,4-dimethoxypyridin-2-yl)methyl]sulfinyl]-1*H*-benzo[*d*]imidazole sodium}, an irreversible proton pump inhibitor, and well known anti-ulcer drug.

**1**

Crystal packing diagram of Form A2

Performed studies showed that **1** appears in the form of four different acetone solvates (A1 to A4). The structures of the A1 and A2 forms were solved by the single crystal X-ray diffraction analysis and belong to the groups of hexacoordinated octahedral and pentacoordinated square pyramidal sodium aqua complexes. Data were collected on Bruker Nonius FR591/KappaCCD diffractometer using Cu K radiation.

Crystal data for A1:  $[\text{Na}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2$ ,  $M_r = 998.92$ , Monoclinic  $P2_1$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 13.5806(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.6307(3) \text{ \AA}$  and  $c = 15.7230(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.529(3)^\circ$ ,  $V = 2269.85(16) \text{ \AA}^3$ ,  $D_{\text{calc.}} = 1.462 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $R_F = 0.045$ ,  $wR_F^2 = 0.113$ , and  $S = 1.089$  for 620 parameters and 6007 observed reflection with  $I > 2\sigma(I)$ .

Crystal data for A2:  $[\text{Na}(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ ,  $M_r = 481.45$ , Monoclinic  $P2_1/a$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 13.1773(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.2682(5) \text{ \AA}$  and  $c = 17.2772(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109.074(2)^\circ$ ,  $V = 2209.38(7) \text{ \AA}^3$ ,  $D_{\text{calc.}} = 1.447 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $R_F = 0.047$ ,  $wR_F^2 = 0.131$ , and  $S = 1.060$  for 297 parameters and 3613 observed reflection with  $I > 2\sigma(I)$ .

[1] A. Danilovski, D. Filić, M. Orešić, M. Dumić, *Croat. Chem. Acta* **74** (2001) 103-120.

[2] M. Dumić, M. Vinković, M. Orešić, E. Meštrović, A. Danilovski, A. Dumbović, Z. Knežević, G. Lazarevski, D. Filić, D. Cinčić, K. Lazarić, D.-K. Bučar, *US Appl.* 2004/0014951 (Jan. 22, 2004).

[3] N. Košutić Hulita, M. Žegarac, *Acta Crystallogr. C* **60** (2004), submitted.

**ODREĐIVANJE KRISTALNE I MOLEKULSKE  
STRUKTURE MESALAZIN-HIDROBROMIDA  
DIFRAKCIJOM RENTGENSKOG ZRAČENJA  
NA POLIKRISTALNOM UZORKU**

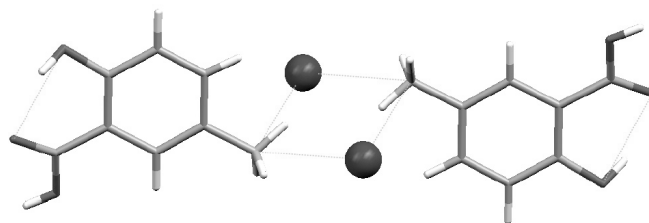
Post A23

**DETERMINATION OF CRYSTAL AND MOLECULAR  
STRUCTURE OF MESALAZINE-HYDROBROMIDE  
FROM X-RAY POWDER DIFFRACTION****Ernest Meštrović, Michaela Horvat**

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

Poznavanje kristalne i molekulske strukture preduvjet je za tumačenje i predviđanje mnogih svojstava odabranih spojeva i materijala. Metode difrakcije rentgenskog zračenja daju mogućnost vrlo točnog i nedvojnog određivanja strukturnih parametara. Metoda difrakcije rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku daje najbolje mogućnosti u izvođenju pokusa i obradi podataka te se koristi kad god je to moguće. U slučaju kada nije moguće prirediti kvalitetne monokristalne uzorke, odabire se metoda difrakcije na praškastom uzorku.

U ovom radu prikazan je postupak određivanja kristalne i molekulske strukture mesalazin hidrobromida difrakcijom rentgenskog zračenja na prahu. Podaci su sakupljeni na laboratorijskom instrumentu visoke razlučivosti u kutnom području  $2\theta$  od  $3^\circ$  do  $60^\circ$  s korakom od  $0,008^\circ$  korištenjem Cu  $K$  rentgenskog zračenja. Indeksiranjem difrakcijskih maksimuma ustanovljeno je da spoj kristalizira u triklinskom sustavu prostorna grupa  $P\bar{1}$ s periodama elementarne ćelije od  $a = 4,561 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,029 \text{ \AA}$ ,  $c = 18,400 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 117,90^\circ$ ,  $\beta = 82,34^\circ$ ,  $\gamma = 77,57^\circ$ ,  $V = 420 \text{ \AA}^3$ . Elementarna ćelija utočnjena je postupkom koji se temelji na Powleyevom algoritmu. Kristalna struktura riješena je Monte Carlo postupkom koji uključuje neovisno gibanje bromida (tri translacijska stupnja slobode) i mesalazina (3 translacijska, 3 rotacijska i 3 torzijska stupnja slobode). Kristalna i molekulska struktura mesalazin bromida utočnjena je Rietweldovim algoritmom. Ustanovljeno je da se kristalna struktura sastoji od dimera protoniranog mesalazina i bromida:



**SCHIFFOVE BAZE IZVEDENE  
IZ *O*-HIDROKSARILNIH ALDEHIDA I KETONA  
S AROMATSKIM DIAMINIMA**

**SCHIFF BASES DERIVED FROM *O*-HYDROXYARYL  
ALDEHYDES AND KETONES WITH AROMATIC  
DIAMINES**

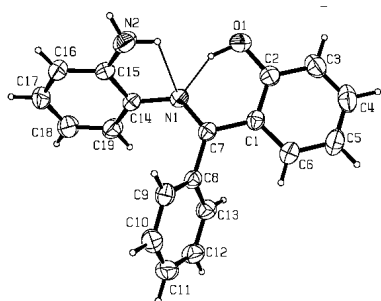
Anita Blagus<sup>1</sup>, Branko Kaitner<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Filozofski fakultet, Sveučilište J. J. Strossmayer, Lorenza Jägera 9, Osijek, Hrvatska

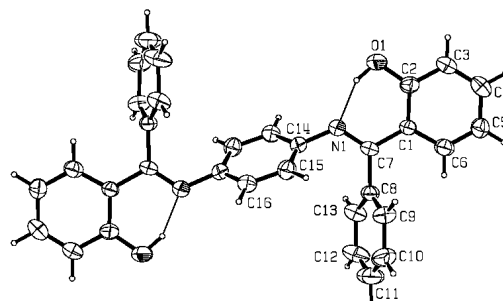
<sup>2</sup>Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Ul. kralja Zvonimira 8, Zagreb, Hrvatska

Priređen je niz Schiffovih baza refluksiranjem metanolnih ili etanolnih otopina odgovarajućeg *o*-hidroksiarilnog aldehida ili ketona s aromatskim diaminima u omjeru 2:1. Od aldehida odnosno ketona korišteni su: salicilaldehid, 2-hidroksiacetofenon, 2-hidroksibenzofenon, 2-hidroksi-1-naft-aldehid i *o*-vanilin, a od diamina 1,2-, 1,3- i 1,4-diaminobenzen. Spojevi su sintetizirani sa svrhom kako bi u daljnjem radu poslužili kao potencijalni polidentatni ligandi s dušikom i kisikom kao kelatirajućim atomima.

Istraživanje je uključivalo potpuni opis fizikalno-kemijskih svojstava te njihovu strukturnu identifikaciju (NMR, FT IR i Ramanska spektroskopija, TGA, DSC i rentgenska difrakcija). Difrakcijom rentgenskih zraka utvrđeno je da neki od sintetiziranih ketimina posjeduju neparan broj kelatirajućih atoma. U slučaju ketimina [spoj (1)] priređenog iz *o*-fenilendiamina i 2-hidroksibenzofenona dolazi do kondenzacije karbonilne skupine samo s jednom od dvije aminske skupine, najvjerojatnije kao posljedica steričkog ometanja razmjerno glomazne fenilne skupine na iminskom ugljiku. Suprotno potonjem, reakcijom istog ketona s *p*-fenilendiaminom dolazi do stvaranja 1:2 kondenzacijskog produkta [spoj (2)], potencijalnog tetradentatnog liganda. Za pretpostaviti je da će se u slučaju oba spoja prirediti zanimljivi koordinacijski kompleksi. Neki metalni kompleksi izvedeni iz kiralnih tridentatnih Schiffovih baza našli su primjenu kao potencijalni katalizatori u organskoj sintezi pored toga što se mogu iskoristiti kao dobri prekursori za pripremu brojnih asimetričnih tetradentatnih i heptadentatnih Schiffovih baza.



(1)



(2)



**B**

**ORGANSKA KEMIJA  
I BIOKEMIJA  
ORGANIC CHEMISTRY  
AND BIOCHEMISTRY**



# B

## Usmena priopćenja Oral Presentations



**11H-DIBENZO[*b,f*]OKSEPIN-10-ON I  
11H-DIBENZO[*b,f*]TIEPIN-10-ON KAO KLJUČNE  
MOLEKULE U PRIPRAVI RAZLIČITIH  
DIBENZO[*e,h*]AZULENA**

**11H-DIBENZO[*b,f*]OXEPIN-10-ONE AND  
11H-DIBENZO[*b,f*]THIEPIN-10-ONE AS CORE UNITS  
IN THE SYNTHESIS OF VARIOUS  
DIBENZO[*e,h*]AZULENES**

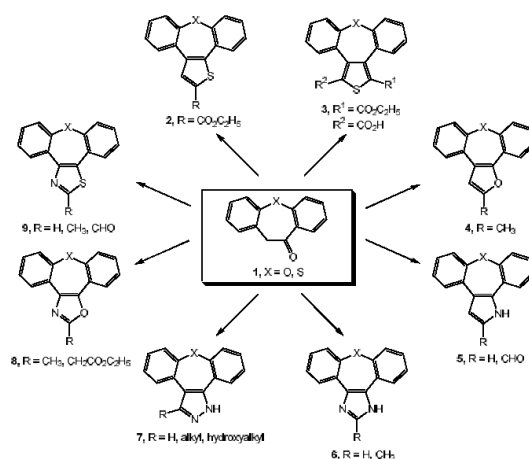
Usm B1

**Dijana Pešić, Ivana Ozimec Landek, Iva Džapo, Marina Modrić,  
Renata Rupčić, Rudolf Trojko, Mladen Merćep, Milan Mesić**

Pliva – Research Institute Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

Dibenzo[*b,f*]oxepines and dibenzo[*b,f*]thiepinines were recognized as useful starting compounds for the synthesis of various dibenzo[*e,h*]azulenes which numerous derivatives show different pharmacological activities [1, 2].

Herein we wish to report some efficient syntheses of a few tetracyclic dibenzo[*e,h*]azulenes starting from 11H-dibenzo[*b,f*]oxepin-10-one and its sulphur analogue (**1**). Common synthetic strategy for the synthesis of different dibenzo[*e,h*]azulene scaffolds comprises formation of *a*-substituted ketones (by reaction of activated methylene group of ketones **1** with various reagents), which are further transformed into appropriate tetracyclic dibenzo[*e,h*]azulene system *via* nucleophilic substitution and elimination reaction mechanisms. According to target molecules requested, those tetracyclic compounds can be further transformed by different functional group interconversions.



[1] P. Cagniant, G. C. R. Kirsch, *Acad. Sc. Paris, Serie C* **283** (1976) 683.

[2] J. G. Lombardino, *J. Heterocyclic Chem.* **11** (1974) 17.

## STEROLIDI: KREIRANJE, SINTEZA I BIOLOŠKA AKTIVNOST

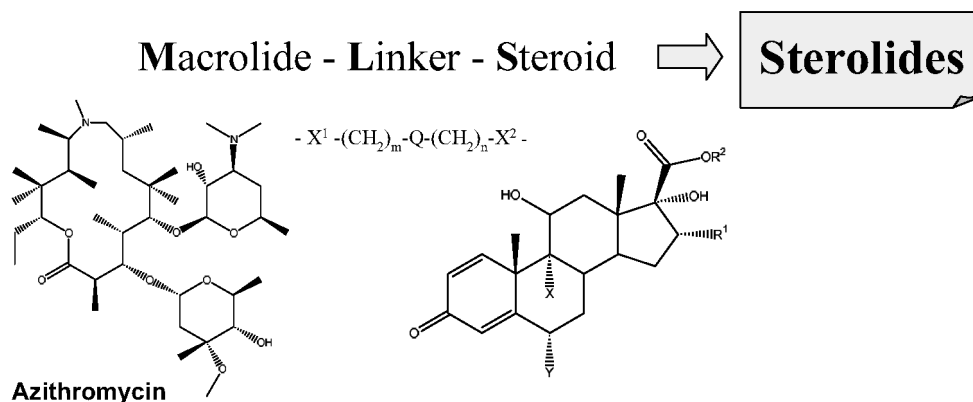
## STEROLIDES: DESIGN, SYNTHESIS AND BIOLOGICAL EVALUATION

Usm B2

**Linda Tomašković, Marijana Komac, Oresta Makaruha Stegić,  
Višnja Poljak, Selvira Selmani, Gordana Šijan, Boška Hrvačić,  
Stribor Marković, Mladen Merćep, Milan Mesić**

Pliva – Research Institute Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

Although inhaled steroids are the most effective therapy known for asthma, their use over long periods is associated by a number of severe side effects. Several strategies have been employed in development of “safer” anti-inflammatory steroids. We used a novel “sterolide” concept (**steroid-macrolide conjugates** [1, 2, 3]) where we combined property of macrolides to preferentially accumulate in immune cells, especially in phagocyte cells (peripheral blood mononuclear cells, peritoneal and alveolar macrophages) with potent anti-inflammatory activity of classic steroids.



Such sterolide molecules show excellent anti-inflammatory activity in several animal models with little or no systemic effects otherwise seen with standard steroids. Lead molecule is currently in the late preclinical development stage.

- [1] M. Merćep, M. Mesić, L. Tomašković, M. Komac, B. Hrvačić S. Marković (2002) PCT WO 02/055531 A1.
- [2] M. Merćep, M. Mesić, L. Tomašković, S. Marković, O. Makaruha, V. Poljak (2004) PCT WO 200405310 A2.
- [3] M. Merćep, M. Mesić, L. Tomašković, S. Marković, B. Hrvačić, O. Makaruha, V. Poljak (2004) PCT WO 2004094449 A1.

**PARALELNA SINTEZA I PROČIŠĆAVANJE  
U OTOPINI 4''-O- $\beta$ -AMINOPROPIONIL-8a-  
I 9a-AZA-HOMO-ERITROMICIN BIBLIOTEKA**

**PARALLEL SYNTHESIS AND PURIFICATION  
OF 4''-O- $\beta$ -AMINOPROPIONYL-8a- AND  
9a-AZA-HOMO-ERYTHROMYCIN SOLUTION  
PHASE LIBRARIES**

Usm B3

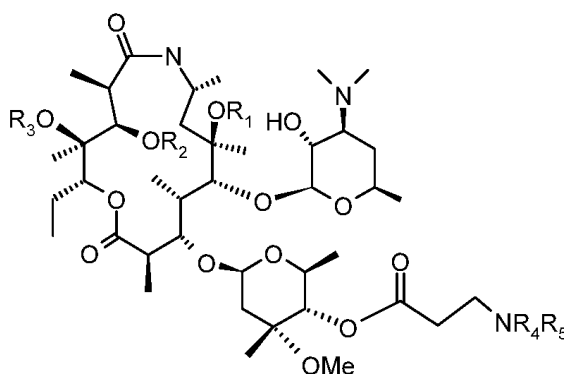
**Antun Hutinec<sup>1</sup>, Marko Đerek<sup>1</sup>, Sulejman Alihodžić<sup>1</sup>, Stjepan Mutak<sup>1</sup>,  
Stefania Contini<sup>2</sup>, Alfredo Paio<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Pliva – Research Institute, Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>GlaxoSmithKline, Via A. Fleming 4, Verona, Italy

The second generation of macrolide antibiotics, such as Clarithromycin and Azithromycin, have been able to overcome some disadvantages of Erythromycin. They showed enhanced antibacterial activity, improved pharmacokinetic properties and stability, and attenuated gastrointestinal side effects. The increasing appearance of macrolide resistant bacteria has stimulated various research groups to search for more potent macrolides.

8a-aza-8a-homoerythromycins (15-membered 8a-lactams) were prepared by Beckmann rearrangement of 9-(Z)-oximes. Protection of 2'-position and acylation with 3-chloro-propionyl chloride yielded the 4''-O-acryloyl derivative (3). Michael reaction with aryl- or heteroaryl-alkyl substituted amines and methylene-diamines yielded 4''-O-( $\beta$ -aminopropionyl) derivatives [1]. The Michael reaction was optimized for parallel synthesis and with this technique more than 100 derivatives have been synthesized. The parallel synthesis and purification methods for these solution phase libraries will be presented.



[1] A. Hutinec, M. Đerek, S. Alihodžić, WO 0304228.

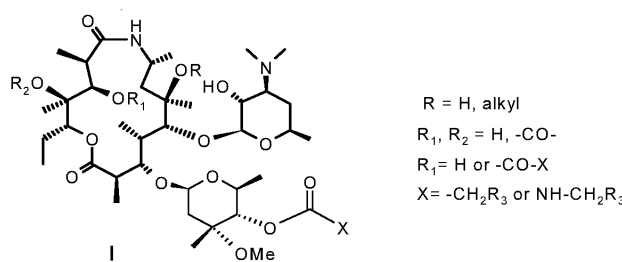
**SINTEZA 4''-O-SUPSTITUIRANIH  
8a-AZA-8a-HOMOERITROMICINA A  
SYNTHESIS OF 4''-O-SUBSTITUTED  
8a-AZA-8a-HOMOERYTHROMYCIN A**

**Sulejman Alihodžić, Gorjana Lazarevski, Stjepan Mutak,  
Vlado Štimac, Zorica Marušić-Ištuk, Antun Hutinec,  
Marko Đerek, Andrea Fajdetić**

Pliva – Research Institute, Ltd., Prilaz baruna Filipovića 25, Zagreb, Croatia

Macrolide antibiotics, especially those derived from erythromycin A, such as clarithromycin and azithromycin are known as a safe and effective antibiotics for treatment of respiratory tract infections. The first azalide macrolide, 9a-*N*-methyl-9-dihydro-9a-aza-9a-homoerythromycin A, azithromycin was prepared by a Beckmann rearrangement of erythromycin A 9(*E*)-oxime. Unexpectedly, the oxime rearranged into the imino-ether, instead to the lactam. The imino ether was then reduced to a 15-membered macrolide as amine. 8a-Aza-8a-homoerythromycin, 8a-lactams (I) could be obtained by modified reaction conditions of Beckmann rearrangement of 6-*O*-methylerythromycin A 9(*Z*)-oximes. In order to obtain potential next-generation macrolides we examined different derivatives of 8a-lactams [1]. Based from experience at Pliva, as well as literature [2] data of the structure activities relationship (SAR) of macrolide derivatives led us to believe that aryl groups attached to the macrolide via specific spacer are essential for improving activity of the macrolides. [3]

Synthesis of the novel series of 4''-*O*-acyl and 4''-*O*-carbamoyl derivatives of 8a-lactams with different aryl groups and different length and nature of spacers will be presented.



- [1] S. Alihodžić, A. Berdik, F. Cardullo, A. Hutinec, G. Lazarevski, S. Lociuero, Z. Marušić-Ištuk, S. Mutak, A. Pozzan, M. Đerek (2002) *PCT Int. Appl.* WO 02/32917 A1, Int. filing 19. 10. 2001, prior. 19. 10. 2000.
- [2] A. Denis, C. Agouridas, J.-M. Auer, Y. Beneddeti, A. Bonnefoy, F. Bretin, J.-F. Chantot, A. Dussarat, C. Fromentin, S. G. D'Ambrieres, S. Lashaud, P. Laurin, O. Le Martret, V. Loyau, N. Tessot, J.-M. Pejac, S. Perron, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **9** (1999) 3075-3080.
- [3] W. Schoenfeld, S. Mutak, *Azithromycin and novel azalides*, in W. Schoenfeld, H. A. Kirst (Eds), *Macrolide Antibiotics*, Birkhauser Verlag, Basel, 2002, pp. 73-95.



## KEMIJSKA I ENZIMSKA STABILNOST PRODUKATA GLIKACIJE OPIOIDNIH PEPTIDA

### THE CHEMICAL AND ENZYMATIC STABILITY OF THE GLYCATION PRODUCTS DERIVED FROM OPIOID PEPTIDES

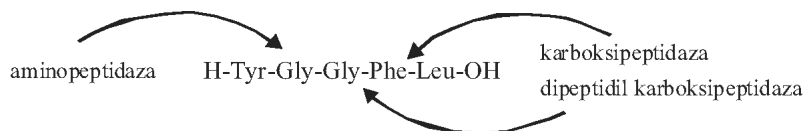
Usm B5

**Andreja Jakas, Maja Rošćić, Štefica Horvat**

Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković,  
Bijenička c. 54, Zagreb, Hrvatska

Danas je dobro poznato da u fiziološkim uvjetima mnogi proteini podliježu raznim neenzimskim preinakama. Spomenute preinake mogu biti bez posljedica za nativni protein, međutim, mnoge od njih imaju znatan utjecaj na strukturu, funkciju i stabilnost proteina. Podložnost proteina takvim promjenama u prvom redu ovisi o aminokiselinskom slijedu i strukturi proteina, njegovom mikrookruženju (pH i temperatura), te vremenu poluživota. Neenzimska interakcija šećera s aminokiselinama, proteinima, lipidima i nukleinskim kiselinama rezultira nizom reakcija, poznatijih pod skupnim nazivom Maillardova reakcija, koja *in vivo* rezultira nastajanjem tzv. AGE produkata odgovornih za umreženje proteina, te promjenu njihove strukture i biološke funkcije.

U nastojanju da se što bolje razjasni metaboličko ponašanje produkata nastalih neenzimskom glikacijom leucin-enkefalina, pentapeptida iz skupine endogenih peptida, ispitana je enzimska (80 %-tni humani serum) i kemijska (fosfatni pufer, pH 7,4) stabilnost Amadorijevog i imidazolidinonskog derivata leucin-enkefalina, te njegovih kraćih *N*-terminalnih fragmenata. Rezultati dobiveni u humanom serumu jasno pokazuju da *N*-terminalna glikacija leucin-enkefalina značajno mijenja proteolitičku stabilnost ishodnog peptida. Dok se sam leucin-enkefalin velikom brzinom raspada ( $t_{1/2} = 14,8$  min), djelovanjem prvenstveno aminopeptidaze koja odcjepljuje tirozin od ostatka molekule, pod istovjetnim uvjetima Amadorijev spoj ( $t_{1/2} = 14$  h) i imidazolidinonski derivat ( $t_{1/2} = 6,5$  dana) pokazuju mnogo veću stabilnost. Glikacijom *N*-terminalno modificirani peptidi gotovo u potpunosti blokiraju aminopeptidazu, te postaju glavni supstrati za dipeptidil karboksipeptidaze, a u slučaju imidazolidinona čak i za karboksipeptidaze. Stupanj hidrolize studiranih gluko-konjugata na ishodni peptid i šećer, specifičan je za svaki supstrat, ovisi o strukturi i duljini peptidnog lanca, te ispitivanom mediju.



**OKSIMI SINTETIZIRANI U HRVATSKOJ: PREGLED  
BIOKEMIJSKIH REAKCIJA I ANTIDOTSKIH  
SVOJSTAVA PRI EKSPERIMENTALNOM TROVANJU  
ORGANOFOSFOROVIM SPOJEVIMA**

Usm B6

**OXIMES SYNTHESIZED IN CROATIA: A REVIEW  
OF BIOCHEMICAL REACTIONS AND ANTIDOTAL  
PROPERTIES IN EXPERIMENTAL POISONING  
BY ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS****Vera Simeon-Rudolf**

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

U proteklih 30 godina u Zavodu za organsku kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu sintetizirano je 167 oksima sa svrhom da se istraže njihove biokemijske reakcije i antidotska svojstva pri eksperimentalnom trovanju organofosforovim spojevima [1,2]. Spojevi sadrže jednu ili dvije oksimske skupine na kvaternim derivatima piridinija, imidazolija, kinuklidina ili njihovih kombinacija. Kako je ciljni enzim pri trovanju organofosforovim spojevima acetilkolinesteraza, biokemijska svojstva oksima istraživana su u interakciji oksima s ljudskom eritrocitnom acetilkolinesterazom i s enzimom inhibiranim nervnim bojnim otrovima, somanom, tabunom, sarinom i VX. Antidotska učinkovitost oksima ustanovljena je pri eksperimentalnom trovanju miševa i štakora tim organofosforovim spojevima. Reaktivacijsku moć oksima *in vitro* i njihova učinkovitost *in vivo* uspoređena je s vrijednostima poznatim za mono- i bispiridinijeve standardne oksime: 2-PAM, HI-6, toksogonin i TMB-4. Reaktivacijska moć i antidotska svojstva nekih sintetiziranih oksima bila su slična ili, za neke spojeve nešto bolja, nego standardnih oksima. Gotovo svi oksimi koji su bili dobri reaktivatori acetilkolinesteraze inhibirane *in vitro* sarinom ili VX-om, pokazali su se za te spojeve dobri antidoti. Četiri su se spoja pokazala dobrim reaktivatorima acetilkolinesteraze inhibirane tabunom, a petnaest spojeva je efikasno štitalo eksperimentalne životinje od trovanja tabunom. Od četrdesetak testiranih oksima, dvadeset pet se pokazalo djelotvornim pri trovanju somanom, a s tri oksima postignuta je i djelomična reaktivacija acetilkolinesteraze inhibirane somanom. Svi kinuklidinijevi derivati, bilo sami ili povezani s imidazolijem ili piridinijem, s jednom ili dvije oksimske skupine, bili su djelotvorni kao antidoti za soman. Najbolji antidot za soman bio je karbamoilirani kinuklidinij vezan dimetil-eterom na 2-hidroksiiminometil-3-metilimidazol. Isti je spoj bio i dobar antidot za tabun. Kako biokemijska i toksikološka svojstva sintetiziranih oksima nisu detaljnije istražena, trebalo bi izvršiti dodatna istraživanja, barem sa spojevima koji po preliminarnim parametrima izgledaju obećavajuće.

[1] I. Primožič, R. Odžak, S. Tomić, V. Simeon-Rudolf, E. Reiner, *J. Med. Chem. Def.* **1-2** (2004) 1-30.

[2] I. Primožič, S. Tomić, *Kem. Ind.* **53** (2004) 401-409.

# HIDROLIZA AMINOACIL-ADENILATA U AKTIVNOM MJESTU AMINOACIL- tRNA-SINTETAZE RAZREDA I

## HYDROLYTIC ACTIVITY TOWARD AMINOACYL ADENYLATE IN THE ACTIVE SITE OF CLASS I AMINOACYL tRNA-SYNTHEASE

Usm B7

**Ita Gruić-Sovulj<sup>1,2</sup>, John J. Perona<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Department of Biochemistry, Faculty of Science, University of Zagreb,  
Strossmayerov trg 14, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Department of Chemistry and Biochemistry & Interdepartmental Program in  
Biomolecular Science and Engineering, University of California at Santa Barbara,  
Santa Barbara, CA 93106-9510, USA

Aminoacyl-tRNA synthetases attach amino acids to the 3'-terminus of transfer RNAs (tRNAs) in a two step reaction. First, the amino acid is activated by reaction with ATP to yield an aminoacyl adenylate intermediate and pyrophosphate. In the second step, one of the two hydroxyl oxygens of the 3'-terminal A76 nucleotide of tRNA attacks the carbonyl carbon of the adenylate, producing aminoacyl-tRNA with release of AMP.

Glutamyl-tRNA synthetase synthesizes Gln-tRNA<sup>Gln</sup> 10<sup>7</sup>-fold more efficiently than Glu-tRNA<sup>Gln</sup>, and requires tRNA to generate the activated aminoacyl adenylate in the first step of the reaction. To assess how well the enzyme discriminates against glutamate at this first step, several assays employing both a wild type tRNA and a tRNA analog in which the 2'-OH group at the 3'-terminal A76 nucleotide is replaced with hydrogen (tRNA<sup>Gln</sup><sub>2'H</sub>) were developed. Both pyrophosphate exchange kinetics and a direct aminoacyl adenylate synthesis assay showed that GlnRS catalyzes Gln-AMP formation some 10<sup>4</sup> to 10<sup>5</sup>-fold more efficiently than Glu-AMP formation. Thus, a substantial proportion of the selectivity *versus* glutamate arises at the adenylate synthesis step. These experiments also revealed a 10<sup>4</sup>-fold reduction in  $k_{cat}/K_m$  in the presence of the tRNA<sup>Gln</sup><sub>2'H</sub> analog, suggesting a direct catalytic role for tRNA in the activation reaction. Unexpectedly, tracking of Gln-AMP formation utilizing an  $\alpha$ -[<sup>32</sup>P]-labeled ATP substrate in the presence of tRNA<sup>Gln</sup><sub>2'H</sub> showed that AMP accumulates five-fold more rapidly than Gln-AMP. A cold-trapping experiment revealed that the nonenzymatic rate of Gln-AMP hydrolysis is too slow to account for the rapid AMP formation; hence, the hydrolysis of Gln-AMP to form glutamine and AMP must be directly catalyzed by the GlnRS:tRNA<sup>Gln</sup><sub>2'H</sub> complex. Enzyme-catalyzed hydrolysis of cognate aminoacyl adenylate has not been previously demonstrated for tRNA synthetases, and is directly analogous to the pre-transfer editing hydrolysis of noncognate aminoacyl adenylates by editing synthetases such as IleRS. Because GlnRS does not possess a spatially separate editing domain, these data demonstrate that a pre-transfer editing-like reaction can occur within the synthetic site of a class I tRNA synthetase.

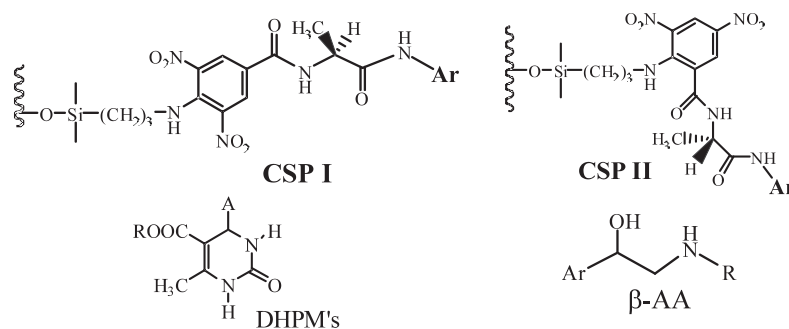
PRIPRAVA I EVALUACIJA ČETKOLIKOG TIP  
KIRALNIH NEPOKRETNIH FAZA ZA TEKUĆINSKU  
KROMATOGRAFIJU IZVEDENIH IZ 4- ILI  
2-KLOR-3,5-DINITROBENZOJEVE KISELINE

PREPARATION AND EVALUATION OF BRUSH-TYPE  
CHIRAL STATIONARY PHASES FOR LIQUID  
CHROMATOGRAPHY BASED ON 4- OR  
2-CHLORO-3,5-DINITROBENZOIC ACID

**Ivana Gazić, Darko Kontrec, Vladimir Vinković**

Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, Zagreb, Croatia

Chiral stationary phases (CSPs) for liquid chromatography nowadays have a great role in analysis and preparation of enantiomerically pure compounds. Separation of enantiomers on the CSPs is based on formation of short-living diastereomeric complexes between each enantiomer and chiral selector. The enantiomer that forms more stable complex is slowly eluted. Stability of diastereomeric compounds is contributed by non-covalent interactions, such as hydrogen bonding attraction and repulsion, dipole-dipole stacking and  $\pi$ - $\pi$  interactions. Brush-type or Pirkle-type CSPs are the most widely investigated CSPs and are present in a number of commercial HPLC columns. These CSPs contain a low molecular weight chiral selector covalently bound to the silica gel surface.



Recently we have developed a number of original brush-type CSPs and now we presented the novel chiral packing materials for HPLC which are based on 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid (**CSP I**) and 2-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid (**CSP II**). These new CSPs are proved effective for the resolution of several types of compounds and here we point out the two pharmacologically interesting groups: 4-aryl-3,4-dihydro-2-(1*H*)-pyrimidone derivatives (DHPM's) and  $\beta$ -adrenergic agonists ( $\beta$ -AA) from the class of benzylic  $\beta$ -amino alcohol compounds. DHPM's exhibit various important pharmacological properties, e.g. acting as antihypertensive agents,  $\alpha$ -1a-adrenergic antagonists, or neuropeptide Y antagonists, and  $\beta$ -AA are known as widely used antiasthmatic drugs.

**DERIVATI *N*-BENZIL-3-AMIDOKINUKLIDINA  
KAO INHIBITORI BUTIRILKOLINESTERAZE**

***N*-BENZYL-3-AMIDOQUINUCLIDINE DERIVATIVES  
AS INHIBITORS OF BUTYRYLCHOLINESTERASE**

Usm B9

**Renata Odžak, Srđanka Tomić**

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb  
Strossmayerov trg 14, Zagreb, Croatia

Racemates as well as enantiomers of 3-amidoquinuclidine derivatives of acetic, pivalic, butyric and benzoic acid were prepared. Racemates and enantiomers of quaternary *N*-benzyl derivatives were synthesized as well by quaternization with benzyl bromide. Structures of all synthesized amides were established by spectroscopy (IR, MS, 1D and 2D NMR) and optical rotations measurements.

Butyrylcholin esterase (BChE) was tested with a series of other enzymes as a possible biocatalyst in the hydrolysis of prepared racemic amides, but it was shown that hydrolysis did not occur. Taking into account this result and previously reported results on inhibitions of BChE by *N*-quaternary esters of quinuclidin-3-ol [1], *N*-benzylamides were tested as possible inhibitors of BChE, as well. In experiments in which benzoylcholine was used as a substrate, it was shown that tested amides were inhibitors of BChE, the strongest of which was (*S*)-*N*-benzyl-3-benzamidoquinuclidinium bromide, ( $K_i=3.7 \mu\text{M}$ ).



R: CH<sub>3</sub>; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

[1] I. Primožič, T. Hrenar, S. Tomić, Z. Meić, *Eur. J. Org. Chem.* (2003) 295-301.

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA FEROCENSKIH  
OLIGOPEPTIDA U OTOPINI**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION  
OF FERROCENE CONTAINING OLIGOPEPTIDES  
IN SOLUTION**

Usm B10

**Lidija Barišić<sup>1</sup>, Mojca Čakić<sup>1</sup>, Srećko I. Kirin<sup>2</sup>, Nils Metzler-Nolte<sup>2</sup>,  
Hans Pritzkow<sup>3</sup>, Vladimir Rapić<sup>1</sup>**

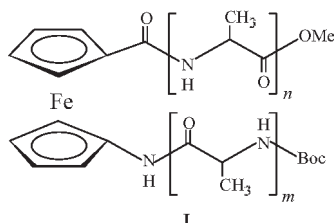
<sup>1</sup>Faculty of Food Technology and Biotechnology, Pierottijeva 6, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Institute of Pharmacy and Molecular Biotechnology,  
Im Neuenheimer Feld 364, Heidelberg, Germany

<sup>3</sup>Institute of Inorganic Chemistry, Im Neuenheimer Feld 270,  
Heidelberg, Germany

In continuation of our studies on ferrocene amino acids [1, 2] we have prepared and characterized several derived peptides, which were partially described in ref. [3].

*tert*-Butyl 1-carboxyferrocene-1-carbamate (Boc-Fca, **1**) was coupled with a series of the natural and other amino acids (AA) using EDC/ HOBt method to give oligopeptides of the type **I** Boc-(AA)<sub>n</sub>Fca(AA)<sub>m</sub>-OMe. Dipeptides ( $m = 0; n = 1$ ; AA = L-Ala, D-Ala and  $\beta$ -Ala), tripeptide ( $m = 0; n = 2$ ; AA = L-Ala) and ( $m, n = 1$ ; AA = L-Ala), tetrapeptide ( $m = 1; n = 2$ ; AA = L-Ala) and pentapeptide ( $m = 2; n = 2$ ; AA = L-Ala) were obtained in the CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solutions using the same method. In such a way the Fca-containing oligopeptides with the antiparallel peptide strands (which can serve as turn mimetics) were prepared for the very first time.



The crystallographic analysis shows that dipeptides are helical enantiomers whose conformations are stabilized by intramolecular 9-membered hydrogen bond and the similar helical chirality is confirmed for tetrapeptide (10- and 12-membered hydrogen bonds). This chirality is retained in solution (CD-spectra) and the intramolecular hydrogen bonds involved are additionally characterized by IR- and <sup>1</sup>H-NMR-analysis.

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

[2] L. Barišić, V. Rapić, H. Pritzkow, G. Pavlović, I. Nemet, *J. Organomet. Chem.* **682** (2003) 131-142.

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

**KONJUGATI MAKROLIDA I NESTEROIDNIH  
PROTUUPALNIH LIJEKOVA**  
**MACROLIDE-NON-STEROIDAL  
ANTIINFLAMMATORY DRUG CONJUGATES**

Usm B11

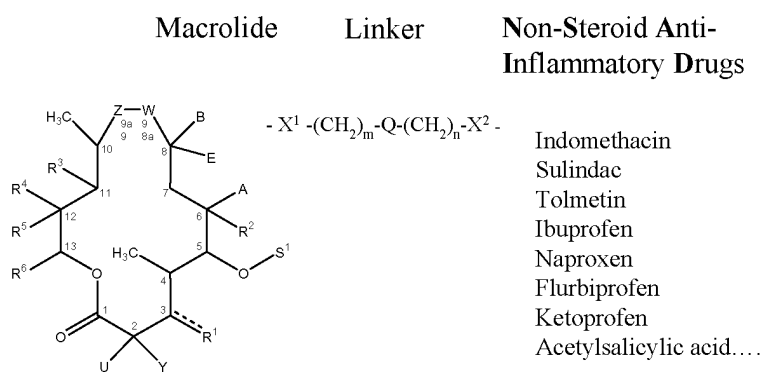
**Stribor Marković, Milan Mesić, Linda Tomašković, Marijana Komac,  
Oresta Makaruha Stegić, Višnja Poljak, Selvira Selmani,  
Gordana Šijan, Boška Hrvačić, Mladen Merćep**

PLIVA Research Institute Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Croatia

Non steroidal anti-inflammatory drugs have a long clinical use for the treatment of various inflammatory diseases like different forms of arthritis. However, these drugs are not devoid of serious side effects affecting gastrointestinal and cardiovascular systems.

We have conjugated different macrolide scaffolds and currently available non steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) [1]. NSAIDs were linked in different position on the 14 and 15 member macrolides.

## M - L - NSAID



These molecules exert enhanced anti-inflammatory activity and different enzyme inhibition profile than classical NSAIDs.

[1] M. Merćep, M. Mesić, L. Tomašković, S. Marković (2004) Novel nonsteroidal anti-inflammatory substances, compositions and methods for their use, PCT WO 2004/005309 A2.

**ŽELJEZOV(III) KLORID / TETRAETIL-ORTOSILIKAT  
KAO UČINKOVIT KATALITIČKI SUSTAV ZA  
BIGINELLIJEVU SINTEZU DIHIDROPIRIMIDINONA**

**FERRIC CHLORIDE / TETRAETHYL ORTHOSILICATE  
AS EFFICIENT CATALYTIC SYSTEM FOR BIGINELLI  
DIHYDROPYRIMIDINONE SYNTHESIS**

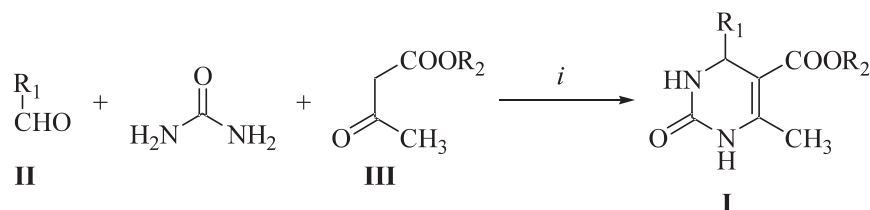
Usm B12

**Ivica Capanec, Mladen Litvić, Ivan Pogorelić, Anamarija Bartolinčić,  
Vinka Drušković, Anita Šporec, Marija Lovrić, Goranka Ljubić,  
Tibi Mohamed Majed, Štefanija Koretić, Tatjana Patik-Mikšaj**

Belupo lijekovi i kozmetika d.d., Služba istraživanja, Radnička c. 224, Zagreb, Hrvatska

Dihidropirimidinoni (**I**) spadaju u važnu skupinu biološki aktivnih spojeva širokog spektra djelovanja. Najznačajniji i najjednostavniji put sinteze tih spojeva je Biginellijsva trokomponentna kondenzacija odgovarajućeg alifatskog ili aromatskog aldehida (**II**), acetoacetatnog estera (**III**) i uree katalizirana različitim protičnim i Lewisovim kiselinama 1,2. Dihidropirimidinoni koji su derivati sterički ometenih aldehida i / ili acetoacetatnih estera primjenom većine opisanih metoda dobivaju se u niskim iskorištenjima.

Pronađeno je da tetraetil ortosilikat djeluje kao učinkovito dehidratacijsko sredstvo u Biginellijsvoj kondenzaciji niza različito supstituiranih aromatskih i alifatskih aldehida (**II**), acetoacetatnih estera (**III**) i uree u prisustvu bezvodna željezova(III) klorida kao katalizatora u vrijućem izopropil-alkoholu.



R<sub>1</sub> = alkil, aril; R<sub>2</sub> = alkil

*i* = 10 mol% FeCl<sub>3</sub> / 1 ekv. Si(OEt)<sub>4</sub> / 2-PrOH / Δ

Opisanom metodom dobiveni su odgovarajući dihidropirimidinoni (**I**), uključujući i sterički ometene, s iskorištenjima od 71-95%.

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

[2] R. Varala, M. M. Alam, S. R. Adapa, *Synlett* (2003) 67-70.



# B

## Posteri Posters



**KINETIČKA I STRUKTURNA SVOJSTVA MUTIRANOG  
OBLIKA ALKALNE FOSFATAZE IZ *E. COLI***  
**KINETIC AND STRUCTURAL PROPERTIES  
OF A MUTANT FORM OF ALKALINE PHOSPHATASE  
FROM *E. COLI***

Post B1

**Stjepan Orhanović, Viljemka Bučević-Popović, Maja Pavela-Vrančić**

Faculty of Natural Sciences, Mathematics and Education,  
N. Tesle 12, Split, Croatia

Alkaline phosphatase (APase, E.C. 3.1.3.1) is a non-specific phosphomonoesterase catalysing the hydrolysis of a large number of phosphomonoesters. Most unresolved questions, relating to the catalytic mechanism of alkaline phosphatase concern the influence of conformational changes and allosteric interactions on the catalytic efficiency. Rigid segments in the polypeptide structure supposedly accomplish transfer of conformational information, between the active sites, across the subunit interface [1]. The importance of the subunit interface and the  $\beta$ -pleated sheet, stretching from underneath an active site to the subunit surface, in the catalytic mechanism has been probed by site-directed mutagenesis. The mutation replacing Thr-81 with Ala was introduced into the APase gene. Thr-81 is located within the  $\beta$ -pleated sheet at the contact surface between the subunits, and forms hydrogen bonds with the analogous Thr-81 from the adjacent subunit [2]. The mutant protein was purified and compared with the wild type APase. Stability of the protein was assessed by thermal and urea denaturation. The affinity for metal ligands and their influence on the quaternary structure was examined by monitoring the inactivation of the enzyme in presence of EDTA. Kinetic properties have been determined in 1 M Tris/HCl, pH 8 and in 0.35 M 2A2M1P, pH 10.5. The mutant enzyme proved to be more sensitive to inactivation with EDTA and to thermal denaturation. Following dialysis in the presence of EDTA the mutant enzyme dissociated into subunits contrary to the wild-type protein that maintains its dimeric structure. The activity of the mutant protein could not be reconstituted upon addition of metal ions. The affinity of the mutant enzyme for the substrate and for inorganic phosphate was reduced in 2A2M1P buffer at pH 10.5. Catalytic constant was reduced twofold in 1 M Tris/HCl, pH 8. The mutation introduced at the subunit interface affected both structural stability of the protein and its kinetic properties emphasising the importance of subunit interaction in the catalytic mechanism.

[1] S. Orhanović, M. Pavela-Vrančić, *Eur. J. Biochem.* **270** (2003) 4356-4364.

[2] E. E. Kim, H. W. Wyckoff, *Clin. Chim. Acta* **186** (1990) 175-187.

**FOSFOLIPIDI MITOHONDRIJA RECIKLIRANOG  
PIVSKOG KVASCA DRUGE GENERACIJE**  
**PHOSPHOLIPIDS OF THE MITOCHONDRIA OF  
RECYCLED BREWER'S YEAST  
OF THE SECOND GENERATION**

Post B2

**Anđelija Misita, Branka Blagović, Jasminka Rupčić**

Medicinski fakultet, Braće Branchetta 20, Rijeka, Hrvatska

Bottom fermenting brewer's yeast is used traditionally for the production of lager beer. Aerobically grown pure culture of the brewer's yeast undergoes changes of its physiological properties during the fermentative cycle in anaerobic process of alcoholic fermentation. It is the main reason why in industrial beer production up to the fifth generation of yeast cells are usually used.

Mitochondria are the central metabolic organelles and their functional state plays a critical role in brewing yeast physiology and fermentation performance. It is well established that ethanol tolerance of brewer's yeast is closely tied to its lipid composition.

In this work phospholipid composition of the mitochondria of recycled brewer's yeast (the second generation) from Buzet brewery "BUP" has been analyzed.

Mitochondria were isolated from the yeast cells after enzymatic disruption of the cell wall. Individual phospholipid classes were separated from total lipids by two-dimensional thin-layer chromatography and quantified spectrophotometrically as inorganic phosphorus.

The content of total phospholipids in the mitochondria expressed vs. proteins accounted for 0,15 mg/mg. Major phospholipid classes were phosphatidylcholine (29,0% of total phospholipids), phosphatidylinositol (26,5%) and phosphatidylethanolamine (19,1%). Cardiolipin, typical mitochondrial phospholipid, made up 6,0%.

Data obtained indicated that ethanol, which accumulated during fermentation, and anaerobic conditions both affected mitochondrial phospholipid composition.

**IZOLACIJA SILIMARINA IZ SJEMENA SIKAVICE  
(*Silybum marianum*) I ODREĐIVANJE NJEGOVE  
ANTIOKSIDACIJSKE AKTIVNOSTI****ISOLATION OF SYLIMARIN FROM THE SEED  
OF THE MILK THISTLE (*Silybum marianum*) AND  
DETERMINATION OF ITS ANTIOXIDANT ACTIVITY**

Post B3

**Dajana Gašo-Sokač, Valentina Šimunić, Spomenka Kovač**

Prehrambeno tehnološki fakultet, Kuhačeva 18, Osijek

Sikavica, *Silybum marianum*, jednogodišnja je ili višegodišnja biljka koja samoniklo raste na području Sredozemlja. Iako je cijela biljka korisna, najcjenjenije je sjeme u kojem je aktivni sastojak, silimarin, zastupljen u najvećoj koncentraciji. Silimarin je smjesa flavonolignana od kojih je glavni konstituent silibin (80%, w/w), s malim količinama silidijanina, silikristina, izosilibina i taksifolina. Silimarin potiče obnavljanje stanica jetre te štiti od različitih hepatotoksičnih agenasa. Primjenjuje se u liječenju trovanja gljivama, hepatitisa i žutice [1]. Silimarin posjeduje antioksidacijska svojstva i sprječava peroksidaciju masti i oštećenje staničnih membrana. Potiče aktivnost enzima superoksid dizmutaze (SOD) koji djeluje kao hvatač slobodnih radikala i čija je aktivnost veća od aktivnosti vitamina E.

Sjeme sikavice sadrži relativno veliku količinu ulja (do 20 %) koje se uklanja prije same izolacije silimarina. Ulje je bogato esencijalnim fosfolipidima i sadrži relativno veliku količinu vitamina E, te je stoga interesantno kao prirodni izvor tog vitamina. Sjeme sikavice sadrži do 6 % silimarina. Cilj ovog rada bio je ispitati najbolje uvjete izolacije ulja i silimarina iz usitnjenog sjemena. Najbolji rezultati izolacije ulja ostvareni su ekstrakcijom po Soxhletu uz otapalo heksan. Sadržaj ulja izoliranog na taj način iznosio je oko 20 %. Iz odmašćenog sjemena izoliran je silimarin, a izolacija na sobnoj temperaturi miješanjem kroz pet dana u acetonu kao otapalu dala je najbolje rezultate. Iskorištenje ekstrakcije iznosilo je 4 %.

Ispitivana je antioksidacijska aktivnost [2] izoliranog silimarina uporabom 2,2-difenil-1-pikrilhidrazila (DPPH), mjerenjem apsorbancije na 515 nm. Aktivnost je procijenjena na temelju smanjenja apsorbancije, a što je posljedica promjene boje DPPH iz ljubičaste u žutu usljed redukcije. Uspoređivane su antioksidacijske aktivnosti izoliranog silimarina, askorbinske, taninske i galne kiseline, te standarda silibina, različitih koncentracija (0,1-0,5 mg/mL).

[1] H. Kohno, T. Tanaka, K. Kawabata, Y. Hirose, S. Sugie, H. Tsuda, H. Mori, *Int. J. Cancer*. **101** (2002) 461-468.

[2] H. Qian, V. Nihorimbere, *J. Zhejiang Uni SCI*. **6** (2004) 676-683.

**ANTIOKSIDACIJSKA AKTIVNOST ANTOCIJANINA  
IZOLIRANIH IZ PET RAZLIČITIH SORTI VIŠANJA**  
**FREE RADICAL SCAVENGING ACTIVITY OF  
ANTHOCYANINS ISOLATED FROM FIVE DIFFERENT  
CHERRY CULTIVARS**

Post B4

**Valentina Šimunić, Dajana Gašo-Sokač, Spomenka Kovač**

Prehrambeno tehnološki fakultet, Kuhačeva 18, Osijek, Hrvatska

Najraširenija i najvažnija skupina biljnih pigmenata topljivih u vodi su antocijanini. Oni su odgovorni za širok spektar boja u biljkama uključujući plavu, purpurnu, ljubičastu, crvenu i narančastu.

Antocijanini se ubrajaju u flavonoide zbog karakterističnog  $C_6C_3C_6$  ugljikovog kostura. Dokazano je da antocijaninski spojevi posjeduju antioksidacijska svojstva. Potpuno konjugirane strukture antocijanina u kojima je moguća delokalizacija elektrona daju vrlo stabilne radikalske produkte i zbog toga posjeduju značajnu antioksidacijsku aktivnost.

U ovom su istraživanju antocijanini iz 5 različitih sorti višanja uzgojenih na području Slavonije i Baranje izolirani kolonskom kromatografijom na Amberlit XAD-2 smoli te identificirani pomoću HPLC/MS metode. Za analizu je korištena RP-18 kolona i DAD detektor, a mjerenje je izvršeno pri valnoj duljini od 518 nm. Analizom je dokazana prisutnost cijanidin-3-glukozilrutinozida i cijanidin-3-rutinozida.

Pomoću DPPH metode određena je antioksidacijska aktivnost antocijanina za svaku pojedinu sortu višanja. Antioksidacijska aktivnost ispitanih antocijaninskih spojeva određena je uz pomoć 2,2-difenil-1-pikrilhidrazilnih (DPPH) radikala.

Otopina DPPH pripravljena je u apsolutnom etanolu dok su kristalični antocijanini izolirani iz višanja otopljeni u metanolu pri čemu je pripravljena serija od deset različitih koncentracija. Antioksidacijska aktivnost određena je spektrometrijski mjerenjem apsorbancije pri valnoj duljini od 515 nm.

Dobiveni rezultati pokazuju djelotvornost antocijaninskih spojeva kao hvatača slobodnih radikala. DPPH radikal pokazuje snažan apsorpcijski maksimum pri 515 nm u području vidljivog spektra pri čemu je purpurne boje. Sparivanjem nesparenog elektrona u prisutnosti donora vodikovog atoma tj. hvatača slobodnog radikala smanjuje se intenzitet apsorpcije. Tada se DPPH reagens reducira do DPPHH oblika što rezultira promjenom boje iz purpurne u žutu.

**SINTEZA METILNIH ESTERA MASNIH KISELINA  
IZ PRIRODNIH ULJA**

**SYNTHESIS OF FATTY ACID METHYL ESTERS  
FROM NATURAL OILS**

**Šaćira Mandal, Božo Banjanin**

Farmacutski fakultet, Čekaluša 90, Sarajevo, Bosna i Hercegovina

Post B5

There has recently been increased interest for use of natural oils as reproducible raw materials for pharmaceutical, cosmetic and detergent industry. The preparation of fatty acid methyl esters (FAME)s is very important for lipid analysis in food industry. The aim of this work was to perform the total synthesis of FAMEs from natural oils (almond, olive and castrol oils) and to investigate the optimal conditions for synthetic preparation of methyl esters of fatty acids by reaction of transesterification catalysed by homogeneous alkaline catalysts. The synthesis was performed at three different temperatures 25, 40 and 55 °C under reflux during four hours in two parallels. Results obtained from methanolysis of these vegetable oils showed that temperature and types of vegetable oils had influences on reaction mechanism and yields of parallels products e.g. FAMEs. The olive oil was easily transformed into the corresponding methyl esters at all temperatures. Almond oil showed the same behaviour. The castrol oil was transesterified successfully only at higher temperature (55 °C). However, this process was very simple with remarkable yields of products and encouraging prospects for industrial application.

**TRAUMOM POTAKNUTO OSLOBAĐANJE MASNIH  
KISELINA U POVRIJEĐENOM TKIVU LEĐNE  
MOŽDINE**

**TRAUMA-INDUCED RELEASE OF FREE FATTY ACIDS  
IN INJURED SPINAL CORD TISSUE**

Post B6

**Radojka Pantović<sup>1</sup>, Pero Draganić<sup>2</sup>, Vesna Eraković<sup>3</sup>, Branka  
Blagović<sup>1</sup>, Čedomila Milin<sup>1</sup>, Ante Simonić<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Department of Chemistry and Biochemistry, Medical School, University of Rijeka,  
Braće Branchetta 20, Rijeka, Croatia

<sup>2</sup>Department of Pharmacology, Medical School, University of Rijeka,  
Braće Branchetta 20, Rijeka, Croatia

<sup>3</sup>Pliva Research Institute Ltd., Prilaz baruna Filipovića 25, Zagreb, Croatia

Traumatic injury of the spinal cord leads to a series of pathological events that result in tissue necrosis and paralysis. Among the earliest biochemical reactions are hydrolysis of membrane phospholipids, release of fatty acids, production of biologically active eicosanoids, and peroxidation of lipids. In rabbits, medial dorsal lumbar laminectomy was performed under pentobarbital sodium anaesthesia. In some animals laminectomy was followed by contusion of the spinal cord, provoked by a strike of 150 g-cm by using modified technique of Albin. Spinal cord samples from the impact injury site were taken and frozen in liquid nitrogen. For the isolation and purification of total lipids, a modified method by Folch was used. The free fatty acids (FFAs) were separated from the total lipid extract by preparative thin-layer chromatography. Free fatty acids, in the form of the corresponding methyl esters, were identified using gas chromatography. The quantification was done using the internal standard. The level of all analyzed free fatty acids (palmitic, stearic, oleic, arachidonic and docosahexaenoic) was increased in the spinal cord of experimental animals after neurotrauma. The results show that the accumulation of FFAs, especially arachidonic acid, a precursor of prostaglandins and leukotrienes, is a possible indicator of nervous cell damage.



## PROUČAVANJE ENANTIOSELEKTIVNOSTI LIPAZA STUDY OF LIPASE ENANTIOSELECTIVITY

**Sanja Tomić<sup>1</sup>, Michael Ramek<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Technische Universität Graz,  
Brockmannngasse 27/4, Graz, Austria

Post B7

Syntheses and resolutions catalysed by micro-organism enzymes are among the best methods for the preparation of enantiomerically pure compounds. The most versatile biocatalysts are microbial lipases (glycerol ester hydrolases) that carry out a range of bioconversion reactions among which enantioselective hydrolyses and transesterification are especially useful because they can be applied to a wide range of substrates.

We have selected *Burholderia cepacia* lipase (BCL) for our study since it shows good enantioselectivity towards both primary and secondary alcohols, contrary to most other microbial lipases, which show low enantioselectivity towards primary alcohols.

Previously, we developed models for predicting lipase stereoselectivity towards primary and secondary alcohols according to their structural parameters [1]-[4]. In this work we concentrated to the BC lipase active site and, using combined force field and quantum mechanical methods, studied the proton transfer reactions. This investigations are prompted by the fact that the tetrahedral intermediate (TI) formed in the reactions catalysed by lipases is unstable, and the enzyme-inhibitor(s) complex is just its crude approximation. We performed semiempirical (AM1) and *ab initio* calculations for the series of TI models derived either by force field methods or determined by X-ray crystallography in order to elucidate the process of the lipase catalysed esterification.

- [1] S. Tomić, V. Dobovičnik, V. Šunjić, B. Kojić-Prodić, *Croatica Chemica Acta* **74** (2001) 343-357.
- [2] S. Tomić, B. Kojić-Prodić, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **21** (2002) 241-252.
- [3] S. Tomić, *Designing Drugs and Crop Protectants: processes, problems and solutions*, Blackwell Publishing Ltd. Oxford, UK, 2003, pp. 326-328.
- [4] S. Tomić, B. Bertoša, B. Kojić-Prodić, I. Kolosvary, *Tetrahedron: Asymmetry* **15** (2004) 1163-1172.

## SPINSKO OBILJEŽAVANJE OVALBUMINA SPIN LABELLING OF OVALBUMIN

Post B8

**Marija Brgles<sup>1</sup>, Krunoslav Miroslavljević<sup>2</sup>, Ruža Frkanec<sup>1</sup>,  
Vesna Noethig-Laslo<sup>2</sup>, Jelka Tomašić<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Immunology, Inc., Rockefellerova 10, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Rudjer Bošković Institute, Bijenička 54, Zagreb, Croatia

Ovalbumin (OVA) is the major protein in avian egg-white and was one of the first proteins to be isolated in a pure form. It belongs to the serpin (serine protease inhibitors) family but it lacks any protease inhibitory activity. Its ready availability in large quantities has led to its wide-spread use as a standard preparation in studies of the structure and properties of proteins, and in experimental models of allergy [1]. Among the others OVA has been used as a model protein antigen in our investigations of adjuvant effects of immunostimulating peptides [2]. Spin labelling was successfully applied in the study of interactions of peptidoglycan monomer and structurally related adamantyltripeptides with lipid bilayers in liposomes [3]. The aim of the present study has been to investigate the possible interactions of OVA with immunostimulating peptides and with liposomal bilayers by electron spin resonance (ESR).

Ovalbumin was spin labelled with 4-maleimido-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO-maleimide). Spin labelled OVA (SL-OVA) was purified by column chromatography. Fractions containing SL-OVA were concentrated by ultrafiltration on Centricon Centrifugal Filter Devices. The interactions of SL-OVA with phospholipids in liposomal bilayers and with immunological adjuvant peptidoglycan monomer were investigated. The ESR study demonstrated that there was no interaction between OVA as an antigen and peptidoglycan monomer as adjuvant. Also, no interactions with liposomal membranes were detected.

On the other hand, the reaction of OVA as an antigen and OVA-specific antibodies was recorded as a change in EPR spectra of SL-OVA. Thus it was also demonstrated that spin labelling has no influence on binding of the antibodies to OVA.

[1] J. A. Huntington, P. E. Stein, *J. Chromatogr. B.* **756** (2001) 189-198.

[2] J. Tomašić, I. Hanzl-Dujmović, B. Špoljar, B. Vranešić, M. Šantak, A. Jovičić, *Vaccine* **18** (2000) 1236-1243.

[3] R. Frkanec, V. Noethig Laslo, B. Vranešić, K. Miroslavljević and J. Tomašić, *Biochim. Biophys. Acta*, **1611** (2003) 187-195.

## MEHANIZAM NASTAJANJA CIJANOGVANIDINA U REAKCIJI PRIPRAVE TRIGVANIDA

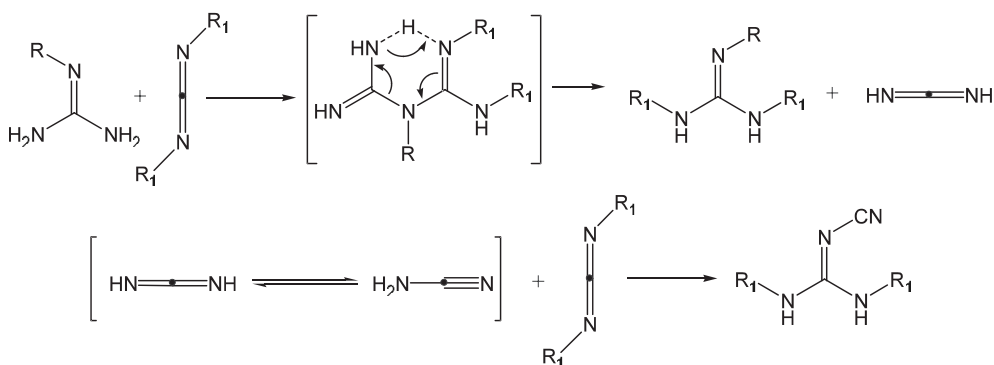
### MECHANISM OF CYANOGUANIDINE FORMATION DURING TRIGUANIDE SYNTHESIS

Post B9

Vjekoslav Štrukil, Zoran Glasovac, Mirjana Eckert-Maksić

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

Kvantno-kemijskim računima je pokazano da povećanjem broja sraštenih gvanidinskih podjedinica raste njihova bazičnost [1]. Za razliku od gvanidina i bigvanida, čija je priprava detaljno opisana u literaturi [2], primjeri priprave trigvanida su vrlo rijetki. Do sada je opisano svega nekoliko derivata trigvanida polazeći iz supstituirane oksadiazinijeve soli [3] te dvojbjeni podaci o nastanku trigvanida iz bigvanida i izotiocijanata ili cijanamida [2, 4].



U pokušaju priprave trigvanida iz monosupstituiranog gvanidina i dizopropilkarbodiimida, kao jedan od produkata reakcije izoliran je *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>3</sup>-diizopropil-*N*<sup>2</sup>-cijanogvanidin. Mehanizam nastajanja ovog nusprodukta istražen je primjenom kvantno-kemijskih računa. Pretpostavljeni mehanizam reakcije nastajanja cijanogvanidina uključuje trialkilirani bigvanid kao intermedijar koji se, pri reakcijskim uvjetima cijepa na cijanamid i trisupstituirani gvanidin.

- [1] Z. B. Maksić, B. Kovačević, *J. Org. Chem.* **65** (2000) 3303-3309.  
 [2] F. Kurzer, E. D. Pitchfork, *Forscht. Chem. Forsch.* **10** (1968) 375-472.  
 [3] C. Möllers, J. Prigge, B. Wibbeling, R. Fröhlich, A. Brockmeyer, H. J. Schäfer, E. Schmälzlin, C. Bräuchle, K. Meerholz, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Org. Chem.* (2003) 1198-1208.  
 [4] A. P. Montague, British patent GB 836912, 09.06.1960.

Post B10

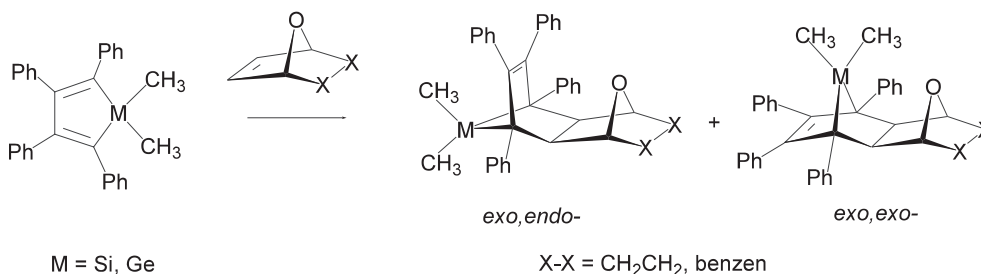
**SINTEZA POLICIKLIČKIH ORGANOMETALNIH  
SPOJEVA POD VISOKIM TLAKOM I  
KVANTNO-KEMIJSKI STUDIJ REAKTIVNOSTI  
CIKLIČKIH ORGANOMETALNIH DIENA**

**SYNTHESIS OF POLYCYCLIC ORGANOMETALLIC  
COMPOUNDS UNDER HIGH PRESSURE AND  
QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF REACTIVITY  
OF CYCLIC ORGANOMETALLIC DIENES**

**Davor Margetić, Mirjana Eckert-Maksić, Srećko Kirin**

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

U priopćenju će biti opisane visokotlačne sinteze [1] novih policikličkih struktura koje posjeduju silicij i germanij na premoštenjima (organometalnih derivata biciklo[2.2.1]-hept-2-ena). Organometalni ciklički dieni 1-sila-2,3,4,5-tetrafenil-1,1-dimetilciklopenta-2,4-dien, 1-sila-2,5-difenil-1,1-dimetilciklopenta-2,4-dien i 1-germa-2,3,4,5-tetrafenil-1,1-dimetil- ciklopenta-2,4-dien podliježu [4p+2p] cikloadicijskim reakcijama sa 7-oksanobornenskim derivatima dajući 7-silanobornenske ili 7-germanobornadienske produkte [2, 3, 4]. Diskutirat će se i rezultati semiempirijskih kvantno-kemijskih računa cikloadicijskih svojstava silola i germola u cikloadicijskim reakcijama, te uzroci *exo,exo-//exo,endo-* stereospecifičnosti reakcija.



[1] K. Matsumoto, R. M. Acheson (eds.), *Organic Synthesis at High Pressures*, Wiley, New York, 1990.

[2] S. I. Kirin, M. Eckert-Maksić, *Kem. Ind.* **48** (1999) 335-343.

[3] S. I. Kirin, F.-G. Klärner, M. Eckert-Maksić, *Synlett* **3** (1999) 351-353.

[4] S. I. Kirin, D. Vikić-Topić, E. Meštrović, B. Kaitner, M. Eckert-Maksić *J. Organomet. Chem.* **566** (1998) 85-90.

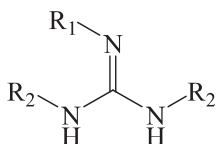
**KATALITIČKA AKTIVNOST  
N,N',N''-TRISUPSTITUIRANIH GVANIDINA  
CATALYTIC ACTIVITY OF  
N,N',N''-TRISUBSTITUTED GUANIDINES**

Post B11

**Zoran Glasovac, Mirjana Eckert-Maksić**

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

Poznato je da se gvanidini koriste kao katalizatori u mnogobrojnim organskim reakcijama, kao i da njihova katalitička aktivnost bitno ovisi o bazičnosti [1]. Jedan od pristupa povećanju bazičnosti osnovne molekule zasniva se na uvođenju supstituenata koji mogu stabilizirati gvanidinijev kation stvaranjem intramolekulske vodikove veze (IMHB) [2].



1.  $R_1 = R_2 = \text{propil}$
2.  $R_1 = 3\text{-(dimetilamino)propil}$ ;  $R_2 = \text{propil}$
3.  $R_1 = \text{propil}$ ;  $R_2 = 3\text{-(dimetilamino)propil}$
4.  $R_1 = R_2 = 3\text{-(dimetilamino)propil}$

S ciljem provjere katalitičke aktivnosti takvih spojeva, pripremljeni su trisupstituirani derivati gvanidina **1-4**. U izlaganju će se razmatrati njihova primjena u reakcijama transesterifikacije biljnih ulja, nitroaldolnoj kondenzaciji (Henryeva reakcija) i Knoevenagelovoj reakciji.

[1] Npr. R. Chinchila, C. Najera, P. Sanchez-Aguilo, *Tetrahedron: Asymmetry* **5** (1994) 1393-1402; G. Gelbard, F. Vielfaure-Joly, *React. Funct. Polym.* **48** (2001) 65-74.

[2] B. Kovačević, Z. B. Maksić, *Chem. Eur. J.* **8** (2002) 1694-1702; B. Kovačević, Z. Glasovac, Z. B. Maksić, *J. Phys. Org. Chem.* **15** (2002) 765-774.

## MIKROVALNA SINTEZA PIRAZOLA 1,3-DIPOLARNOM CIKLOADICIJOM DIAZO-SPOJEVA I ACETILENA

Post B12

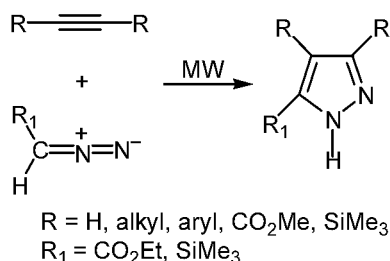
### MICROWAVE-ASSISTED PREPARATION OF PYRAZOLES BY 1,3-DIPOLAR CYCLOADDITION OF DIAZO COMPOUNDS TO ACETYLENES

Irena Zrinski, Mirjana Eckert-Maksić

Division of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute,  
P. O. B. 180, Zagreb, Croatia

Pyrazole derivatives are of special interest due to wide application in pharmaceutical and agrochemical industry [1, 2]. The commonly used methods for preparing these heterocycles involve reaction between hydrazines with  $\beta$ -difunctional compounds [3] and 1,3-dipolar cycloaddition of diazo compounds to triple bonds [4].

We here report the application of controlled microwave heating in the preparation of pyrazole library starting from diazo compounds and acetylenes using eco-friendly neat reactions.



Microwave assisted 1,3-dipolar cycloadditions of electron-deficient diazo compounds with acetylenes have not been reported as yet.

- [1] J. Elguero, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, A. Katritzky, Ed.; Pergamon Press, Oxford, 1984, Vol. 5, pp. 277-282.
- [2] J. Elguero, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, I. Shinkai, Ed.; Elsevier, Oxford, 1996, Vol. 3, pp. 3-75.
- [3] A. N. Kost, I. I. Grandberg, *Adv. Heterocycl. Chem.* 1966, 6, 347-492.
- [4] A. Padwa, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1984, Vol. I.

**STUDIJ CIKLIZACIJE I STRUKTURNA  
KARAKTERIZACIJA MAKROCIKLIČKIH  
POLI(TIOLAKTONA)**

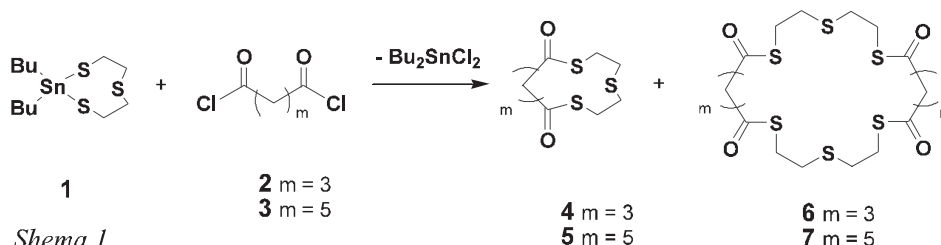
**CYCLIZATION STUDY AND STRUCTURAL  
CHARACTERIZATION OF MACROCYCLIC  
POLY(THIOLACTONES)**

Post B13

**Ines Vujasinović, Krešimir Molčanov, Zoran Štefanić,  
Jelena Veljković, Kata Mlinarić-Majerski, Biserka Kojić-Prodić**

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

Krunasti taeteri pokazali su se vrlo efikasni pri kompleksiranju specifičnih metalnih iona poput  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$ . Brojne strukturne različitosti metalnih kompleksa potakle su različite grupe na istraživanje novih sintetskih puteva, kao i proučavanje svojstava ovih koordinacijskih liganada [1]. Metoda za pripremu makrocikličkih politijskih spojeva uporabom cikličkih kositarpolitiana kao aktivirajućih ditiola, koja je razvijena u našem laboratoriju [2], pokazala se vrlo efikasnom u pripravi makrocikličkih politijskih spojeva s pimeloil-dikloridom. Isti model primijenjen je i u studiju ciklizacije templata **1**, s pentan-1,5-dioil-dikloridom (**2**) i heptan-1,7-dioil-dikloridom (**3**), nastojeći utvrditi utjecaj duljine umetnutog lanca na omjer nastalih produkata ciklizacije (shema 1).



Shema 1.

Molekulske strukture nastalih spojeva **4**, **5**, **6** i **7** određene su spektroskopskim metodama, a njihove konformacije u čvrstom stanju i kristalne strukture metodom rendgenske strukturne analize. U spojevima s manjim prstenovima, **4** i **5**, sumporovi su atomi usmjereni više prema unutrašnjosti prstenova (konformacije *endo* ili između *exo* i *endo*), dok su u spojevima s većim prstenovima, **6** i **7**, sumporovi atomi okrenuti prema van (*exo*). Također, veći prstenovi zbog manje napetosti zauzimaju izduženije konformacije. U kristalima spoja **6** molekule se nalaze u dvije konformacije (jedna raširena a druga izdužena) koje se slabim vodikovim vezama povezuju u dva naizmjenična i simetrijski neekvivalentna sloja. Za slaganje molekula u svim ovim strukturama, odgovorne su slabe vodikove veze C-H $\cdots$ O, a kod spojeva **5** i **7** prisutne su još i C-H $\cdots$ S veze. Spojevi **4**, **5** i **6** tvore slojevite strukture, dok se molekule spoja **7** povezuju u 3D rešetku.

[1] A. J. Blake, M. Schröder, *Adv. Inorg. Chem.* **35** (1990) 1-80.

[2] I. Vujasinović, J. Veljković, K. Mlinarić-Majerski, *J. Org. Chem.* **69** (2004) 8550-8553.

## SINTEZA I STRUKTURA 2-ADAMANTIL-3-HIDROKSIBUTANSKE KISELINE

### THE SYNTHESIS AND STRUCTURE OF 2-ADAMANTYL-3-HYDROXYBUTYRIC ACID

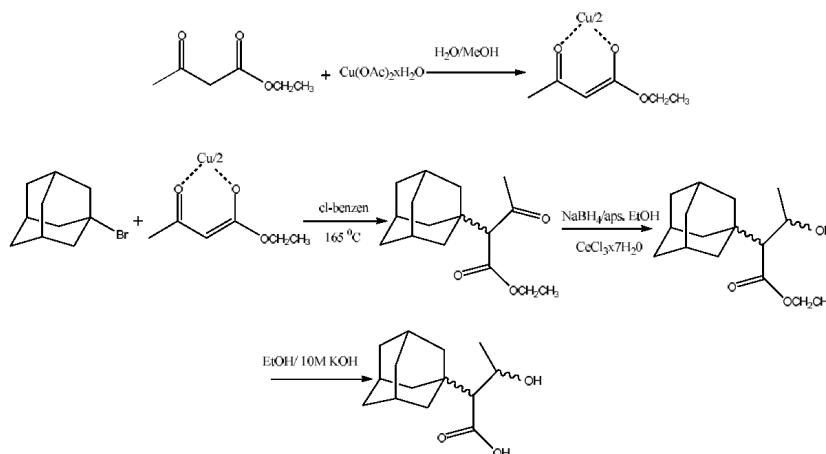
Post B14

Marija Matković, Jelena Veljković, Kata Mlinarić-Majerski

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Hidroksikiseline u prirodi pojavljuju se u sastavu biopolimera zvanih polihidroksialkanoati [1]. Najznačajniji predstavnik ove grupe polimera jest poli(*R*)-3-hidroksibutirat. Do danas su poznate brojne strukturne modifikacije 3-hidroksibutanske kiseline [1]. Hidroksikiseline se ugrađuju u različite depsipeptide tj. spojeve unutar kojih se pojavljuje esterska veza kao analog peptidnoj vezi [2]. Među depsipeptidima osobito su zanimljivi ciklodepsipeptidi [3] od kojih su neki i prirodnog porijekla. Ciklodepsipeptidi su poznati po svojstvu selektivnog transporta iona kroz membrane, a također i po antibiotskom djelovanju [3].

Pretpostavlja se da bi adamantantske hidroksikiseline uslijed prisustva voluminozne i lipofilne adamantil skupine trebale imati utjecaj na lipofilnost makrocikla u koji su ugrađene. Sintetizirana je 2-adamantil-3-hidroksibutanska kiselina u nizu sintetskih koraka kako slijedi:



Etilni derivati dijastereoizomera odvojeni su kromatografijom na koloni silikagela. U tijeku je priprava depsipeptida i daljnje razdvajanje sva četiri enantiomerna oblika (*SS*, *RR*, *SR* i *RS*).

[1] H. M. Müller, D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **32** (1993) 477-502.

[2] O. Kuisle, E. Quiñoá, R. Riguera, *J. Org. Chem.* **64** (1999) 8063-8075.

[3] D. Ranganathan, V. Haridas, K. P. Madhusudanan, R. Roy, R. Nagaraj, G. B. John, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 11578-11584.



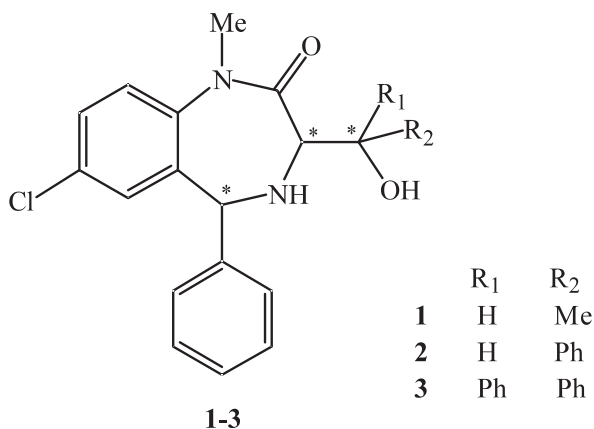
**KIRALNI 1,3,4,5-TETRAHIDROBENZODIAZEPINI  
 KAO LIGANDI U ASIMETRIČNIM REDUKCIJAMA**  
**CHIRAL 1,3,4,5-TETRAHIDROBENZODIAZEPINES –  
 LIGANDS FOR ASYMMETRIC REDUCTION  
 REACTIONS**

Post B15

**Dragan Šepac, Zdenko Hameršak, Aleksandar Višnjevac**

Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, Zagreb, Croatia

Enantiomerno čisti amino alkoholi **1-3** pripremljeni su redukcijom odgovarajućih 1,3-dihidrobenzodiazepina s  $\text{NaBH}_4/\text{TiCl}_4$  kompleksom [1]. Tijekom redukcije dolazi do stereospecifičnog transfera hidridnog iona s  $\text{Ti-BH}_4$ -aminoalkoksidnog kompleksa na azometinsku vezu.



Apsolutne konfiguracije na kiralnim centrima određene su rendgenskom strukturnom analizom. Pripremljeni ligandi ispitani su u reakcijama asimetrične hidrogenacije acetofenona njihovim  $\text{Ru(II)}$  [2] i oksazaborolidinskim [3] kompleksima.

[1] H. Spreitzer, G. Buchbauer, C. Puringer, *Tetrahedron Lett.* **45** (1989) 6992-7002.

[2] W. Leitner, M. J. Brown, H. Brunner, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 152-159.

[3] J. C. Corey, C. J. Helal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 1986-2012.

**SINTEZA I MEZOGENA SVOJSTVA  
SALICILALDIMINSKIH DIMERA**

**SYNTHESIS AND MESOGENIC PROPERTIES OF  
SALICYLALDIMINE DIMERIC MOLECULES**

Post B16

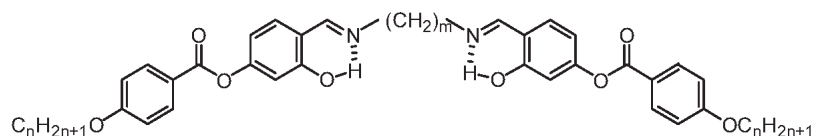
Maja Šepelj<sup>1</sup>, Andreja Lesac<sup>1</sup>, Duncan W. Bruce<sup>2</sup>, Zdenko Hameršak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>School of Chemistry, University of Exeter, Stocker Road, Exeter, EX4 4QD, UK

Recent discovery of ferroelectric properties in dimeric compounds with odd number of methylene groups in the flexible alkylene spacer increased interest in this class of compounds [1].

Previously we reported on dimeric molecules based on alkoxybenzoyl-oxyphenyl groups connected to the spacer unit by imine functions. Those molecules showed strong effect of the alkylene spacer parity and terminal chain length on the liquid-crystalline properties. Continuing our research we prepared two new series of dimeric molecules (**I**, **II**) based on salicylaldimine moiety. These molecules possess hydroxy function which hydrogen bonds into the imine nitrogen to give six-membered ring structure which rigidifies the molecule and has an impact on mesogenic properties.



**I**  $m = 7, n = 4, 6, 8, 10, 12, 14$

**II**  $m = 8, n = 4, 6, 8, 10, 12, 14$

According to the textures all the compounds display mesogenic properties. Generally, compounds with even number of carbon atoms in the spacer behave like rods while compounds with odd number show the properties characteristic for bent shape molecules.

[1] S.-W. Choi, M. Zennyoji, Y. Takanishi, H. Takezoe, T. Niori, J. Watanabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **328** (1999) 185.

**NOVE KIRALNE NEPOKRETNE FAZE PIRKLEOVOG  
TIPA S MIJEŠANIM  $\pi$ -AKCEPTORSKIM I  
 $\pi$ -DONORSKIM SVOJSTVIMA**

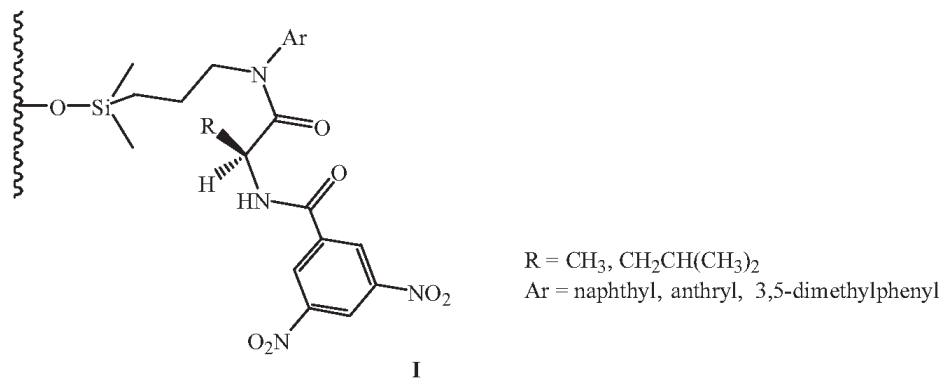
**NEW PIRKLE-TYPE CHIRAL STATIONARY PHASES  
WITH MIXED  $\pi$ -ACCEPTOR AND  $\pi$ -DONOR  
PROPERTIES**

Post B17

**Davorka Moslavac Forjan, Vladimir Vinković**

Ruđer Bošković Institute, P.O.B. 180, Zagreb, Croatia

Liquid chromatographic resolution of enantiomers on chiral stationary phases (CSPs) has been known as one of the most convenient and accurate tools for evaluation of purity and preparative separation of enantiomers, recently even on industrial scale. Consequently, various CSPs for this purpose have been developed. Pirkle-type CSPs have been known to separate enantiomers by forming energetically different transient diastereomeric  $\pi$ -donor/ $\pi$ -acceptor complexes. For the effective formation of such complexes between the CSP and racemic analyte, Pirkle-type CSPs have been usually designed to contain  $\pi$ -acidic (acceptor) or/and  $\pi$ -basic (donor) aromatic rings. In this study we wish to report the process of developing a new chiral stationary phases, general structure **I**, derived from the selected amino acids, consisted of both  $\pi$ -acidic and  $\pi$ -basic groups.



All CSPs contain a strong  $\pi$ -acidic *N*-3,5-dinitrobenzoyl group, which is expected to interact with  $\pi$ -basic aromatic derivatives, and  $\pi$ -basic naphthyl, 3,5-dimethylphenyl or anthryl group, which can be utilized for interactions with the  $\pi$ -acidic racemic analytes. The chiral selector is covalently bound at silica surface with the spacer placed behind the chiral center, so that in the stationary phase the chiral hole of the selector is ideally open for analyte approach.

## PRIPRAVA I SPEKTROSKOPIJSKA EVALUACIJA KIRALNIH SELEKTORA U KIRALNIM NEPOKRETNIM FAZAMA

### SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC EVALUATION OF CHIRAL SELECTORS IN CHIRAL STATIONARY PHASES

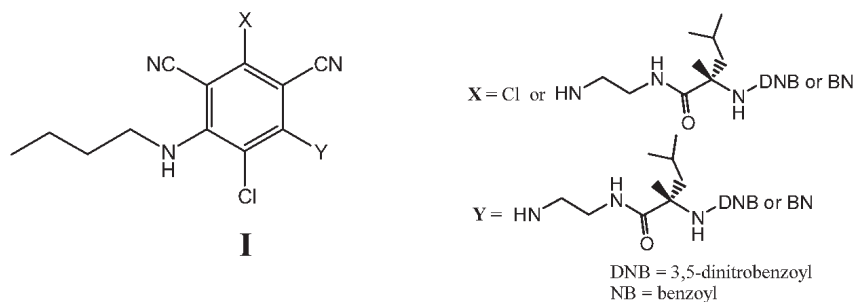
Post B18

Goran Landek, Darko Kontrec, Vladimir Vinković

Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, Zagreb, Croatia

The enhanced demand for enantiomerically pure compounds (EPC) has led to the development of a variety of enantioselective separation methods, like very useful one emerged liquid chromatography which use chiral stationary phases (CSPs). One of the most used CSPs named brush or Pirkle type CSP consists of small optically active compounds covalently bound to silica gel. Generally, mechanism of chiral recognition on this type of CSPs is based on noncovalent interactions ( $\pi$ - $\pi$  interactions, hydrogen bonding attractions and van der Waals interactions) between enantiomers of analyte and CSP. Hydrogen bonding is the most often achieved by the amide group, and  $\pi$ - $\pi$  interactions by aromatic groups with strong  $\pi$ -donor or  $\pi$ -acceptor characteristics.

Recently, we have developed a number of original brush-type CSPs using 1,3-dicyano-2,4,5,6-tetrachlorobenzene as a branching achiral unit. Prepared CSPs achieved in some cases the excellent enantioseparations, particularly for racemates with  $\pi$ -acceptor characteristics. Here we present the synthesis of the set of new chiral selectors with general structure **I** that imitate the structure of some previously described CSPs [1, 2].



Using UV, CD and IR spectroscopies and the various NMR techniques we are attempting to explain the supramolecular structure of the synthesized selectors and molecular recognition mechanism on such CSPs.

[1] D. Kontrec, V. Vinković, A. Lesac, V. Šunjić, M. Hollosi, *Tetrahedron: Asymmetry* **10** (1999) 1935-1945.

[2] D. Kontrec, A. Abatangelo, V. Vinković, V. Šunjić, *Chirality* **13** (2001) 294-301.

**NOVI DERIVATI DIACETILENSKIH  
DEHIDROBENZOANULENA**  
**NOVEL DIACETYLENIC DEHYDROBENZOANNULENE  
DERIVATIVES**

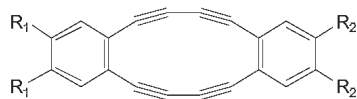
Post B19

**Boris Zimmermann, Goran Baranović**

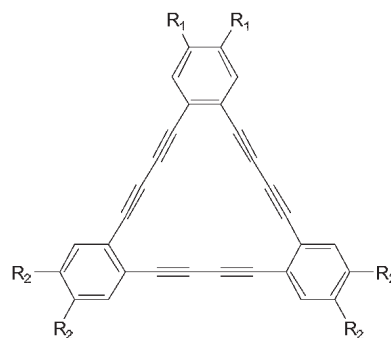
Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute,  
Bijenička c. 54, Zagreb, Croatia

Dehydrobenzoannulenes have potential of forming new photonic and electronic materials as well as carbon-rich conductive polymers. The donor/acceptor dehydrobenzo [18]annulenes attracted special interest given that this kind of push-pull systems are good candidates for use in nonlinear optics, while related donor/acceptor dehydrobenzo [12]annulenes remained unexplored with respect to their ability of providing a communication through the conjugated bridge.

Cyclic dimers (**1**) and trimers (**2**) of 1,2-diethynylbenzenes were prepared by multi-step synthesis, from diiodoarenes *via* 1,2-diethynylbenzenes and oxidative coupling. In this manner we obtained dehydrobenzo[12]annulenes with electron donor groups **1a**, electron acceptor groups **1b** and analogue dehydrobenzo[18]annulenes **2a**, **2b**, along with donor/acceptor substituted annulenes **1c**, **2c** and **2d**. All compounds were characterized by means of IR, Raman, UV/Vis, MS, <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy. Various spectroscopic measurements obtained on macrocycle **1c** suggest that significant polarization of central ring occurs with introduction of donor/acceptor groups.



- 1 a**  $R_1 = R_2 = C_{10}H_{21}$   
**b**  $R_1 = R_2 = COOC_{10}H_{21}$   
**c**  $R_1 = COOC_{10}H_{21}, R_2 = C_{10}H_{21}$



- 2 a**  $R_1 = R_2 = C_{10}H_{21}$   
**b**  $R_1 = R_2 = COOC_{10}H_{21}$   
**c**  $R_1 = COOC_{10}H_{21}, R_2 = C_{10}H_{21}$   
**d**  $R_1 = C_{10}H_{21}, R_2 = COOC_{10}H_{21}$

**STRUKTURA I KISELOST 20  $\alpha$ -AMINOKISELINA  
U PLINSKOJ FAZI****THE STRUCTURE AND ACIDITY OF 20  $\alpha$ -AMINO  
ACIDS IN THE GAS-PHASE**

Post B20

**Robert Vianello, Zvonimir B. Maksić**Quantum Organic Chemistry Group, Rudjer Bošković Institute, Bijenička 54,  
Zagreb, Croatia

The gas-phase energetics data of certain classes of molecules are particularly relevant because they reflect intrinsic properties of molecules free of any solvent or counterion influences. The deprotonation enthalpies (DPEs) of 20  $\alpha$ -amino acids in the gas-phase are calculated by the MP2(fc)/6-311+G(d,p)//MP2(fc)/6-31+G(d) theoretical model. Comparison with available experimental data reveals an excellent agreement between the calculated and measured values as evidenced by absolute standard deviation of only 1.0 kcal/mol. It is shown that the most favorable site of deprotonation is the  $\alpha$ -COOH group in all cases as intuitively expected with one notable exception – cysteine (C), where the deprotonation at SH group of side chain is more profitable by 2.0 kcal/mol at the same level of theory. While glycine (G) is the least acidic (DPE = 342.2 kcal/mol), it appears that aspartic acid (D) is the most acidic  $\alpha$ -amino acid with estimated DPE value of 321.8 kcal/mol. The origin of its pronounced acidity is ascribed to the very strong hydrogen bonding taking place in the conjugate base and very high ionization energy of the corresponding conjugate base given within Koopmans' approximation. The trend of changes of acidity will be discussed in terms of a triadic analysis introduced recently [1]. The present analysis offers systematic and unified acidity ladder of 20  $\alpha$ -amino acids. Since amino acids are conformationally very flexible molecules and possess many local minima, the equilibrium structures for all neutral  $\alpha$ -amino acids as well as their deprotonated forms will be briefly commented upon.

[1] Z. B. Maksić, R. Vianello, *Chem. Phys. Chem.* **3** (2002) 696–700.

## NOVI PRODUKTI NEENZIMSKIH GLIKACIJA NEW PRODUCTS OF NONENZYMATIC GLYCATION

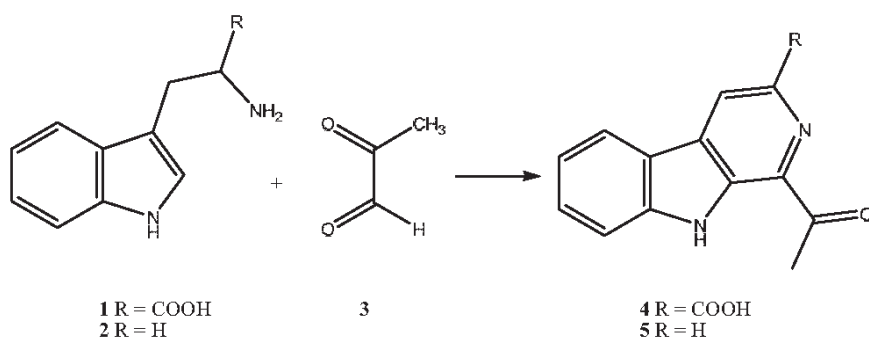
Ina Nemet, Lidija Varga-Defterdarović

Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković,  
Bijenička c. 54, Zagreb, Hrvatska

Post B21

Esencijalna aminokiselina triptofan (Trp, **1**) građevni je blok proteina, ali i izvor neurotransmitera i više drugih biogenih amina uključenih u patogenezu neuroloških poremećaja. Metilglioksal (MG, **3**) je pak vrlo reaktivni fiziološki dikarbonil koji *in vivo* nastaje tijekom brojnih enzimskih i neenzimskih reakcija, a koncentracija mu je znatno povišena kod osoba oboljelih od šećerne bolesti.

Inkubacijom Trp i MG nastaju, ovisno o reakcijskim uvjetima, različiti produkti. Tako, Pictet-Spenglerovom reakcijom u anaerobnim uvjetima nastaje 1-acil- $\beta$ -karbolin-3-karbo-ksilna kiselina (**4**). Inkubacijom pak u aerobnim uvjetima dobiva se 1-acil- $\beta$ -karbolin (**5**) (postojanje kojeg je dokazano u nekim biljkama) i to oksidacijom i dekarboksilacijom prvotno nastalog tetrahidro- $\beta$ -karbolina. Produkt **5** dobiven je i reakcijom triptamina (**2**) i MG koji, za razliku od prethodno navedene reakcije, nastaje tek djelovanjem baze.



Preinake triptofana i njegovih metabolita metilglioksalom mogle bi se odvijati i u fiziološkim uvjetima, posljedica čega bi bila promjena metabolizma istih, a što bi se moglo odraziti ne samo na razvoj šećerne, već i brojnih neurodegenerativnih bolesti.

## FRUKTOZA U MAILLARDOVOJ REAKCIJI FRUCTOSE IN THE MAILLARD REACTION

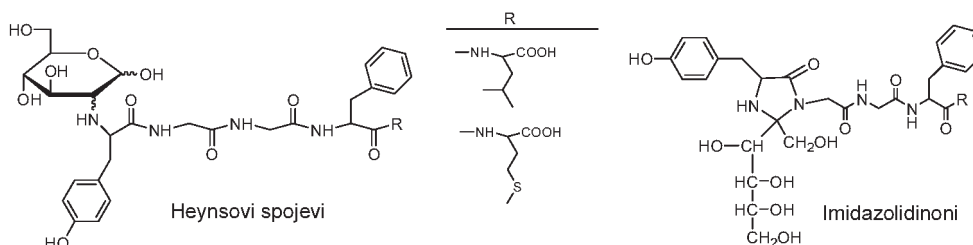
Andreja Jakas, Štefica Horvat

Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković,  
Bijenička c. 54, Zagreb, Hrvatska

Post B22

Maillardova reakcija je proces u kojem reducirajući šećeri reagiraju spontano s amino-skupinama proteina rezultirajući konačno produktima uznapredovalog stadija glikacije, tzv. *advanced glycation endproducts* (AGEs). Premda se smatralo da povišena koncentracija glukoze ima primarnu ulogu u Maillardovoj reakciji, na molekularnoj osnovi, glukoza je među najneaktivnijim šećerima u biološkim sustavima. Danas je poznato da AGEs mogu nastati i iz drugih metabolita, kao što su fruktoza, trioze i dikarbonilni spojevi, koji su primarno smješteni intracelularno i dovode do brže neenzimske glikacije nego glukoza. Ova saznanja skreću pozornost na potencijalnu ulogu fruktoze u reakciji glikacije, koja u organizam može biti unešena prehranom ili nastati enzimskim putem iz glukoze.

Cilj ovog rada bio je istražiti produkte koji nastaju reakcijom endogenog opioidnog pentapeptida enkefalina (Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu/Met) s D-fruktozom. U tu su svrhu proučavani utjecaj temperature (37 °C, 50 °C, 70 °C), otapala (metanol, fosfatni pufer, piridin-octena kiselina) i koncentracije reaktanata na nastajanje i raspodjelu produkata. Izolirani su i okarakterizirani Heynsovi spojevi, *N*-supstituirani D-glukozamin i D-manozamin, te imidazolidinonski produkti. NMR-analizom ustanovljeno je da omjeri piranoznih i furanoznih oblika Heynsovih spojeva u otopini značajno ovise o primijenjenom otapalu.





**O-GLUKOPEPTIDI – SINTEZA I MOGUĆNOST  
NEENZIMSKE GLIKACIJE**  
**O-GLUCOPEPTIDES – SYNTHESIS AND POSSIBILITY  
OF NONENZYMATIC GLYCATION**

Post B23

**Lidija Varga-Defterdarović, Nataša Vlajsavljević**

Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković,  
Bijenička c. 54, Zagreb, Hrvatska

*O*-glikozidi, u kojima je peptid ili protein eterski vezan na anomerni C-atom ugljikohidratne molekule, čine važnu skupinu prirodnih spojeva. Tako se u faktorima zgrušavanja krvi nalazi *O*-glukozidni tip veze u kojem je D-glukoza vezana na hidroksilnu skupinu L-serina, dok je u glikogeninu i u glikoproteinskom omotaču bakterija, D-glukoza vezana na hidroksilnu skupinu L-tirozina.

Glikogenin je proteinski pokretač sinteze glikogena, polimera glukoze koji čini glavnu zalihi glukoze u stanicama raznog tipa. Značajno je da je kod šećerne bolesti tipa 2 zalihi glikogena u mišićima smanjena, a hiperglikemija izražena, te bi stoga glikogenin i poremećaj njegovog djelovanja mogli predstavljati potencijalni kontrolni stupanj u metabolizmu glikogena. Mjesto vezanja glukoze u ljudskom glikogeninu je Tyr<sup>194</sup>, a aminokiselinska sekvenca područja koje ga okružuje je Ile<sup>193</sup>-Tyr<sup>194</sup>-Ser<sup>195</sup>.

U ovom radu opisana je sinteza *O*-glukodipeptida sekvence Tyr-Ser u kojima je D-glukoza eterskim tipom veze vezana na hidroksilnu skupinu bilo tirozina, bilo serina. Na ovako pripremljenim *O*-glukopeptidima, kao modelnim spojevima, ispitana je mogućnost neenzimske glikacije.

**DIPEPTIDNI ESTERI  $\alpha,\alpha$ -TREHALOZE:  
SINTEZA I STRUKTURNA KARAKTERIZACIJA**  
 **$\alpha,\alpha$ -TREHALOZE-DERIVED DIPEPTIDE ESTERS:  
SYNTHESIS AND STRUCTURE DETERMINATION**

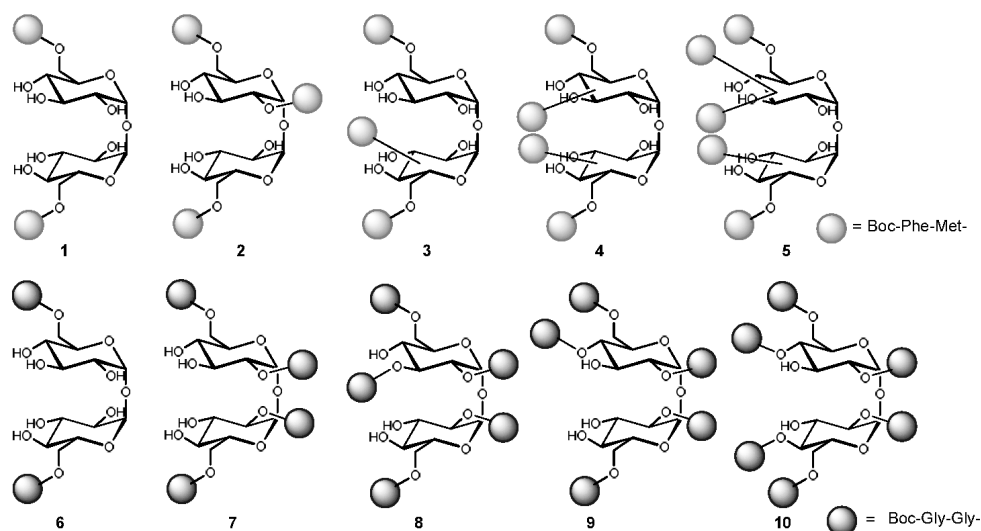
Post B24

Ivanka Jerić<sup>1</sup>, Marko Momčilović<sup>1</sup>, Igor Bratoš<sup>2</sup>, Štefica Horvat<sup>1</sup><sup>1</sup>Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković,  
Bijenička c. 54, Zagreb, Hrvatska<sup>2</sup>Pliva – Istraživanje i razvoj d. o. o., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Hrvatska

Raširenost glikoproteina u prirodi odraz je važnosti koji ugljikohidratna komponenta ima u procesima međustanične komunikacije. Osim toga, prisustvo ugljikohidrata može bitno utjecati na farmakološke osobine peptida u koji su ugrađene, prvenstveno stabilnost, usmjeravanje na mjesto djelovanja i kontrolirano otpuštanje.

$\alpha,\alpha$ -Trehaloza, nereducirajući disaharid glukoze ima važnu funkciju zaštite biomolekula u nepovoljnim uvjetima, te se koristi kao stabilizator farmaceutskih preparata i organa za transplataciju. Osim toga, nađeno je da esteri trehaloze imaju važnu ulogu u infekciji i razvoju tuberkuloze, a pokazuju i antikancerogeno djelovanje.

U okviru naših istraživanja glikokonjugata s esterskim tipom veze, provedene su reakcije esterifikacije trehaloze s dipeptidima Boc-Phe-Met-OH i Boc-Gly-Gly-OH. Nađeno je da strukturno različiti acil donori daju estere s bitno različitim brojem i mjestom supstitucije na trehaloznoj jedinici. Boc-Phe-Met-OH daje nesimetrično supstituirane produkte s izuzetkom 6,6'-diestera, dok strukturno manje zahtjevan Boc-Gly-Gly-OH omogućava simetričnu supstituciju dvaju prstenova u značajnoj mjeri, dajući 6,6'-diester, 2,2',6,6'-tetraester i 2,2',4,4',6,6'-heksaester, te dva nesimetrično supstituirana pentaestera.



## NOVE $\beta$ -CIKLODEKSTRINSKE VEZIKULE NOVEL $\beta$ -CYCLODEXTRIN VESICLES

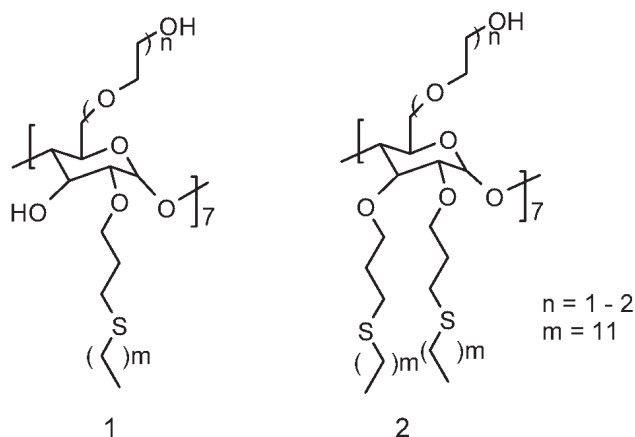
Leo Frkanec<sup>1</sup>, Raphael Darcy<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Supramolecular and Nucleoside Chemistry, Division of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Centre for Synthesis and Molecular Biology of the Conway Institute, Department of Chemistry, University College Dublin, Belfield, Dublin 4, Ireland

Post B25

The ability of cyclodextrins (CDs) to act as hosts to apolar guest molecules by including them in their hydrophobic cavities is well established. Increasingly, the native CDs now serve as scaffolds on which multiple functional groups can be assembled with controlled geometry. This has opened new areas of supramolecular chemistry assemblies with possibilities for drug or gene delivery [1]. Amphiphilic  $\beta$ -cyclodextrins, substituted with hydrophobic *n*-alkylthio chains at the primary hydroxyl side and hydrophilic oligo(ethylene glycol) units at the secondary side, form bilayer vesicles or nanoparticles with a diameter from 30 to 120 nm (depending on the length of the alkyl chain) [2, 3].



We have now prepared a new class of amphiphilic  $\beta$ -CD derivatives substituted with hydrophobic *n*-alkylthio chains at the secondary hydroxyl side and hydrophilic oligo(ethylene glycol) units at the primary side (Figure). These compounds, **1** and **2**, can form uniform bilayer vesicles in water approximately 230 and 150 nm in size, respectively.

[1] S. A. Cryan, R. Donohue, B. J. Ravoo, R. Darcy, C. M. O'Driscoll, *J. Drug Del. Sc. Tech.* **14** (2004) 57-62.

[2] B. J. Ravoo, R. Darcy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) 4324-4326.

[3] R. Donohue, A. Mazzaglia, B. J. Ravoo, R. Darcy, *Chem. Commun.* (2002) 2864-2865.

## NOVI KONJUGATI BISFENANTRIDINIJA I NUKLEOBAZA I NJIHOVE INTERAKCIJE S NUKLEOTIDIMA U VODENOM MEDIJU

Post B26

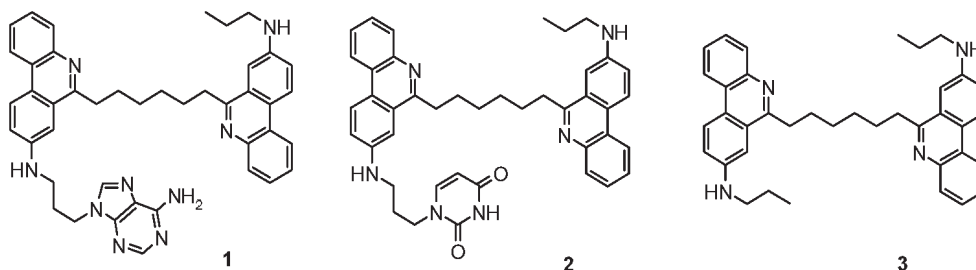
### NOVEL BISPHENANTRIDIINIUM-NUCLEOBASE CONJUGATES AND THEIR INTERACTIONS WITH NUCLEOTIDES IN AQUEOUS MEDIUM

Lidija-Marija Tumir, Mladen Žinić

Ruder Bošković Institute, Division of Organic chemistry and Biochemistry, Laboratory of Supramolecular and Nucleoside Chemistry, Bijenička 54, Zagreb, Croatia

Interactions of different intercalator-nucleobase conjugates with nucleotides and targeted polynucleotides were intensively studied recently. A number of conjugates were found to exhibit selective binding at complementary abasic sites in double stranded DNA / RNA [1].

Previously prepared phenanthridinium-nucleobase conjugates bound nucleotides in aqueous media without selectivity; the expected hydrogen bonding between the nucleobase of the conjugate and the complementary nucleotide stacked upon the phenanthridinium surface did not occur due to unfavorable hydration effects [2].



**Figure 1.** Novel bisphenanthridinium–nucleobase conjugates **1-2** and reference compound **3**

The novel bisphenanthridinium–nucleobase conjugates were prepared (Figure 1) and studied by spectroscopic methods. Selective binding of nucleotides could be achieved in lipophilic cavity of receptor, by using nucleobase as recognition unit. An analysis of UV-Vis spectra in aqueous medium revealed intramolecular aromatic stacking interaction between phenanthridinium units and nucleobases, resulting with folded conformation of molecules.

[1] F. Thomas, J. Michon, J. Lhomme, *Biochemistry* **38** (1999) 1930-1937.

[2] L.-M. Tumir *et al.*, *J. Phys. Org. Chem.* **15** (2002) 599-607; b) I. Juranović *et al.*, *Chem. Commun.* (2002) 1432-1433.

## SINTEZA NOVOG BISFENANTRIDINSKOG DERIVATA I ISPITIVANJE INTERAKCIJA S NUKLEOTIDIMA, DNA I RNA

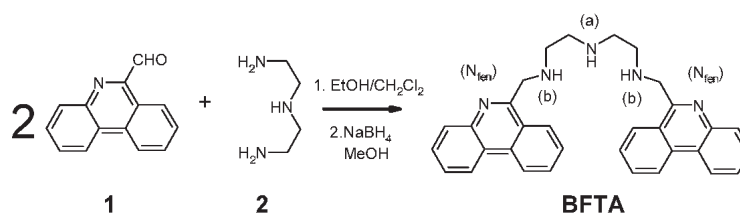
### SYNTHESIS OF NOVEL BISPHENANTHRIDINE DERIVATIVE AND STUDY OF INTERACTIONS WITH NUCLEOTIDES, DNA AND RNA

Post B27

Ivo Piantanida, Goran Malojčić, Mirna Marinić, Mladen Žinić

Laboratorij za supramolekularnu i nukleozidnu kemiju, Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković, P. O. Box 180, Zagreb, Hrvatska

Interkalativni način vezanja malih organskih molekula na DNA i/ili RNA ima ključnu ulogu u djelovanju mnogih klinički korištenih antitumorskih lijekova i antibiotika blokirajući djelovanje topozomeraze II. [1] Osim toga, alifatski amini s interkalatorskim jedinicama značajno su doprinijeli razvoju umjetnih receptora za nukleotide [2] te razvoju umjetnih endonukleaza [3]. Iz tog razloga nizom reakcija prikazanim na shemi priređen je novi bisfenantridinijev derivat (**BFTA**) te su ispitana njegova fizička i kemijska svojstva. Interakcije **BFTA** s nukleotidima, DNA i RNA u vodenom mediju ispitane su nizom spektroskopskih metoda (UV/Vis, fluorescencija, NMR) [4].



Priprava 1,9-bis(6-fenantridinij)-2,5,8-triazanonan-tetrahidroklorida.

U vodenim otopinama **BFTA** posjeduje tri razlučive  $pK_a$  vrijednosti pripisane kako slijedi: 3,65 –  $NH_a$ ; 5,9 –  $N_{fen}$ ; > 7,8 –  $NH_b$ . U puferiranim otopinama na pH 5 ovisnost stabilnosti kompleksa **BFTA** / nukleotid izrazito ovisi o broju fosfata, tj. negativnih naboja nukleotida za razliku od vodenih otopina na pH 7. Također, stabilnost **BFTA**/DNA i RNA kompleksa kod pH 5 je veća od one kod pH 7. Pošto rezultati upućuju kako samo jedna fenantridinska jedinica **BFTA** interkalira u ds-DNA/RNA, to ukazuje na značajan doprinos pozitivno nabijene premosnice u stabilnosti kompleksa, najvjerojatnije interakcijama s negativno nabijenim fosfatima DNA/RNA.

- [1] a) G. Capranico, F. Zunino, *Eur. J. Cancer*. **28a** (1992) 2055-2060.  
b) P. D'Arpa, L. F. Liu, *Biochim. Biophys. Acta* **989** (1989)163-177.
- [2] M. Demeunynck, C. Bailly, W. D. Wilson, In *DNA and RNA binders*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [3] N. Lomatze, H.-J. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **43** (2002) 4403-4405.
- [4] I. Piantanida, *Kem. Ind.* **52** (2003) 545-552.

**POZITIVAN NĚLINEARNI UČINAK U KATALITIČKOJ  
ASIMETRIČNOJ CIKLOPROPANACIJI STIRENA  
S ETIL-DIAZOACETATOM**

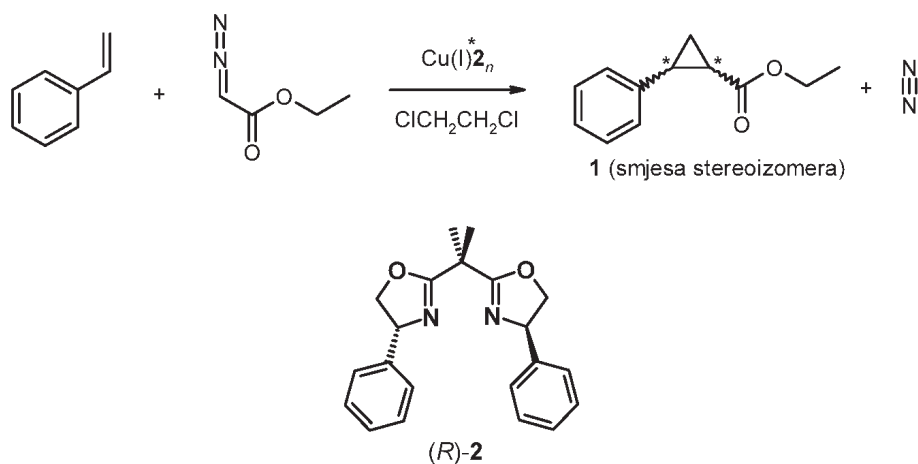
Post B28

**POSITIVE NON-LINEAR EFFECT IN CATALYTIC  
ASYMMETRIC CYCLOPROPANATION OF STYRENE  
WITH ETHYL DIAZOACETATE**

**Tomislav Portada, Marin Roje, Zdenko Hameršak, Mladen Žinić**

Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković, P. O. Box 180,  
Zagreb, Hrvatska

Nelinearni učinci u katalitičkim asimetričnim reakcijama, a naročito pozitivan nelinearni učinak, (+)-NLE, zanimljivi su kako teorijski, zbog njihove veze s homokiralnošću života na Zemlji [1], tako i s praktičnog stanovišta, zbog mogućnosti pripreme enantiomernih spojeva optičke čistoće veće od optičke čistoće uporabljenog katalizatora [2]. Jedna od uobičajenih modelnih reakcija u asimetričnoj katalizi je reakcija stirena s etil-diazoacetatom katalizirana kompleksima Cu(I) s kiralnim ligandima, u kojoj nastaje smjesa četiriju izomernih produkata **1** [3]. Varirajući optičku čistoću kiralnoga katalitičkog bisoksazolinskog liganda **2** i mjereći optičku čistoću nastalih produkata *trans*-**1** i *cis*-**1**, pokazano je da u navedenoj reakciji dolazi do jasno izraženoga pozitivnog nelinearnog učinka.



- [1] K. Soai, T. Shibata, H. Morioka, K. Choji, *Nature* **378** (1995) 767-768.  
 [2] M. Avalos, R. Babiano, P. Cintas, J. L. Jiménez, J. C. Palacios, *Tetrahedron: Asymmetry* **8** (1997) 2997-3017.  
 [3] A. Pfaltz, *Acta Chem. Scand.* **50** (1996) 189-194.

## FOTOAKTIVNI PORFIRINSKO/URIDINSKI SUSTAV PHOTOACTIVE PORPHYRIN/URIDINE SYSTEM

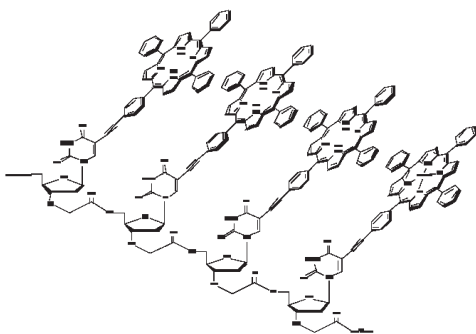
Sonja Merkaš<sup>1,2</sup>, Mladen Žinić<sup>2</sup>, Nathalie Solladié<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Groupe de Synthèse de Systèmes Porphyriniques, Université Louis Pasteur et CNRS,  
4 rue Blaise Pascal, Strasbourg, France

<sup>2</sup> Division of Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute,  
Bijenička cesta 54, Zagreb, Croatia

Post B29

In photosynthetic systems, the solar energy is collected by pigment molecules attached to the light harvesting complexes. In these units, the chlorophylls are held in a favored spacing and orientation by fairly short  $\alpha$ -helical polypeptides. When a photon hits one of the chlorophylls, the absorbed energy spreads extremely rapidly to the others until the reaction center is reached. The extraordinary efficiency of the energy migration over long distances with minimal loss of energy is ascribed to the favored spacing and orientation of the chlorophylls which are held in an appropriate parallel orientation. Beyond the control of the structure of multi-chromophoric arrays, monitoring the spatial orientation of the chromophores in artificial light harvesting devices is a challenge of growing interest. Indeed, multi-porphyrinic arrays attract more and more attention, for the synthesis of artificial light harvesting complexes as well as for the elaboration of photonic and electronic wires. Molecular architecture with light harvesting porphyrins represent attractive building blocks for the fabrication of functionalized nanostructured systems.



We report herein the preparation of a porphyrin/uridine conjugate based on the stepwise functionalization of uridine at both C-3' and C-5' positions of the ribose and at the C-5 position of the uracil nucleic base. Iodination at C-5 allows coupling of the desired porphyrin. The protecting groups of both O-3' and O-5' alcohols were chosen in order to allow selective cleavage, which is necessary to anchor the oligomer with desired porphyrins, metallated or not. An efficient quenching of the luminescence of

the Zn(II) porphyrin was observed in the oligomer, which was attributed to an energy transfer towards the free base porphyrin.

Our current efforts are focused on construction of the noncovalently linked photosynthetic system with the porphyrin/uridine conjugate and complementary molecule functionalized by various porphyrins for the elaboration of photonic and electronic wires.

**SINTEZA I STRUKTURA  
4-FEROCENIL-3-AMINOAZETIDIN-2-ONA  
SYNTHESIS AND STRUCTURE OF  
4-FERROCENYL-3-AMINOAZETIDIN-2-ONES**

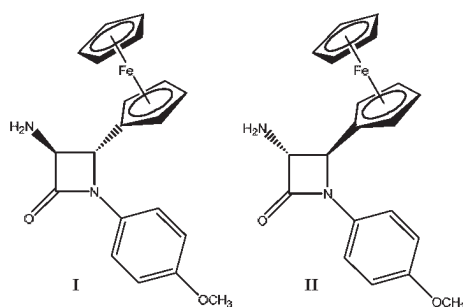
Post B30

**Tanja Poljak<sup>1</sup>, Krešimir Molčanov<sup>1</sup>, Aleksandar Višnjevac<sup>1</sup>,  
Ivan Habuš<sup>1</sup>, Veronika Kovač<sup>2</sup>, Vladimir Rapić<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, P.P. 180, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu,  
Ul. L. Pierottija 6, Zagreb, Hrvatska

$\alpha$ -Amino- $\beta$ -laktami predstavljaju zanimljivu skupinu intermedijara za organsku sintezu ne-proteinskih aminokiselina koje se vrlo često u literaturi spominju kao potencijalni inhibitori enzima, fragmenti analoga peptidnih hormona te komponente glikosfingolipida i antibiotika [1]. Za njihovo dobivanje jedna od najčešće spominjanih stereo- i enantioselektivnih metoda je tzv. " $\beta$ -laktam sinton metoda" pri čemu se za pripremu enantiomerno čistih  $\beta$ -laktama primjenjuju reakcije ciklokondenzacije litijevih enolata kiralnih estera s iminima [2].  $\beta$ -Laktami koji sadrže ferocen jedinstvena su skupina spojeva, koji su odlični kandidati za dizajn lijekova zbog svoje male toksičnosti i sposobnosti modificiranja trodimenzionalnog profila uslijed blizine metalnog atoma i prstena. U našem laboratoriju uspješno su sintetizirani *trans*-(3*S*,4*S*)-(+)- **I** i *trans*-(3*R*,4*R*)-(-)-3-amino-4-ferocenil-1-*p*-metoksifenil-azetidin-2-on **II** s optičkom čistoćom > 99%. Rendgenskom analizom spoja **I** utvrđeno je da  $\beta$ -laktamski prsten i *p*-metoksifenilna skupina formiraju dva konformera ovog spoja pri čemu interakcije neveznog oblika utječu na slaganje molekula identičnih konformacija. Vodikove veze u ta dva različita oblika pakiranja formiraju se preko N2-H2B...O1 veze odnosno preko N2A-H2A3...O2A i N2A-H2A2...O2A veza pri čemu  $\pi$ ... $\pi$  interakcije između fenila dodatno stabiliziraju kristalnu strukturu [3].



[1] G. S. Singh, *Tetrahedron* **59** (2003) 7631-7649.

[2] I. Ojima, I. Habuš, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 4289-4292.

[3] T. Poljak, K. Molčanov, A. Višnjevac, I. Habuš, V. Kovač, V. Rapić, *J. Molec. Structure* (2005), prihvaćeno za tisak.



## SINTEZA FEROCENSKIH DIPEPTIDA SYNTHESIS OF FERROCENE CONTAINING DIPEPTIDES

**Lidija Barišić<sup>1</sup>, Heinz-Bernhard Kraatz<sup>2</sup>, Khaled Mahmoud<sup>2</sup>,  
Nils Metzler-Nolte<sup>3</sup>, Vladimir Rapić<sup>1</sup>**

Post B31

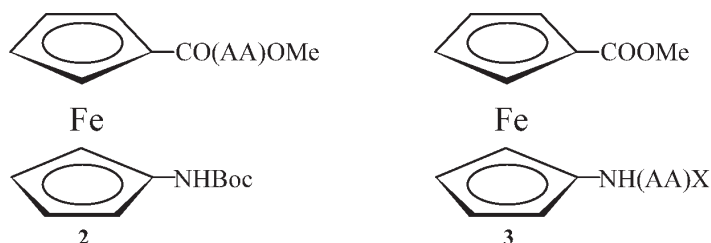
<sup>1</sup>Faculty of Food Technology and Biotechnology, Pierottijeva 6, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Department of Chemistry, University of Saskatchewan,  
110 Science Place, Saskatchewan, Canada

<sup>3</sup>Institute of Pharmacy and Molecular Biotechnology,  
Im Neuenheimer Feld 364, Heidelberg, Germany

In our recent work we prepared several oligopeptides of the type Boc(Ala)<sub>n</sub>Fca(Ala)<sub>m</sub>OMe ( $n = 0-2$ ;  $m = 1-3$ ) starting from 1-(*N*-butoxycarbonylamino)-ferrocene-1-carboxylic acid (**1**, Boc-Fca) and using EDC/ HOBt protocol. *Inter alia* we demonstrated that dipeptide ( $n=0$ ;  $m=1$ ) exerted helical chirality caused by intramolecular H-bond [1, 2].

These results encouraged us to prepare the series of the analogous dipeptides BocFca(AA)OMe (**2**) (AA = Pro, Phe, Met, Leu, Cys, His, Lys, Gly, Val) as well as the dipeptides X(AA)FcaOMe (**3**; AA = Ala, Ser; X = Boc, Fmoc). The compounds **2** were synthesized by coupling Boc-Fca **1** and esters of natural amino acids using EDC/ HOBt method. The preparation of dipeptides **3** was performed by reaction of *N*-deprotected Boc-Fca-OMe with X-AAAs under the similar conditions.



The characterization of dipeptides prepared was carried out in crystalline state and in solution, by means of X-ray, spectral and electrochemical methods.

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

[2] L. Barišić, *Dissertation*, Faculty of Science, Zagreb, 2004.

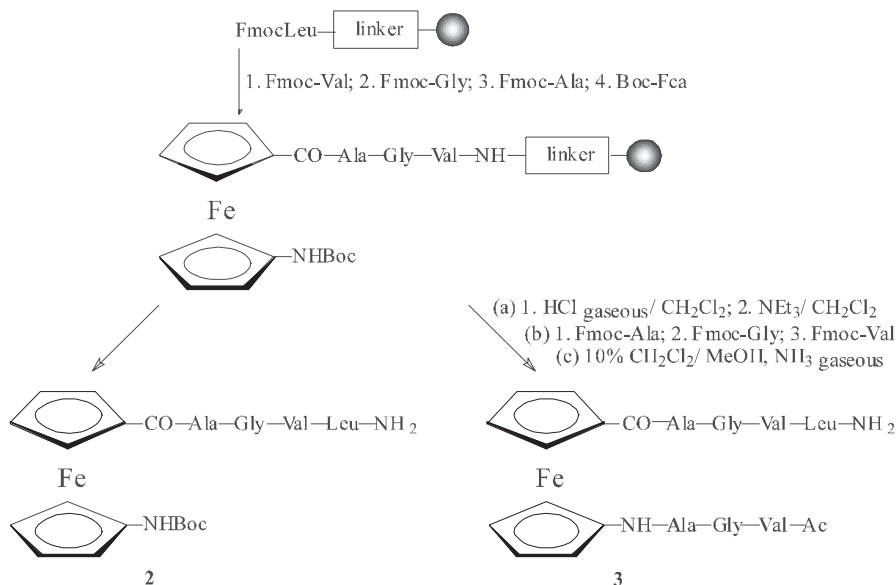
## SINTEZA FEROCENSKIH OLIGOPEPTIDA NA ČVRSTOJ FAZI

### SOLID PHASE SYNTHESIS OF FERROCENE CONTAINING OLIGOPEPTIDES

Post B32

Lidija Barišić<sup>1</sup>, Nils Metzler-Nolte<sup>2</sup>, Vladimir Rapić<sup>1</sup><sup>1</sup>Faculty of Food Tecnology and Biotechnology, Pierottijeva 6, Zagreb, Croatia<sup>2</sup>Institute of Pharmacy and Molecular Biotechnology,  
Im Neuenheimer Feld 364, Heidelberg, Germany

Complementary with the previously performed synthesis of ferrocene oligopeptides in solution [1, 2] we undertook the solid phase synthesis. SPPS (TentaGel S HMB LeuFmoc) including Fmoc-protected natural amino acids (AAs) and *tert*-butyl 1-carboxyferrocene-1-carbamate (Boc-Fca) gave pentapeptide Boc-Fca-Ala-Gly-Val-LeuNH<sub>2</sub> (**1**) as well as octapeptide Ac-Val-Gly-Ala-Fca-Ala-Gly-Val-LeuNH<sub>2</sub> (**2**). The purity of the resulting peptides, cleaved from the resin by action of MeOH saturated with gaseous NH<sub>3</sub>, was checked by HPLC.



Intramolecular hydrogen bonds in the compounds prepared were indicated by IR and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy and confirmed by CD-analysis of pentapeptide **2**.

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

[2] L. Barišić, *Dissertation*, Faculty of Science, Zagreb, 2004.

**PRIPRAVA NEKIH FEROCENSKIH AMINO- I  
KARBAMINSKIH KISELINA S KIRALNIM CENTROM  
PREPARATION OF SOME FERROCENE AMINO AND  
CARBAMIC ACIDS WITH CHIRAL CENTER**

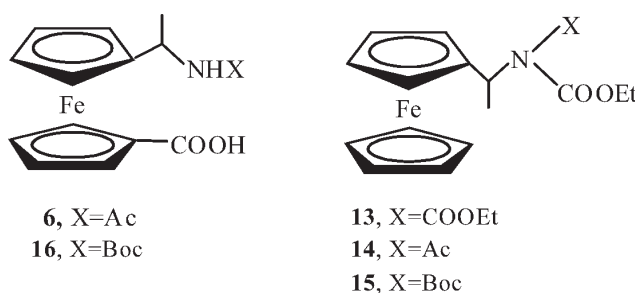
Post B33

**Mojca Čakić, Maja Dropučić, Vladimir Rapić**

Prehrambeno-biotehnoški fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska

In continuation of our studies on ferrocene amino acids [1, 2] and the derived conjugates with L-alanine [3] we decided to prepare the similar amino acids containing the chiral center incorporated in the aminoaliphatic part of the molecule.

The action of  $\text{NH}_3(\text{aq})/\text{HgCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$  on 4-ferrocenyl-3-thiavaleric acid (**1**) gave 1-(ferrocenyl)ethylamine (**2**), which was converted into 91% of *N*-Boc- (**3**) and 84% of *N*-Ac- derivate **4**. Heteroannular acylation of compound **4** with *o,o*- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$  afforded ketone **5** but its cleavage into the desired 1-[1-(acetamido)ethyl]ferrocen-1-carboxylic acid (**6**) was unsuccessful. By the action of  $\text{Cl}(\text{C}=\text{O})\text{SMe}/\text{AlCl}_3$  *N*-protected derivatives **3** and **4** were converted into thioesters **7a** and **8a** in low yields. Hydrolysis of **8a** gave 76% of *N*-Ac-derivative of the amino acid **6**. Similarly as in transformation **12**, reaction of 4-(1-bromoferrocenyl)-3-thiavaleric acid (**9**) with  $\text{NH}_3(\text{aq})/\text{HgCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$  gave 67% of 1-(1-bromoferrocenyl)ethylamine (**10**), which was converted into 98% of *N*-(*tert*-butoxy-carbonyl)-1-(1-bromoferrocenyl)ethylamine (**11**) and 84% of *N*-acetyl-1-(1-bromoferrocenyl)ethylamine (**12**). Successive lithiation and ethoxycarbonylation of compound **10** resulted in formation of *N,N*-bisethoxycarbonyl-1-(ferrocenyl)ethylamine (**13**). Similarly, bromine derivatives **11** and **12** were converted into the corresponding *N*-ethoxycarbonylated compounds **14** (77%) and **15** (66%). Lithiation/carboxylation of **3** and **11** afforded compound **16** in 27% and 30% yield, respectively. In a similar manner **4** was converted into 50% of **6**.



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

[2] L. Barišić, V. Rapić, H. Pritzkow, G. Pavlović, I. Nemet, *J. Organomet. Chem.* **682** (2002) 199-210.

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

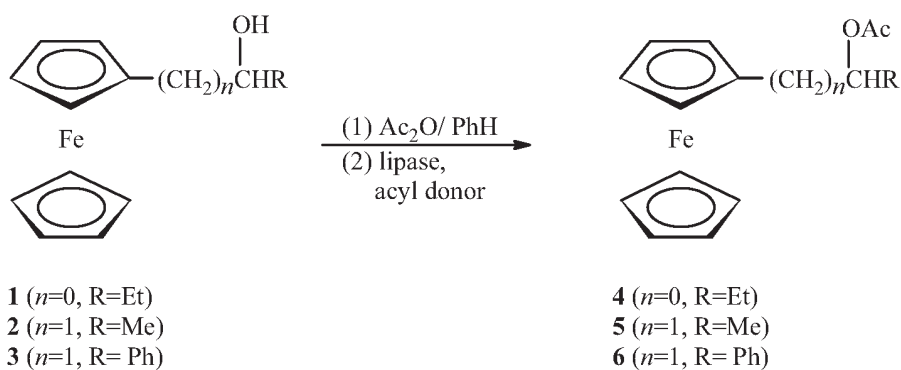
**PRIPRAVA I LIPAZAMA KATALIZIRANO  
O-ACETILIRANJE FEROCENSKIH ALKOHOLA  
PREPARATION AND LIPASE CATALYZED  
O-ACETYLATION OF FERROCENE ALCOHOLS**

**Senka Đaković, Petar Horvat, Jasmina Lapić, Vladimir Rapić**

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

The development of new synthetic methods for the preparation of non-racemic chiral ferrocenes is an important goal in view of the use of these compounds as ligands in asymmetric synthesis [1]. Ferrocenyl derivatives bearing a stereocenter in  $\beta$ -position of the side chain have received much less attention due to the lack of suitable homochiral starting materials [2].

In continuation of our research on biocatalyzed acylations of ferrocene carbinols [3], secondary  $\omega$ -ferrocenylalkanols **1-3**, as well as the corresponding acetates **4-6** were synthesized. The alcohols prepared were submitted to enantioselective biotransesterifications modifying several reaction parameters (temperature, solvent, acyl donor and microbial lipases) and monitored their effect on these biotransformations. The course of the conversions was followed by HPLC technique and the optical purity of the compounds prepared was examined on the chiral columns.



[1] A. Patti, S. Pedotti, *Tetrahedron: Asymmetry* **14** (2003) 597-602; A. Patti, G. Nicolosi, *Tetrahedron: Asymmetry* **11** (2000) 815-822.

[2] D. Enders, R. Peters, R. Lochtman, G. Raabe, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **38** (1999) 2421-2423.

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

**SINTEZA SIMETRIČNIH BIARILA  
IZ ARIL-HALOGENIDA KATALIZIRANA  
KOMPLEKSIMA NIKLA I PALADIJA UZ AKTIVNI  
CINK KAO STEHIOMETRIJSKI REDUCENS**

**SYNTHESIS OF SYMMETRICAL BIARYLS FROM  
ARYL HALIDES CATALYSED BY NICKEL AND  
PALLADIUM COMPLEXES WITH ACTIVATED ZINC  
AS A STOICHIOMETRIC REDUCTANT**

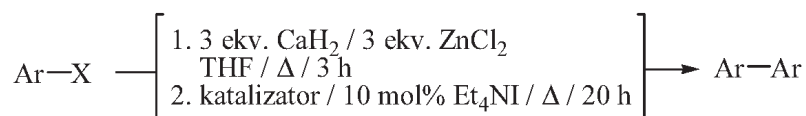
Post B35

**Ivica Cepanec, Mladen Litvić, Anamarija Bartolinčić,  
Vinka Drušković, Anita Šporec**

Belupo lijekovi i kozmetika d. d., Služba istraživanja, Radnička c. 224, Zagreb, Hrvatska

Formiranje aril-aril veze C-C reakcijom kopulacije aril-halogenida (**I**) važan je put sinteze simetričnih i nekih nesimetričnih biarila (**II**) [1, 2].

Pronađeno je da aktivni cink *in situ* pripremljen reakcijom kalcijevog hidrida s cinkovim kloridom djeluje kao vrlo učinkoviti terminalni reducens za kopulaciju aril-halogenida do biarila u prisutnosti katalitičke količine niklovih ili paladijevih kompleksa  $M(PPh_3)_2Cl_2$  ili  $M(PPh_3)_4$ ,  $M = Ni, Pd$ . Tako pripremljen aktivirani cink u istim uvjetima daje veća iskorištenja od cinkovog praha aktiviranog uobičajenim metodama.



Ar = supstituirani aril ili heteroaril, X = Cl, Br, I

katalizator =  $M(PPh_3)_4$ ,  $M(PPh_3)_2Cl_2$ ,  $M = Ni$  (10-20 mol%), Pd (3-5 mol%)

Niklovi kompleksi učinkovitiji su kod aril-klorida i -bromida dok paladijevi daju veća iskorištenja kod aril-jodida. Reakcije teku u relativno blagim reakcijskim uvjetima (refluks THF-a), a dobivena iskorištenja uz primjenu  $Ni(PPh_3)_4$  (10-20 mol%) kretala su se između 50-90%. U slučajevima prisustva nitro-skupine u aril-halogenidu nužna je primjena  $Pd(PPh_3)_4$  (3-5 mol%) pri čemu nastaju odgovarajući biarili s iskorištenjima između 70-95%.

[1] I. Colon, D. R. Kelsey, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 2627-2637.

[2] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **102** (2002) 1359-1469.

## PRIPRAVA ENANTIOMERA AMLODIPINA RESOLUCIJOM LIPAZAMA

### PREPARATION OF PURE AMLODIPINE ENANTIOMERS BY LIPASE RESOLUTION

Post B36

Mirela Filipan<sup>1</sup>, Mladen Litvić<sup>2</sup>, Ivica Cepanec<sup>2</sup>,  
Karmen Kos<sup>1</sup>, Vladimir Vinković<sup>3</sup>

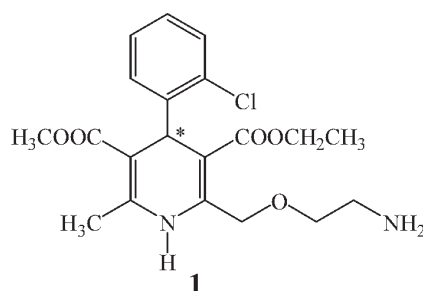
<sup>1</sup>Belupo lijekovi i kozmetika d. d., Razvoj i kontrola kakvoće,  
Danica 5, Koprivnica, Hrvatska

<sup>2</sup>Belupo lijekovi i kozmetika d.d., Služba istraživanja,  
Radnička cesta 224, Zagreb, Hrvatska

<sup>3</sup>Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Amlodipin (**1**) pripada skupini 1,4-dihidropiridinskih biološki aktivnih spojeva, a veoma je uspješan lijek protiv koronarnih bolesti koji se već niz godina nalazi među desetak lijekova s najvećom upotrebom i zaradom na svjetskom tržištu. Za *S*-enantiomer amlodipina je poznato da je kao antihipertenziv neusporedivo aktivniji od odgovarajućeg *R*-enantiomera, međutim, na tržištu se taj lijek još uvijek nalazi isključivo kao racemat. Jedan od razloga za to je nedostatak kvalitetnih metoda njegove priprave.

Lipazama katalizirano aciliranje se često koristi za resoluciju primarnih amina, ali te reakcije su zbog velike nukleofilnosti amina mnogo osjetljivije nego kada se radi s alkoholima. Iz tog razloga nije do sada u literaturi zabilježen nijedan pokušaj direktne enzimske resolucije enantiomera amlodipina. Ispitali smo set od 25 različitih enzima u resoluciji racemičnog amlodipina putem amonolize acetatnih estera.



Nakon iscrpnih ispitivanja utvrđeno je da su dvije lipaze, *Pseudomonas cepacia* i *Candida antarctica* "B", pogodne za visoko enantioselektivnu resoluciju racemičnog amlodipina s acetatnim esterima. Usporedbom dobivenih produkata sa standardom poznate apsolutne konfiguracije, utvrđeno je da *P. cepacia* konvertira *S*-enantiomer amlodipina, a zaostaje neizreagirani *R*-amlodipin. Suprotno, uz *Candida antarctica* lipazu "B" nastaje *R*-acetamidni derivat amlodipina, uz neizreagirani *S*-amlodipin. Ove reakcije predstavljaju prvu poznatu metodu priprave oba enantiomera amlodipina visoke enantiomerne čistoće upotrebom lipaza.

## DIJASTEREOSELEKTIVNA HANTZSCHOVA SINTEZA 1,4-DIHIDROPIRIDINA UZ MIKROVALNO ZRAČENJE

### DIASTEREOSELECTIVE HANTZSCH 1,4-DIHYDROPYRIDINE SYNTHESIS UNDER MICROWAVE IRRADIATION

Post B37

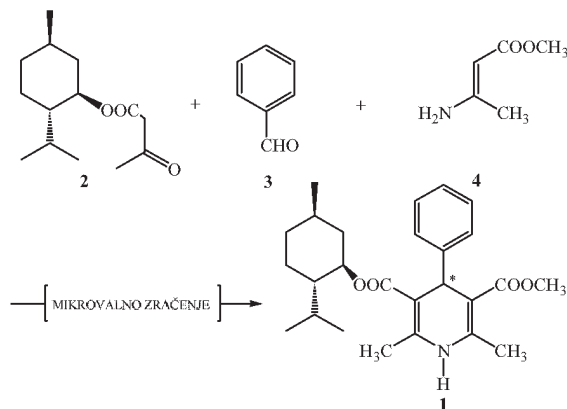
Mladen Litvić<sup>1</sup>, Mirela Filipan<sup>2</sup>, Ivica Cepanec<sup>1</sup>, Ivan Pogorelić<sup>1</sup>,  
Vinka Drušković<sup>1</sup>, Anita Šporec<sup>1</sup>, Vladimir Vinković<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Belupo lijekovi i kozmetika d. d., Služba istraživanja, Radnička c. 224, Zagreb

<sup>2</sup>Belupo lijekovi i kozmetika d. d., Razvoj i kontrola kakvoće, Danica 5, Koprivnica

<sup>3</sup> Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, Zagreb

Poznato je da mikrovalno zračenje značajno ubrzava kemijske reakcije, što je rezultiralo velikim brojem publiciranih znanstvenih radova na tu temu [1]. Prije desetak godina objavljen je prvi rad koji dokazuje da upotreba mikrovalnog zračenja drastično smanjuje vrijeme Hantzschovih sinteza 1,4-dihidropiridina, a pri tome je prinos reakcija sličan kao i kod klasičnih termičkih uvjeta [2]. U našem laboratoriju dokazali smo da se u klasičnim uvjetima Hantzschova sinteza spoja **1** može provesti dijastereoselektivno (d.v. ~ 30%) uz upotrebu mentil-acetoacetata (**2**) kao nositelja kiralnosti [3].



Provođenjem iste reakcije uz upotrebu mikrovalnog zračenja vrijeme reakcije je skraćeno sa 48 sati na čak 10 minuta, uz neznatno nižu dijastereoselektivnost. Međutim, značajnije povećanje dijastereoselektivnosti na spoju **1** (d.v. > 50%) dobiveno je prethodnim nanošenjem reaktanata na krute nosače, anorganske (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i sl.) ili organske (škrob, celuloza i sl.).

[1] P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, *Tetrahedron* **57** (2001) 9225-9283.

[2] J. J. Vanden Eynde, A. Mayence, *Molecules* **8** (2003) 381-391.

[3] M. Litvić, *Doktorska disertacija*, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2004.

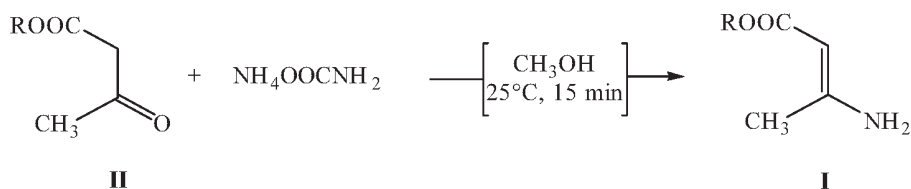
## AMONIJEV KARBAMAT; UČINKOVIT IZVOR AMONIJAKA U PRIPRAVI ENAMINSKIH ESTERA AMMONIUM CARBAMATE; EFFICIENT AMMONIA SOURCE FOR PREPARATION OF ENAMINO ESTERS

Post B38

Mladen Litvić<sup>1</sup>, Ivan Pogorelić<sup>1</sup>, Mirela Filipan<sup>2</sup>, Ivica Ceganec<sup>1</sup><sup>1</sup>Belupo lijekovi i kozmetika d. d., Služba istraživanja, Radnička c. 224, Zagreb, Hrvatska<sup>2</sup>Belupo lijekovi i kozmetika d. d., Razvoj i kontrola kakvoće,  
Danica 5, Koprivnica, Hrvatska

Klasičnom Hantzschovom sintezom (kondenzacija 2 mola acetoacetatnih estera, 1 mol aldehida u prisustvu amonijaka) moguće je dobiti samo simetrične 1,4-dihidropiridine. Za pripravu kiralnih, nesimetričnih 1,4-dihidropiridina nužna je upotreba odgovarajućih alkil-3-aminokrotonata (**I**). Literaturni postupci pripreme enamino estera opće formule **I** podrazumijevaju reakciju odgovarajućih acetoacetatnih estera (**II**) s plinovitom amonijakom u metanolu [1, 2] ili kloroformu [3] kao otapalu, u prisustvu katalitičke količine *p*-toluensulfonske kiseline. Od ostalih metoda kao donor amonijaka koristi se amonijev acetat. Osnovni nedostatak svih metoda je nepotpuna konverzija polaznog spoja i nužnost vodene obrade kod izolacije produkta.

Rezultat ispitivanja kemije 1,4-dihidropiridina u našem laboratoriju je pronalazak brze, efikasne i praktične metode pripreme alkil-3-aminokrotonata (**I**) iz odgovarajućih acetoacetatnih estera **II** uz upotrebu amonijevog karbamata (NH<sub>4</sub>OOCNH<sub>2</sub>) kao izvora amonijaka u metanolu kao otapalu na sobnoj temperaturi.



U svim ispitanim slučajevima reakcija je završena unutar 15 minuta, a iskorištenja na produktu su gotovo kvantitativna. Amonijev karbamat, kao izvor amonijaka, djeluje i katalitički zbog čega je reakcija vrlo brza u usporedbi s literaturnim metodama. Ovom reakcijom dobivaju se sirovi produkti vrlo visoke čistoće (> 99%). Metoda je ekološki prihvatljiva (*Green Chemistry*) jer ne koristi vodenu ekstrakciju u stupnju izolacije.

[1] S. Ohno, O. Komatsu, K. Mizukoshi, K. Ichihara, Y. Nakamura, T. Morishima, K. Sumita, *Chem. Pharm. Bull.* **34** (1986) 1589-1606.

[2] A. P. Beresford, P. V. Macrae, D. Alker, R.J. Kobylecki, *Arzneim. Forsch. (Drug Res.)* **39** (1989) 201-209.

[3] Y. S. Sadanandam, M. M. Shetty, K. Ram Mohan Reddy, L. Leelavathi, *Eur. J. Med. Chem.* **29** (1994) 975-979.



**PRETVORBA ESTERA U KARBOKSILNE KISELINE  
DJELOVANJEM NATRIJEVA TRIMETILSILANOLATA  
CONVERSION OF ESTERS TO CARBOXYLIC ACIDS  
USING SODIUM TRIMETHYLSILANOLATE**

Post B39

**Marija Lovrić<sup>1</sup>, Ivica Cepanec<sup>1</sup>, Vladimir Vinković<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Belupo lijekovi i kozmetika d. d., Radnička cesta 224, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Iako postoje prednosti u primjeni metalnih silanolata u odnosu na druge kisikove anione, takvi spojevi ipak su rijetko korišteni u organskoj sintezi. Tri su značajne prednosti metalnih silanolata u odnosu na druge kisikove anione: izrazita nukleofilnost, povećana topljivost u organskim otapalima (eterima, toluenu, diklormetanu) te lakoća cijepanja veze silicij-kisik u reakcijskim uvjetima [1].

Metalni silanolati prevode derivate karboksilnih kiselina izravno do njihovih soli prema reakcijskoj shemi:



U ovom radu je ispitana efikasnost natrijevog trimetilsilanolata kao reagensa za prevođenje niza alifatskih i aromatskih estera do odgovarajućih kiselina. Potvrđeno je da je natrijev trimetilsilanolat učinkovit za alifatske i aromatske estere primarnih i sekundarnih alkohola. Odgovarajuće kiseline nastaju u blagim reakcijskim uvjetima (sobna temp.) uz iskorištenja 75–100%. Esteri koji su derivati tercijarnih alkohola i fenola ne podliježu reakciji.

[1] E. D. Laganis, B. L. Chenard, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 5831-5834.

## BRZA, UČINKOVITA I SELEKTIVNA REDUKCIJA AROMATSKIH NITRO-SPOJEVA NATRIJEVIM BORHIDRIDOM UZ RANEY-NIKAL

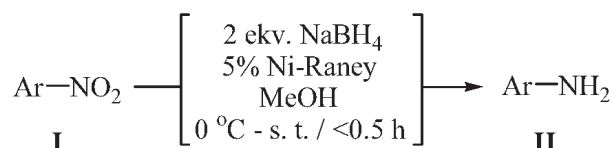
Post B40

## RAPID, EFFICIENT AND SELECTIVE REDUCTION OF AROMATIC NITRO COMPOUNDS WITH SODIUM BOROHYDRIDE AND RANEY NICKEL

Ivan Pogorelić<sup>1</sup>, Mirela Filipan<sup>2</sup>, Ivica Capanec<sup>1</sup>, Mladen Litvić<sup>1</sup><sup>1</sup>Belupo lijekovi i kozmetika d. d., Služba istraživanja, Radnička c. 224, Zagreb, Hrvatska<sup>2</sup>Belupo lijekovi i kozmetika d. d., Razvoj i kontrola kakvoće,  
Danica 5, Koprivnica, Hrvatska

Brza i selektivna redukcija aromatskih nitro-spojeva koji osim nitro-skupine sadrže i druge reducibilne supstituente od velike je važnosti u organskoj sintezi kod pripreme amino derivata. Poznato je mnogo metoda redukcije od kojih su najznačajnije elektron-transfer redukcije temeljene na upotrebi metala (Fe, Zn, Mg, Al, In) i kiseline [1], katalitička hidrogenacija molekulskim vodikom te redukcije s različitim reducensima poput amonijeva sulfida, hidrazina [2, 3] i dr. Do sada se pokazalo da hidridni reducensi nisu u stanju reducirati nitro-spojeve do odgovarajućih amina.

Pronađeno je da uz upotrebu niklenog katalizatora hidridni reducens predstavlja jako dobru alternativu spomenutim metodama.



U ovom radu opisana je brza, jednostavna i učinkovita redukcija aromatskih nitro-spojeva **I** do odgovarajućih amino-spojeva **II** upotrebom natrijevog borhidrida u prisustvu katalitičke količine Raney-nikla u metanolu kao otapalu pri sobnoj temperaturi. Pokazalo se da taj sustav s lakoćom reducira različite jednostavnije aromatske nitro-spojeve direktno do amina, pri tome tolerirajući različite funkcionalne skupine, poput OH, COOR, COOH, Cl, Br i dr. Štoviše, u stanju je podjednako lako reducirati i složenije spojeve, primjerice nitrendipin do njegovog amino-derivata, kao i heterocikličke nitro-spojeve. U svim slučajevima reakcija je brza, a iskorištenja su gotovo kvantitativna.

[1] Y. S. Cho, B. K. Jun, S. Kim, J. H. Cha, A. N. Pae, H. Y. Koh, M. H. Chang, S. Y. Han, *Bull. Korean Chem. Soc.* **24** (2003) 653-654.

[2] G. R. Srinivasa, K. Abiraj, D. C. Gowda, *Indian J. Chem.* **42B** (2003) 2882-2884.

[3] S. Gowda, B. K. Gowda, D. C. Gowda, *Synth. Commun.* **33** (2003) 281-289.

**ISPITIVANJE PALADIJEM KATALIZIRANE  
KOPULACIJE ARILDIAZONIJEVIH SOLI  
I ARILBORONSKIH KISELINA**

**STUDY OF PALLADIUM CATALYZED  
CROSS-COUPPLING REACTION OF ARYLDIAZONIUM  
SALTS WITH ARYLBORONIC ACIDS**

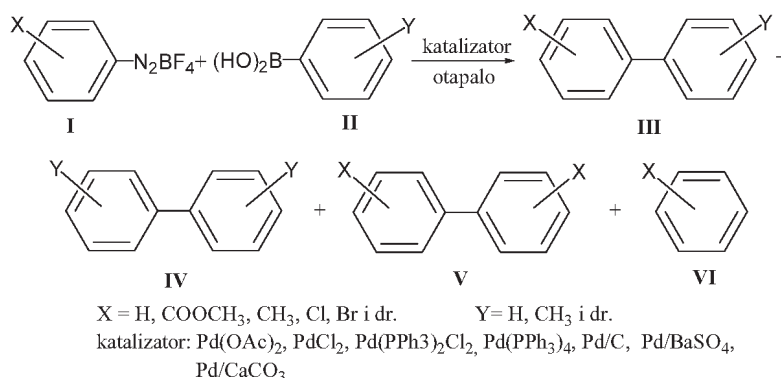
Post B41

**Ivan Pogorelić<sup>1</sup>, Ivica Capanec<sup>1</sup>, Mladen Litvić<sup>1</sup>, Vladimir Vinković<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Belupo lijekovi i kozmetika, Služba istraživanja, Radnička c. 224, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, Zagreb, Hrvatska

Od velikog broja poznatih metoda pripreve veze aril-aril [1], kopulacija arildiazonijevih soli s arilboronskim kiselinama kao alternativa klasičnoj Suzuki-Myaura reakciji relativno je slabo istražena [2, 3]. Reakcija pruža velike mogućnosti u pripravi nesimetričnih biarila prvenstveno radi veće dostupnosti različito supstituiranih anilina od supstituiranih aril halogenida.



Ispitan je utjecaj vrste i polarnosti otapala na modelnu reakciju kopulacije *o*-metoksi-karbonil benzendiazonijevog tetrafluoroborata i *p*-tolilboronske kiseline. Kao katalizatori ispitani su paladijevi kompleksi Pd(OAc)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> kao i Pd(0) na različitim nosačima. Uz glavni produkt kopulacije **III** utvrđeno je da gotovo u svim slučajevima, ali u različitoj mjeri, dolazi i do nastajanja nuzprodukata homokopulacije boronske kiseline **IV**, homokopulacije diazonijeve soli **V** i redukcije diazonijeve soli **VI**. Na osnovi dobivenih rezultata ponuđen je mehanizam reakcije kopulacije.

[1] I. Capanec, *Synthesis of Biaryls*, Elsevier, Amsterdam, 2004.

[2] S. Darzes, T. Jeffery, J-P Genet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **133** (1996) 1095-1102.

[3] S. Sengupta, S. Bhattacharyya, *J. Org. Chem.* **62** (1997) 3405-3406.

## SINTEZA SIMETRIČNIH BIARILA I AZO-SPOJEVA IZ ARILDIAZONIJEVIH SOLI KATALIZIRANA BAKROVIM(I) KOMPLEKSIMA

### SYNTHESIS OF SYMMETRICAL BIARYLS AND AZO COMPOUNDS CATALYSED BY COPPER(I) COMPLEXES

Post B42

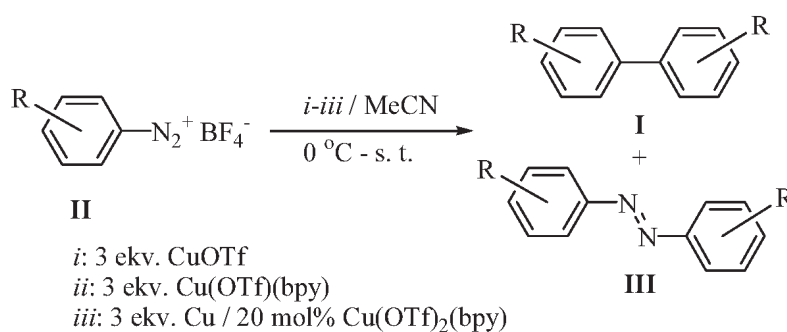
Josipa Udiković<sup>1</sup>, Mladen Litvić<sup>2</sup>, Anamarija Bartolinčić<sup>2</sup>,  
Srđanka Tomić<sup>1</sup>, Ivica Capanec<sup>2</sup>

<sup>1</sup>PMF Zagreb, Zavod za Organsku kemiju, Strossmayerov trg 14, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Belupo lijekovi i kozmetika d. d., Služba istraživanja, Radnička c. 224, Zagreb, Hrvatska

Sinteza simetričnih biarila (**I**) kopulacijom arildiazonijevih soli (**II**) važna je alternativa istoj reakciji s aril-halogenidima [1, 2]. Obzirom na daleko veću dostupnost polaznih anilina u odnosu na aril-halogenide, ova reakcija omogućava lakši pristup simetričnim biarilima.

Pronađeno je da bakrov(I) triflat ili njegov kompleks s 2,2'-bipiridinom (bpy) djeluju kao učinkoviti reagensi za kopulaciju arildiazonijevih soli (**II**) do simetričnih biarila (**I**) i / ili



azo spojeva (**III**).

Arildiazonijeve soli s elektron-akceptorskim skupinama pretežno daju odgovarajuće biarile (do 97%), dok iste s elektron-donorskim skupinama pretežno daju azo-spojeve (do 70%). Primjena kompleksa Cu(OTf)(bpy) u odnosu na sam CuOTf dovodi do povećanja iskorištenja biarila u odnosu na odgovarajući azo-spoj.

[1] E. R. Atkinson, H. J. Lawler, J. C. Heath, E. H. Kimball, E. R. Read, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 730-733.

[2] T. Cohen, R. J. Lewarchik, J. Z. Tarino, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 7753-7760.

**KALIJEV FOSFAT U PRISUSTNOSTI KVATERNIH  
AMONIJEVIH SOLI KAO VISOKOUČINKOVITI  
KATALIZATOR ZA TRANSESTERIFIKACIJU**

**POTASSIUM PHOSPHATE IN THE PRESENCE OF  
QUATERNARY AMMONIUM SALTS AS HIGHLY  
EFFICIENT TRANSESTERIFICATION CATALYST**

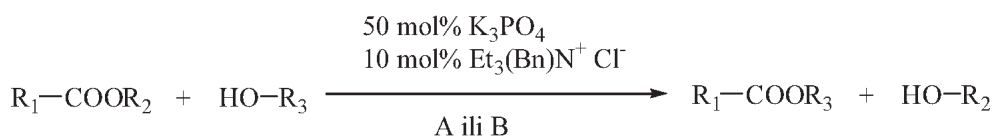
Post B43

**Andreja Živković, Anamarija Bartolinčić, Mladen Litvić,  
Ivica Capanec**

Belupo lijekovi i kozmetika d. d., Služba istraživanja,  
Radnička c. 224, Zagreb, Hrvatska

Transesterifikacija estera s alkoholima važna je alternativna mogućnost sinteze estera. Poznato je da niz protičnih i Lewisovih kiselina te različite baze poput alkalijskih alkoksida, DBU i dr. kataliziraju reakcije transesterifikacije [1, 2].

Pronađeno je da fosfati alkalijskih metala,  $M_3PO_4$ , kataliziraju transesterifikaciju modelnog estera benzil benzoata s metanolom pri čemu aktivnost raste u nizu:  $M = Li < Na < K < Rb < Cs$ . Najpogodniji odnos aktivnosti i cijene posjeduje kalijev fosfat koji u količini od 20-50 mol% uz dodatak faznih transfer katalizatora iz reda kvaternih amonijevih soli  $R_4N^+ X^-$  (5-10 mol%) djeluje kao visokoučinkoviti katalizator transesterifikacije.



$R_1, R_2 =$  alkil ili aril,  $R_3 =$  primarni ili sekundarni alkil, alil, benzil

A = suvišak  $R_3OH$  / s. t. ili  $\Delta$

B = 1,2 ekv.  $R_3OH$  / PhMe /  $\Delta$

Navedena metoda ispitana je na reakcijama niza alifatskih i aromatskih estera s primarnim, sekundarnim, alil- i benzil-alkoholima gdje su dobiveni odgovarajući esteri s iskorištenjima 72-97%. Tercijarni alkoholi i fenoli ne reagiraju niti nakon produženog grijanja pri povišenim temperaturama.

[1] J. Otera, *Chem. Rev.* **93** (1993) 1449-1470.

[2] D. Seebach, A. Thaler, D. Blaser, S. Y. Ko, *Helv. Chim. Acta* **74** (1991) 1102-1118.

**TEORIJSKO PROUČAVANJE MEHANIZAMA  
MIGRACIJE ACILNE SKUPINE NA  
UGLJIKOHIDRATNOM PRSTENU**

**THEORETICAL STUDY OF ACYL MIGRATIONS  
ON A CARBOHYDRATE RING**

Post B44

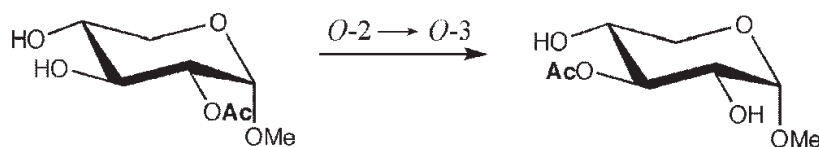
**Helena Čičak<sup>1</sup>, Marko Dukšić<sup>2</sup>, Zlatko Mihalić<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratory of Organic Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb,  
Strossmayerov trg 14, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Laboratory of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruder Bošković Institute,  
Bijenička cesta 54, Zagreb, Croatia

Although there are many experimental observations of acyl group migration on carbohydrate rings [1, 2], none of the molecular modelling attempts of their mechanism clarification did not give convincing results [3, 4].

The aim of this work is to explain the mechanism of *O*-2 → *O*-3 *trans* acyl migration on a model compound (methyl 2-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-xylopyranoside) using high level quantum-chemical calculations.



In solution there are several possible migration mechanisms, all of which presumably go through an *ortho*-acid, whose existence has been recently proved by the experiment [5]. Gas phase mechanisms are different from those in the solution, and the individual solvent molecules have to be included in the calculations.

[1] A. H. Haines, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **33** (1976) 101-107.

[2] R. W. Binkley. *Modern Carbohydrate Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998, 143-144.

[3] A. W. Nicholls, K. Akira, J. C. Lindon, R. D. Farrant, I. D. Wilson, J. Harding, D. A. Killick, J. K. Nicholson, *Chem. Res. Toxicol.* **9** (1996) 1414-1424.

[4] T. Horrobin, C. H. Tran, D. Crout, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1* **6** (1998) 1069-1080.

[5] V. Petrović, S. Tomić, M. Matanović, *Carbohydr. Res.* **337** (2002) 863-867.

## RAZLIČITI NAČINI PRIPRAVE KONJUGATA MANOZE

### VARIOUS SYNTHETIC PATHWAYS IN THE PREPARATION OF MANNOSE CONJUGATES

Vesna Petrović, Željka Car, Rosana Golub, Srđanka Tomić

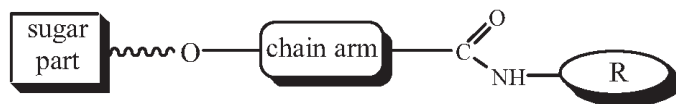
Laboratory of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,  
University of Zagreb, Strossmayerov trg 14, Zagreb, Croatia

Post B45

As the components of the outer cell membranes, glycoproteins are an intracellular recognition determining factor. They participate in the control of cell growth, act as enzymes or hormones and are responsible for specific immunoreactions [1, 2].

It is known that some cell membranes contain receptors for carbohydrate ligands. Lectins represent a very important group of proteins which exhibit specific affinity for different monosaccharides such as mannose, galactose, *N*-acetylglucosamine and *N*-acetylmannosamine [2].

The aim of our work is to prepare compounds that contain a sugar part (mannose) connected to some biologically active molecule (peptidoglycan-monomer, PGM; adamantanamine, AMA) using various chain arms (chiral  $\beta$ -hydroxyacids such as (*R*)- and (*S*)-3-hydroxy-2-methylpropionic acid). The trichloroacetimidate and the Koenigs-Knorr method were both used to obtain *O*-glycosidic bond between hydroxyl group of the chain arm and the monosaccharide itself [2, 3]. Several methods were tested for the formation of amide bonds between *O*-glycoside and biologically active molecules.



R= PGM or AMA

The final purpose of this work would be to study possible changes and/or enhancement of biological activity of biomolecules linked to the cell surface by a sugar part of prepared conjugates.

[1] H. Kunz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 249-308.

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

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

**RESOLUCIJA RACEMIČNIH *N*-KVATERNIH  
DERIVATA KINUKLIDIN-3-IL-IZOBUTIRATA  
BUTIRILKOLINESTERAZOM**

**RESOLUTION OF RACEMIC *N*-QUATERNARY  
DERIVATIVES OF QUINUCLIDIN-3-YL  
ISOBTYRATES BY BUTYRYLCHOLINESTERASE**

Post B46

**Mislav Oršulić, Ines Primožič, Srđanka Tomić**

Department of Chemistry, Faculty of Science, University Of Zagreb,  
Strossmayerov trg 14, Zagreb, Croatia

Many esters of optically active quinuclidin-3-ol have been tested and recognized as pharmacological agents. Previous work [1] also showed that butyryl cholinesterase (BChE; 3.1.1.8.) catalyzed the hydrolysis of *N*-benzyl protected quinuclidinium esters in a stereoselective manner.

In order to study the influence of substrate structure on kinetic resolution, racemic, (*R*)- and (*S*)-esters of quinuclidin-3-ol and isobutyric acid were synthesized as well as their racemic and chiral, quaternary *N*-benzyl and *N*-*p*-bromobenzyl derivatives. Racemic quinuclidin-3-yl acetate was synthesized in the first step by esterification of quinuclidin-3-ol with acetic anhydride. Resolution of the racemate with L- and D-tartaric acid, enantiomerically pure acetates were obtained [2]. Chiral (*R*)- and (*S*)-quinuclidin-3-ols were prepared by hydrolysis of (*R*)- and (*S*)-acetates, respectively. *N*-Benzyl and *N*-*p*-bromobenzyl derivatives were synthesized in the next step by quaternization of appropriate chiral or racemic esters with benzyl bromide and *p*-bromobenzyl bromide.

The rates of hydrolysis were monitored (HPLC) at 30°C in 0.1 M phosphate buffer, pH 7.4. Kinetic studies revealed that (*R*)-enantiomers of the tested esters are much better substrates than (*S*)-enantiomers. Introduction of the bromine atom in the para position of the phenyl ring resulted in a remarkable improvement of hydrolysis enantioselectivity.

[1] I. Primožič, T. Hrenar, S. Tomić, Z. Meić, *Eur. J. Org. Chem.* (2003) 295-301.

[2] B. Ringdahl, B. Resul, R. Dahlbom, *Acta Pharm. Suec.* **16** (1979) 281-283.



**ODREĐIVANJE OPTIČKE ČISTOĆE  
KINUKLIDINSKIH ESTERA <sup>1</sup>H  
NMR-SPEKTROSKOPIJOM**

**DETERMINATION OF QUINUCLIDINE ESTER  
ENANTIOMERIC PURITY BY <sup>1</sup>H NMR  
SPECTROSCOPY**

Post B47

**Ines Primožič, Srđanka Tomić**

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb,  
Strossmayerov trg 14, Zagreb, Croatia

It is known that chiral 1,1'-bis-2-naphthols are useful agents for the NMR determination of enantiomeric purity of some amino alcohols and other compounds [1]. Therefore, we investigated the potential of (*R*)-1,1-bis-2-naphthol (RBN) as a chiral solvating agent in the case of prepared tertiary and quaternary quinuclidine esters. We have prepared racemates and enantiomerically pure esters of acetic, pivalic, butyric and benzoic acid as well as their quaternary *N*-methyl and *N*-benzyl derivatives. Optical rotation measurements and <sup>1</sup>H NMR using RBN as a chiral solvating agent were used to check optical purities of the prepared compounds. Spectra were recorded with a Gemini 300 MHz NMR spectrometer, using CDCl<sub>3</sub> as a solvent and adding 5 molar equivalents of RBN. A significant shift of all quinuclidinium protons toward the higher field was observed for all compounds, indicating that these protons are under the influence of the ring current effect of the binaphthyl system. The splitting of the quinuclidinium proton resonances into two signals was more significant in the case of the racemic quaternary derivatives and the magnitude of the non-equivalence was greatest for the splitting of the quinuclidinium 4-H resonance of the quaternary benzoates [2]. Among the other tested esters the splitting of the 4-H was only observed in the *N*-benzyl derivatives but magnitude of the non-equivalence between enantiomers was much lower indicating the importance of the *p-p* interactions among the ester and RBN. Proton resonances of 4-H were assigned by the use of 2D <sup>1</sup>H COSY spectra. From the NMR spectra of each enantiomer it was determined that the 4-H signal at a higher field belongs to the (*S*)-enantiomer.

[1] F. Toda *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61** (1988) 4167.

[2] I. Primožič *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.* (2003) 295.

**PRIPRAVA NAFAZOLINA PRIMJENOM  
MIKROVALNOG ZRAČENJA  
MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS OF  
NAPHAZOLINE**

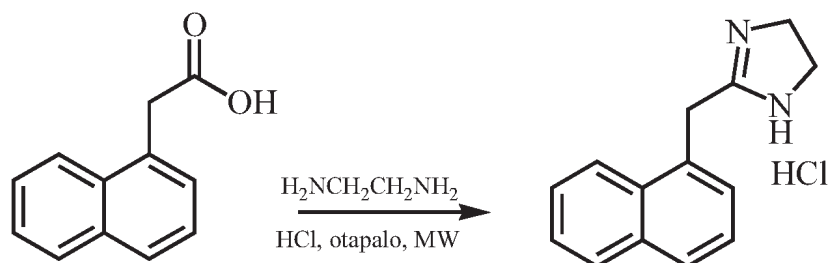
Post B48

**Ilija Čorić, Trpimir Ivšić, Filip Kolundžić, Vesna Petrović Peroković,  
Davor Kidemet, Srđanka Tomić**

Zavod za organsku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Strossmayerov trg 14, Zagreb

Mikrovalno zračenje predstavlja alternativni način uvođenja energije u kemijske reakcije u odnosu na konvencionalno zagrijavanje. Kod toga se koristi sposobnost nekih tvari (tekućina ili krutina) da energiju elektromagnetskog zračenja pretvaraju u toplinu. U organskoj sintezi uporaba takvih reakcijskih uvjeta ima nekoliko prednosti pred konvencionalnim zagrijavanjem: kraće vrijeme reakcija, jednostavnija obrada reakcija, manja termička degradacija i bolja selektivnost [1, 2].

$\Delta^2$ -Imidazolini su skupina spojeva koji pokazuju važna farmakološka svojstva. Najznačajniji predstavnik ove skupine je nafazolin, sastojak kapi za nos. U ovom radu prikazana je priprava nafazolina iz 1-naftojeve kiseline i etilendiamina u različitim otapalima primjenom mikrovalnog zračenja. Za razliku od klasične sinteze [3], u sintezi uz primjenu mikrovalnog zračenja drastično se skraćuje vrijeme reakcije te su moguće veće varijacije otapala i temperature o čemu ovise prinosi reakcija.



[1] B. L. Hayes, *Microwave Synthesis*, CEM Publishing, Matthews, NC, USA, 2002.

[2] A. Loupy, (Ed), *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-WCH, Weinheim, 2002.

[3] V. B. Piskov, V. P. Kasperovich, L. M. Yakovleva, *Khim. Geterosikl. Soed.* (1976) 1112-1118.

**FUNKCIONALIZACIJA AROMATSKIH NITROZO-  
SPOJEVA U SVRHU NJIHOVA SAMOUDRUŽIVANJA  
NA ZLATNIM POVRŠINAMA**

**FUNCTIONALIZATION OF AROMATIC NITROSO  
COMPOUNDS FOR THEIR SELF-ASSEMBLY ON GOLD  
SURFACES**

Post B49

**Ivana Biljan, Hrvoj Vančik**

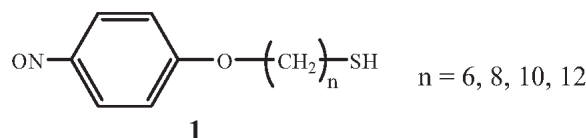
Zavod za organsku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Strossmayerov trg 14, Zagreb, Hrvatska

Functionalized gold materials are promising candidates for application in biomedicine, molecular electronics, sensors, etc. [1].

Due to the photochromic properties observed in aromatic nitroso compounds they present photochemically very interesting materials with various potential applications [2].

The aim of this work is functionalization of gold by these materials. In order to achieve this goal we must prepare compounds with nitroso group at one end and thiol or thiocyanate group at the other one.

In the first part of our work we prepared compound **1** with six C-atoms in alkyl part of the chain.



The next step is synthesis of thiocyanate analogs of compound **1** because of their proven higher stability in comparison to thiols which are easily subjected to oxidation [3].

Spontaneous assemblies of thus obtained compounds will be examined on gold surfaces.

[1] M. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **104** (2004) 293-346.

[2] H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, I. Čaleta, E. Meštrović, S. Milovac, K. Mlinarić-Majerski, J. Veljković, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1576-1580.

[3] J. W. Ciszek, M. P. Stewart, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 13172-13173.

## MEĐUMOLEKULSKE INTERAKCIJE U KRISTALIMA NEKIH DERIVATA AZOBENZENA

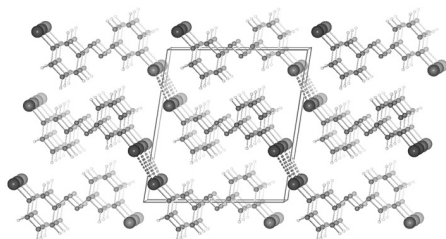
### INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN CRYSTALS OF SOME DERIVATIVES OF AZOBENZENE

Post B50

Ivan Halasz<sup>1</sup>, Ernest Meštrović<sup>2</sup>, Hrvoj Vančik<sup>1</sup><sup>1</sup>Kemijski Odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,  
Strossmayerov trg 18, Zagreb, Hrvatska<sup>2</sup>Pliva – Istraživanje i Razvoj d. o. o., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Hrvatska

Neznatne promjene u molekularnoj strukturi mogu dovesti do bitnih promjena u slaganju molekula u kristalu. Te promjene mogu dati uvid u važnost pojedinih interakcija među molekulama u čvrstom stanju i time ponuditi odgovor na pitanje zašto su molekule u kristalu složene na upravo jedan, a ne na neki drugi način. Razumijevanje tih interakcija temelj je kristalnog inženjeringa.

Difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnim kristalima određene su molekulske i kristalne strukture 3,3'-dibromoazobenzena (**1**) i 3,3'-dibromoazodioksibenzena (**2**). Kristalne strukture ovih spojeva uspoređene su međusobno te s poznatim kristalnim strukturama azobenzena, azodioksibenzena te azoksibenzena supstituiranih halogenim atomom u *meta* ili *para*-položaju [1], [2]. Slaganje molekula spojeva **1** i **2** u čvrstom stanju srodno je slaganju njima analognih spojeva.



Sve kristalne strukture su slojevite s halogen...halogen interakcijama među slojevima. Kristalne strukture azobenzena, azodioksibenzena te azoksibenzena se razlikuju u međusobnoj orijentaciji azobenzenskog kostura unutar slojeva zbog različitih karakterističnih skupina na skeletu. U azodioksibenzenima se molekule unutar pojedinog sloja povezuju u dvodimenzijisku mrežu vodikovim vezama

CH...O prirode što je omogućeno zakretom ONNO ravnine od ravnina benzenskih prstenova. U azobenzenima se molekule unutar pojedinog sloja slažu u motivu riblje kosti s atomima vodika u *orto* i *meta* položaju usmjerenima prema dušiku azo grupe. U kristalima azoksibenzena je broj vodikovih veza CH...O prirode upola manji nego kod azodioksibenzena te se molekule povezuju u lance. U samom azobenzenu molekule se slažu drugačije, vjerojatno zbog CH... $\pi$  interakcije u kojoj sudjeluje atom vodika u *para*-položaju, a koja je, zbog supstituenta, onemogućena u analiziranim kristalnim strukturama. Halogen...halogen interakcija je prisutna u svim kristalima što upućuje na njenu važnost.

[1] F. Allen, *Acta. Cryst.* **B58** (2002) 380-388[2] S. Milovac, *Diplomski rad*, Sveučilište u Zagrebu, 2001.

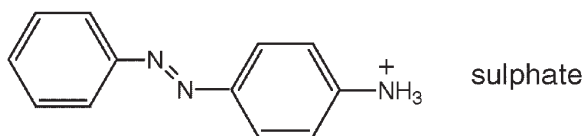
**PIEZOKROMIZAM, KINETIKA I MEHANIZAM  
FAZNE PROMJENE KOD SOLI AMINOAZOBENZENA  
U ČVRSTOM STANJU****PIEZOCHROMISM, KINETICS AND MECHANISM  
OF SOLID-STATE PHASE TRANSITION  
OF AMINOAZOBENZENE SALTS**

Post B51

**Kaja Lukić, Ivan Halasz, Tomislav Biljan, Hrvoj Vančik**

Kemijski odsjek, PMF, Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac bb, Zagreb, Hrvatska

This work represents a solid-state kinetics and mechanism studies of the high pressure induced phase transition of 4-azobenzeneammonium sulphates (piezochromic effect). At room temperature the compound is a stable orange colored polycrystalline material, but in KBr pellet under the high mechanical pressure it changes color to violet. The kinetics of this conversion was analyzed by measuring the IR spectral changes at different temperatures and by using the Avrami – Erofeev methodology. From the analysis of the typical sigmoid kinetic curves, we speculate about possible mechanisms. From these kinetic studies it also follows that the transition state obtained after the pressure impact affords “non-Arrhenius behavior” because it changes its structure with variations in temperature. The mechanistic interpretation is also based on the single crystal X-ray structure determination

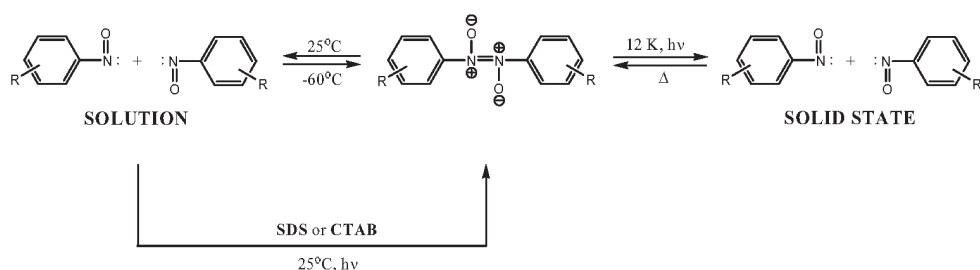


**FOTOKEMIJA C-NITROZO-SPOJEVA U  
MICELARNOM I VODENOM MEDIJU**  
**PHOTOCHEMISTRY OF C-NITROSO COMPOUNDS IN  
MICELLAR AND WATER MEDIUM**

Post B52

**Srđan Milovac, Hrvoj Vančik, Vesna Šimunić-Mežnarić**

Department of Chemistry, Faculty of Science and Mathematics, University of Zagreb,  
Strossmayerov trg 14, Zagreb, Croatia



C-nitroso compounds appear as dimers at low temperature. Such dimers can decompose to monomers photolytically. Monomers can in the solid state dimerize by a simple thermal process. Therefore, such chemical systems can be used as a chemical “off-on” switch in the possible development of intelligent materials.

In this work we present the conversion of monomers to dimers in solution at the room temperature. The dimerization reaction is performed in the micellar water solution. We discovered here that anionic SDS micelles dissolved in water above the critical micellar concentration (cmc) encapsulate differently substituted nitrosobenzenes in monomer form. Irradiation of monomers in the SDS micelles by UV light at the room temperature causes their dimerization.

We also describe photodimerization of the simple substituted nitrosobenzenes in pure water at the room temperature. All changes were followed by UV-VIS spectroscopy. For comparison, experiments were performed also in cationic CTAB micelles.

[1] H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, I. Čaleta, E. Meštrović, S. Milovac, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1576-1580.

[2] M. Azoulay, E. Fischer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* (1982) 637-642.

## KRISTALNA STRUKTURA BAKROVA DERIVATA INZULINA

### THE CRYSTAL STRUCTURE OF COPPER INSULIN DERIVATIVE

Post B53

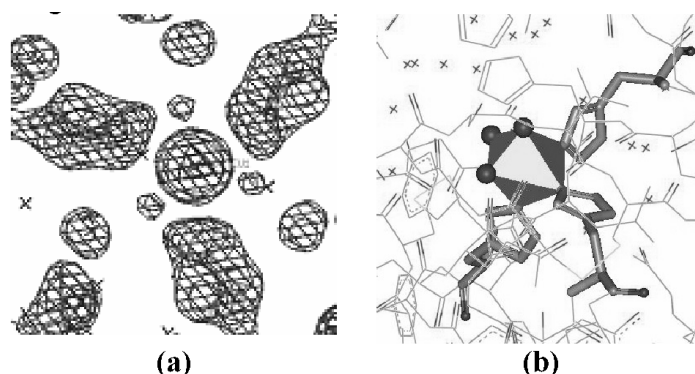
**Biserka Prugovečki, Dubravka Matković-Čalogović**

Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Ul. kralja Zvonimira 8, Zagreb, Croatia

Although insulin is accumulated in the pancreas as zinc containing hexamer, it is active as a monomer that does not contain zinc. Seventy years ago it was discovered that other metals (Co, Ni and Cd) can replace the zinc ion [1], but only one paper describing coordination of some other metal [2] in insulin has been published so far. Single crystals of the insulin derivatives with copper have been prepared by the hanging drop vapour diffusion crystallisation method at pH=6,4.

2-Cu insulin derivative crystallizes in the trigonal system with the cell parameters  $a = 81,560 \text{ \AA}$ ,  $c = 33,747 \text{ \AA}$ , the hexagonal axes setting was used. Structure was refined to the uncertainty factor  $R=0,1581$  for  $24899F_o > 4\sigma(F_o)$  and  $R(\text{free})=0,2096$  for  $1348F_o > 4\sigma(F_o)$  using SHELXL97 program.

2-Cu hexamer contains two copper ions octahedrally coordinated by three His B10/ His D10 N<sup>E2</sup> imidazole ligands and three water molecules:



The  $2F_o - F_c$  electron density map superimposed on the atoms in the vicinity of the copper binding site (a). Coordination of the copper atom in the hexamer (b).

[1] D. A. Scott, A. M. Fischer, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **55** (1935) 206-210.

[2] C. P. Hill, Z. Dauter, E. J. Dodson, M. F. Dunn, *Biochemistry* **30** (1991) 917-924.

**KRISTALIZACIJA LIZOZIMA I SKUPLJANJE  
PODATAKA METODOM DIFRAKCIJE NA  
POLIKRISTALNOM UZORKU IZ ACETATNOG  
PUFERA PRI pH 3,5-9,6**

Post B54

**CRYSTALLISATION AND POWDER DATA  
COLLECTION OF THE LYSOZYME FROM ACETATE  
BUFFER AT pH 3.5-9.6**

**Lana Ivezić-Pasini, Dubravka Matković-Čalogović,  
Biserka Prugovečki**

Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry,  
Faculty of Science, University of Zagreb, Ul. kralja Zvonimira 8, Zagreb, Croatia

Lysozyme was the first enzyme to have its three-dimensional structure determined by X-ray crystallography using the method of isomorphous replacement on tetragonal crystals [1, 2]. Lysozyme can be easily crystallized in various crystal forms and has become one of the most studied enzymes in structural biology to date.

It is of interest to investigate the possibility of data collection using laboratory powder X-ray diffractometer. So far only synchrotron X-ray powder data was used for macromolecules [3].

Lysozyme has been crystallized from acetate buffer over the pH range 3.5-9.6 with different protein concentration (50 mg/ml, 100 mg/ml in 8% sodium chloride). Crystals were obtained by the vapor-diffusion method. The tetragonal form was used for powder X-ray analysis. Data were collected on an X'Pert PRO diffractometer. The raw data were indexed by the DICVOL program and the tetragonal unit cell was confirmed.

- [1] C. C. F. Blake, R. H. Fenn, A. C. T. North, D. C. Phillips, R. J. Polijak, *Nature* **196** (1962) 1173-1176.
- [2] M. S. Weiss, G. J. Palm, R. Hilgenfeld, *Acta Cryst.* **D56** (2000) 952-958.
- [3] R. B. Von Dreele, P. W. Stephens, G. D. Smith, R. H. Blessing, *Acta Cryst.* **D56** (2000) 1549.



**KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA  
BROMNIH DERIVATA INZULINA**

**CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE  
OF THE BROMO DERIVATIVES OF INSULIN**

Post B55

**Ivica Đilović, Dubravka Matković-Čalogović**

Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Chemistry Department, Faculty of Science, University of Zagreb, Ulica kralja Zvonimira 8, Zagreb, Croatia

Insulin is a polypeptide hormon which together with glucagon controls level of glucose in the bloodstream [1]. In the rhombohedral crystalline form named 2-Zn insulin it appears as a hexamer with the zinc ion octahedrally coordinated by three His imidazole ligands and three water molecules [2]. The three-dimensional structure of the bromo-derivative of insulin [space group  $R3$  (hexagonal setting);  $a = 79.552 \text{ \AA}$ ,  $c = 73.145 \text{ \AA}$ ] has been determined at 1.4  $\text{\AA}$  resolution by the molecular replacement method using coordinates of the chloro-derivative.

The asymmetric unit contains two TR dimers. Formation of the dimer is stabilized by multiple hydrogen-bonding interactions. The binding of zinc is a major factor in forming and stabilizing the hexamers. Because of the conformational differences between dimers, the zinc binding sites are no longer equivalent. The electron density map reveals presence of statistical disorder of the coordination of the zinc bound on  $T_3$ . In 50 % of the hexamers, the coordination sphere of the zinc ion is filled (together with three His  $N^{\epsilon 2}$ ) by three water molecules, while in the other 50 % of the hexamers a bromide ion is the fourth ligand in the tetrahedral coordination sphere. Statistical disorder of the coordination of the zinc ion bound on  $R_3$  is not observed, the tetrahedral coordination sphere of the zinc ion is completed by a bromide ion. The X-ray diffraction data were collected at the synchrotron Elettra in Trieste.

[1] D. Voet, J. G. Voet, *Biochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995.

[2] M. J. Adams, T. L. Blundell, E. J. Dodson, G. G. Dodson, N. M. Vijayan, E. N. Baker, M. M. Harding, D. Hodgkin, B. Rimmer, S. Sheat, *Nature* **224** (1969) 491-495.

**OTVARANJE BENZOTIAZOLNOG PRSTENA  
U PINNEROVOJ REAKCIJI**

**RING OPENING OF BENZOTHAZOLE  
IN PINNER REACTION**

Post B56

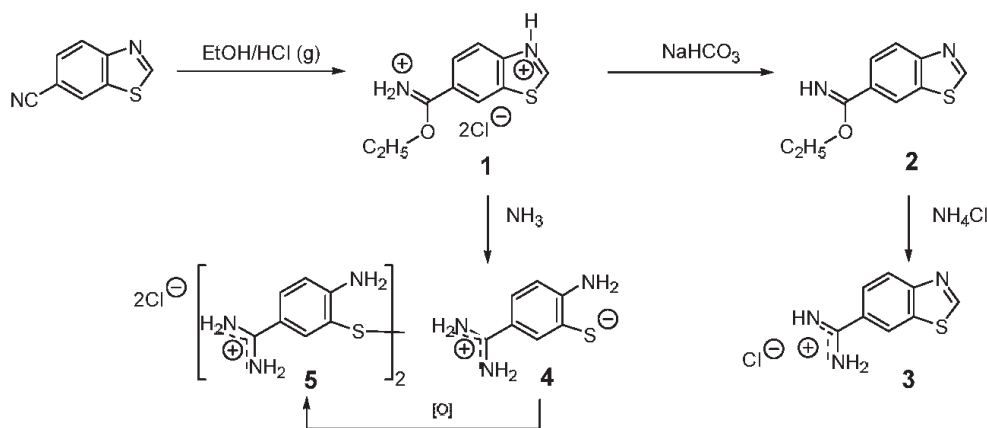
**Livio Racané<sup>1</sup>, Gordana Pavlović<sup>1</sup>, Zlatko Mihalić<sup>2</sup>,  
Vesna Tralić-Kulenović<sup>1</sup>, Grace Karminski-Zamola<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Faculty of Textile Technology, University of Zagreb, Pierottijeva 6, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Faculty of Science, University of Zagreb, Strossmayerov trg 14, Zagreb, Croatia

<sup>3</sup>Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb,  
Marulićev trg 20, Zagreb, Croatia

The Pinner reaction is used extensively for preparation of amidines from nitriles. It is a two-step reaction: first is the formation of nitrile into imidoyl-ether hydrochloride which is then condensed with ammonia or an amine in separate operation [1]. Previously, we described preparation of 6-amidinobenzothiazole [2] (**3**) from imidoyl-ether base with  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . However, 2-amino-5-amidiniumthiolate (**4**) was isolated in the reaction of benzothiazole's imidoyl-ether hydrochloride with the gaseous  $\text{NH}_3$ , as the product of unexpected benzothiazole ring opening.



The structures of the products were determined by IR, Raman, UV/VIS, NMR spectroscopy and X-ray structure analysis.

[1] G. V. Boyd, *Recent Advances in the Synthesis of Amidines in The Chemistry of Amidines and Imidates*, Vol. 2, ed. by S. Patai, John Wiley & Sons, New York, 1991, pp. 339-366.

[2] D. Matković-Čalogović, Z. Popović, V. Tralić-Kulenović, L. Racané, G. Karminski-Zamola, *Acta Cryst. C59* (2003) o190-o191.

**NOVE BIS-STIRILBENZOTIAZOLIJEVE SOLI  
KAO POTENCIJALNO BIOLOŠKI AKTIVNE  
SUPSTANCIJE**

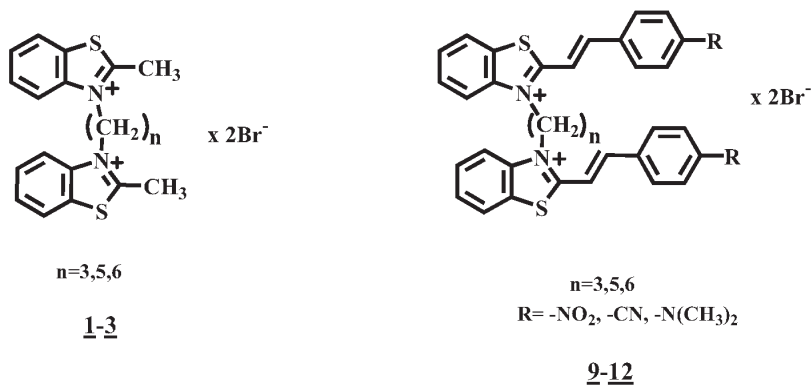
**NOVEL BIS-STYRYLBENZOTHAZOLIUM SALTS  
AS POTENTIALLY BIOLOGICALLY ACTIVE  
SUBSTANCES**

Post B57

**Irena Čaleta, Grace Karminski-Zamola**

Faculty of Chemical Engineering and Technology, Department of Organic Chemistry,  
Marulićev trg 20, Zagreb, Croatia

A large number of benzothiazole derivatives are of considerable biological and chemical interest [1]. Many 2-substituted benzothiazoles when quarternized to benzothiazolium salts are especially active as antimicrobial, antihelminthic and antineoplastic agents [2]. Recently, we reported the discovery of styrylbenzothiazoles with biological activity [3]. We continued our work in order to improve biological activity of benzothiazole compounds and further synthesis was carried out on a series of novel bis-styrylbenzothiazolium salts **9-12**. All bis-benzothiazolium salts **1-12** were prepared in multistep synthesis from 2-methylbenzothiazole [4]. All compounds were characterized by means of IR,  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy and elemental analysis.



- [1] T. D. Bradshaw, F. G. Stevens, A. D. Westwell, *Current Med. Chem.* **8** (2001) 203-208.  
 [2] P. Magdolen, P. Zahradnim, P. Foltinova, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.* **50** (2000) 1023-1027.  
 [3] I. Čaleta, M. Grdiša, D. Mrvoš-Sermek, M. Cetina, V. Tralić-Kulenović, K. Pavelić, G. Karminski-Zamola, *Il Farmaco* **59** (2004) 297-305.  
 [4] S. P. Gromov, O. A. Fedorova, E. N. Ushakov, A. V. Buevich, I. I. Baskin, Y. V. Pershina, B. Eliasson, U. Edlund, M. V. Alfimov, *J. Chem. Soc./Perkin Trans. 2* (1999) 1323-1329.

## NOVI NAFTOFURANSKI DERIVATI; BIOLOŠKA AKTIVNOST I INTERAKCIJA S ct-DNA

### NEW NAPHTHOFURAN DERIVATIVES; BIOLOGICAL EVALUATIONS AND INTERACTIONS WITH ct DNA

Post B58

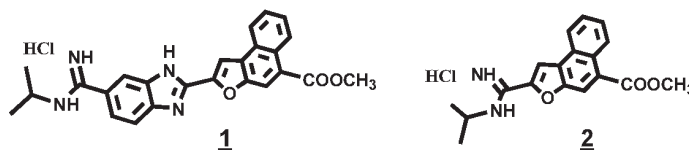
Kristina Starčević<sup>1</sup>, Marijana Hranjec<sup>1</sup>, Ivo Piantanida<sup>2</sup>, Marijeta Kralj<sup>3</sup>, Krešimir Pavelić<sup>3</sup>, Mladen Žinić<sup>2</sup>, Grace Karminski-Zamola<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Chemical Engineering and Technology, Department of Organic Chemistry, University of Zagreb, Marulićev trg 19, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Rudjer Bošković Institute, Division of Organic Chem. and Biochem., Bijenička 54, Zagreb, Croatia

<sup>3</sup>Rudjer Bošković Institute, Division of Molecular Medicine, Bijenička 54, Zagreb, Croatia

Intercalation of aromatic compounds in double stranded (ds) nucleic acids is of paramount significance for many biologically and medicinally important interactions [1]. On the other hand, amidine derivatives are among the very few small molecules that efficiently inhibit Rev-RRE binding [2].



In the reaction of condensation of methyl-E-3-(5-formyl-2-furyl)-2-phenylacrylate with corresponding 4-amidino substituted *o*-phenylenediamines [3], new substituted benzimidazoles were prepared which gave in the reaction of photodehydrocyclization [4] desired compound **1**. Therefore, the new amidino substituted compound **2** was prepared by Pinner reaction [3] and converted into naphtho[2,1-b]furan derivative by photodehydrocyclization [4].

The purpose of this study was to synthesize novel heterocyclic compounds and investigate the effects on proliferation of different human tumor cell lines, as well as on normal (diploid) human fibroblasts (control cell line) and to study their interactions with ct-DNA and RNA [5]. Novel compounds **1** and **2** were fully spectroscopically characterized. Interactions of compounds **1** and **2** with ct-DNA and RNA were studied by spectroscopic titrations (UV/Vis and fluorimetric) and thermal denaturation experiments.

- [1] M. Demeunynck, C. Bailly, W. D. Wilson; *DNA and RNA binders*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [2] K. Li, G. Xiao, T. Rigl, A. Kumar, D. W. Boykin, W. D. Wilson, *In Structure, Motion, Interaction and Expression of Biological Macromolecules*, (Eds.; R. H. Sarma, M. H. Sarma), Adenine Press, 1998, p. 137.
- [3] D. A. Patrick *et al.*, *Eur. J. Med. Chem.* **32** (1997) 781.
- [4] K. Starčević *et al.*, *Heterocyclic Comm.* **8** (2002) 221.
- [5] K. Starčević, G. Karminski-Zamola, I. Piantanida, M. Žinić, L. Šuman, M. Kralj, *J. Am. Chem. Soc.* in press.

**SINTEZA I ANTIPROLIFERATIVNA AKTIVNOST  
NOVIH AMIDINO-SUPSTITUIRANIH  
FURANKARBOKSANILIDA**

**SYNTHESIS AND ANTIPROLIFERATIVE ACTIVITY  
OF NEW AMIDINO-SUBSTITUTED  
FURANCARBOXANILIDES**

Post B59

**Ivana Jarak<sup>1</sup>, Marijeta Kralj<sup>2</sup>, Marko Marjanović<sup>2</sup>, Krešimir Pavelić<sup>2</sup>,  
Ivo Piantanida<sup>3</sup>, Mladen Žinić<sup>3</sup>, Grace Karminski-Zamola<sup>1</sup>**

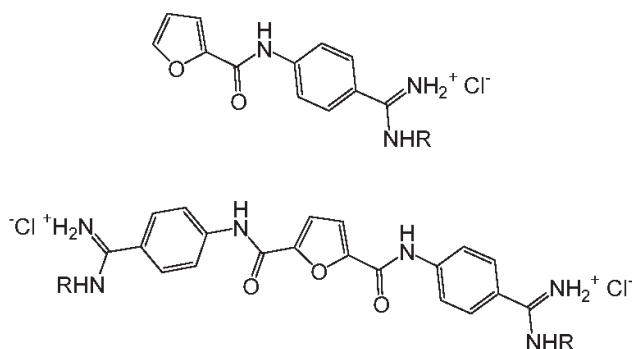
<sup>1</sup>Faculty of Chemical Engineering and Technology, Department of Organic Chemistry,  
University of Zagreb, Marulićev trg 20, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Ruđer Bošković Institute, Department of Molecular Medicine,  
Bijenička 54, Zagreb, Croatia

<sup>3</sup>Ruđer Bošković Institute, Division of Organic Chem. and Biochem., Laboratory of  
Supramolecular and Nucleoside Chemistry, Bijenička 54, Zagreb, Croatia

Amidino-substituted amides exhibit various biological activities, such as anti-cancer and anti-bacterial activity [1, 2].

New benzoamidino-substituted furancarboxanilides were prepared by multistep synthesis from corresponding nitriles using Pinner reaction or by direct condensation of corresponding acyl chlorides with *p*-amino-*N*-(isopropyl)benzoamidine. All prepared compounds were tested on their antiproliferative activities. In addition, their interactions with ds DNA and RNA were studied by spectroscopic titrations and thermal denaturation experiments.



R = H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

[1] P. Cozzi, *Il Farmaco* **55** (2000) 168.

[2] L. Wang, C. Carrasco, A. Kumar, C. C. Stephens, D. W. Boykin, D. N. Wilson, *Biochemistry* **40** (2001) 2511.

**TERMIČKE I FOTOKEMIJSKE REAKCIJE  
STILBENILSIDNONA**

**THERMAL AND PHOTOCHEMICAL REACTIONS  
OF STILBENYLSYDNONES**

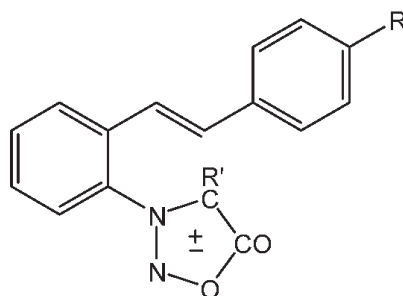
Post B60

**Kristina Butković<sup>1</sup>, Dragana Vidaković<sup>1</sup>, Željko Marinić<sup>2</sup>,  
Marija Šindler-Kulyk<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,  
University of Zagreb, Marulićev trg 19, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>NMR Center, The Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, Zagreb, Croatia

As a part of our study on sydnone derivatives [1-3], in order to investigate both thermally and photochemically induced reactions, new stilbenylsydnones (**1-3**) are prepared by multi-step synthesis, from aminostilbenes *via* nitrosoglycin derivatives and cyclisation.



**1** R = H, R' = H

**2** R = CH<sub>3</sub>, R' = H

**3** R = CH<sub>3</sub>, R' = CH<sub>3</sub>

Photochemically and thermally induced intra- and intermolecular reactions of stilbenylsydnones (**1-3**) are performed and identification of products as well as the reaction mechanism will be discussed.

[1] K. Butković, N. Basarić, K. Lovreković, Ž. Marinić, A. Višnjevac, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk *Tetrahedron Lett.* **45** (2004) 9057-9060.

[2] K. Butković, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Magn. Reson. Chem.* **42** (2004) 1053-1055.

[3] M. Šindler-Kulyk, K. Jakopčić, A. D. Mance, *J. Heterocyclic Chem.* **29** (1991) 1013-1015.

**SINTEZA I FOTOKEMIJA ARILNIH  
I HETEROARILNIH ANALOGA  
2,3-DISTIRILFURANA**

**SYNTHESIS AND PHOTOCHEMISTRY OF ARYL  
AND HETEROARYL ANALOGUES  
OF 2,3-DISTYRYLFURANS**

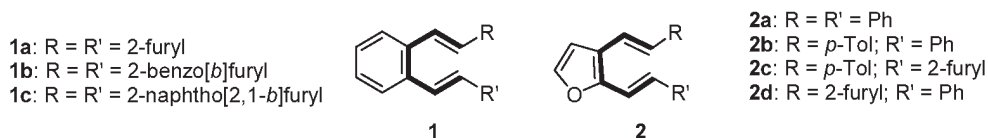
Post B61

**Irena Škorić<sup>1</sup>, Ivana Flegar<sup>1</sup>, Željko Marinić<sup>2</sup>, Marija Šindler-Kulyk<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,  
University of Zagreb, Marulićev trg 19, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>NMR Center, The Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, Zagreb, Croatia

The photochemistry of styryl substituted mono-furan derivatives has been thoroughly investigated [1]. In disubstituted *o*-divinylbenzenes, compounds **1a-c**, the possibility of the intramolecular excimer formation is introduced [2], which resulted in the formation of



bicyclo[3.2.1]octadiene structures, cyclophanes and cyclobutanes.

Contrary to these results, on the irradiation of the aryl and heteroaryl substituted 2,3-distyrylfurans **2a-d** different intra- and intermolecular processes have been observed. These hexatriene systems gave stilbenyl-like and phototransposition products. The reaction mechanism will be discussed.

- [1] M. Šindler-Kulyk, I. Škorić, S. Tomšić, Ž. Marinić, D. Mrvoš-Sermek, *Heterocycles* **51** (1999) 1355-1369; I. Škorić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Heterocycles* **53** (2000) 55-68; I. Škorić, N. Basarić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Heterocycles* **55** (2001) 1889-1896; I. Škorić, A. Hutinec, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *ARKIVOC* **2003**, 87-97; I. Škorić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Croat. Chem. Acta* **77** (2004), 161-166.
- [2] I. Škorić, N. Basarić, Ž. Marinić, A. Višnjevac, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, *Chem. Eur. J.* **11** (2004) 00.

## GC-MS-KARAKTERIZACIJA ACETILIRANIH GLUKOFURANOZIDA: IZRAVNA GLUKOZILACIJA ISPARLJIVIH ALKOHOLA

Post B62

### GC-MS CHARACTERIZATION OF ACETYLATED GLUCOFURANOSIDES: DIRECT GLUCOSYLATION OF VOLATILE ALCOHOLS

Igor Jerković<sup>1</sup>, Josip Mastelić<sup>1</sup>, Marija Šindler-Kulyk<sup>2</sup>, Dražen Vikić-Topić<sup>3</sup>, Ivica Blažević<sup>1</sup>

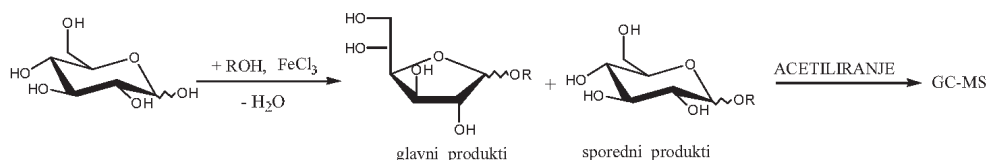
<sup>1</sup>Zavod za organsku kemiju i prirodne spojeve, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split

<sup>2</sup>Zavod za organsku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

<sup>3</sup>Centar za NMR, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Izravna sinteza glikozida iz nezaštićenih glikozil-donora je praktična metoda jer je broj koraka u sintezi reducirani, a nezaštićeni glikozil-donori mogu posjedovati veću reaktivnost u usporedbi s nezaštićenim [1]. Izravna neenzimska glukozilacija je općenito nedovoljno istražena, a Lewisove kiseline su uglavnom korištene za poticanje glukozilacije iz zaštićenih i/ili aktiviranih donora.

Glukozidi pentan-1-ola, (±)-pentan-2-ola, oktan-1-ola, benzil-alkohola, 2-feniletanola i (±)-mentola pripremljeni su izravnom glukozilacijom uz FeCl<sub>3</sub>. Glavni produkti su α/β-glukofuranozidi, s ukupnim prinosima 21-52%.



Produkti su, prvi put, GC-MS karakterizirani, nakon prevođenja u tetraacetate [2]. Anomeri pokazuju slične spektre, a može ih se razlikovati po vremenu zadržavanja. Spektri tetraacetata glukofuranozida sadrže sljedeće karakteristične signale: za pentan-1-ol, pentan-2-ol i oktan-1-ol  $m/z = 112, 98$  i  $143$ ; za benzil-alkohol  $m/z = 91, 139$  i  $152$ ; za 2-feniletanol  $m/z = 105$  i  $104$ ; za mentol  $m/z = 101$  i  $83$ . Interval snimanja masa bio je 50-500 masenih jedinica, te nije vidljiv acetil-ion, dok manje intenzivni ioni dolaze do izražaja što je od značaja za razlikovanje spektara tetraacetata furanozida i piranozida.

[1] V. Ferrières, J-N. Bartho, D. Plusquellec, *Tetrahedron Lett.* **36** (1995) 2749-2752.

[2] I. Jerković, *Sinteza prirodnih glikozida hlapljivih spojeva i određivanje njihovih karakteristika*, Doktorska disertacija, Sveučilište u Splitu, 2004.



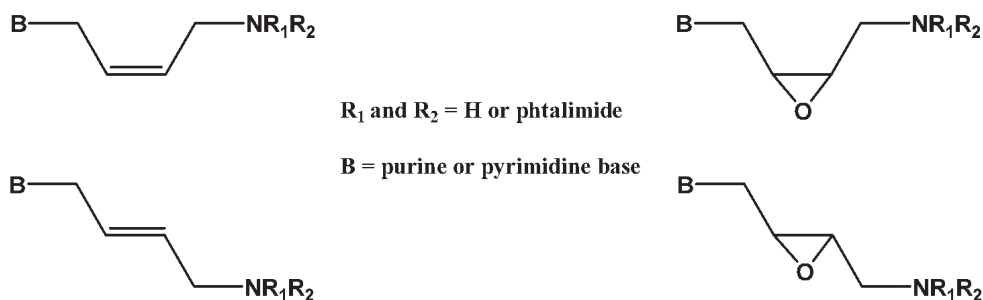
**SINTEZA NOVIH ACIKLIČKIH I EPOKSIDNIH  
NUKLEOZIDNIH ANALOGÂ**  
**SYNTHESIS OF THE NOVEL ACYCLIC AND EPOXIDE  
NUCLEOSIDE ANALOGUES**

Post B63

**Vedran Krištafor, Silvana Raić-Malić, Mladen Mintas**

Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,  
University of Zagreb, Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

As a continuation of our previous research on purine derivatives of 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid and 1-amino-1-hydroxymethylcyclopropane [1], we have synthesized some new nucleoside analogues with unsaturated acyclic and epoxide side chains. The principal aim of this study is evaluation of the novel compounds on their antitumor and antiviral activities. Both *cis* and *trans* series of nucleoside analogues were synthesized by reactions of purine or pyrimidine bases and appropriate *cis* or *trans* precursors.



Structures of the novel compounds and *cis* or *trans* configuration of the double bonds and epoxide rings were deduced from  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra by analyses of chemical shifts, H-H coupling constants and connectivities in two-dimensional heteronuclear correlation spectra.

- [1] Z. Džolić, V. Krištafor, M. Cetina, A. Nagl, A. Hergold-Brundić, D. Mrvoš-Sermek, T. Burgemeister, M. Grdiša, N. Slade, K. Pavelić, J. Balzarini, E. De Clercq and M. Mintas, *Nucleosides, Nucleotides & Nucleic Acids* **22** 2003 373-389.

**NOVI DERIVATI PIRIMIDINA SA C-6  
FLUORALKILNIM POBOČNIM LANCEM: SINTEZA,  
<sup>1</sup>H I <sup>13</sup>C NMR-KONFORMACIJSKA ANALIZA,  
ANTIVIRUSNA I CITOSTATSKA ISPITIVANJA**

**THE NOVEL 6-FLUOROALKYLATED SIDE CHAIN  
SUBSTITUTED PYRIMIDINE DERIVATIVES:  
SYNTHESIS, <sup>1</sup>H AND <sup>13</sup>C NMR CONFORMATIONAL  
ANALYSIS, ANTIVIRAL AND CYTOSTATIC  
EVALUATION**

**Svjetlana Prekupec<sup>1</sup>, Ivana Filipović<sup>1</sup>, Damjan Makuc<sup>2</sup>, Janez Plavec<sup>2</sup>,  
Sandra Kraljević<sup>3</sup>, Marijeta Kralj<sup>3</sup>, Krešimir Pavelić<sup>3</sup>, Jan Balzarini<sup>4</sup>,  
Erik De Clercq<sup>4</sup>, Silvana Raić-Malić<sup>1</sup>, Mladen Mintas<sup>1</sup>**

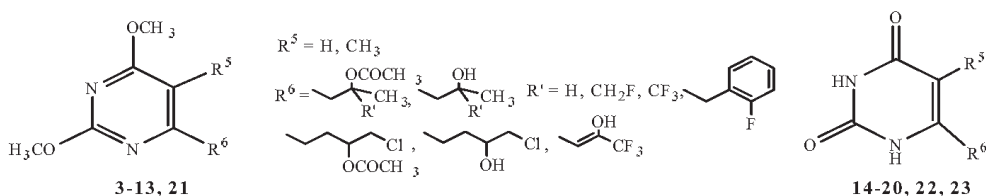
<sup>1</sup>Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,  
Marulićev trg 20, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Slovenian NMR Centre, National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19,  
Ljubljana, Slovenia

<sup>3</sup>Division of Molecular Medicine, Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, Zagreb, Croatia

<sup>4</sup>Rega Institute for Medical Research, Katholieke Universiteit Leuven,  
Minderbroedersstraat 10, Belgium

New types of C-6 alkylated pyrimidine derivatives were prepared via lithiation of 2,4-dimethoxy-5,6-dimethylpyrimidine and 2,4-dimethoxy-6-methylpyrimidine and subsequent nucleophilic addition or substitution reactions of the organolithium intermediate with acetaldehyde, epichlorhydrine and fluorinated ketones and fluorinated esters as electrophiles. Novel compounds were evaluated against their cytostatic and antiviral activities. Amongst all evaluated compounds, fluorinated acyclic pyrimidine derivatives **6** showed the best cytostatic activity [1]. Compound **6** exhibited a pronounced effect against breast carcinoma (MCF-7, IC<sub>50</sub> = 8.38 μg/ml). Fluorinated pyrimidine derivatives **5** and **9** showed the best and selective activities against Davis strains of cytomegalovirus (CMV, **5**: EC<sub>50</sub> = 4 μg/ml and **9**: EC<sub>50</sub> = 8 μg/ml). Compound **5** appears to demonstrate sufficient anti-CMV potency and selectivity to justify its structure optimization and further biological evaluation.



[1] S. Prekupec, D. Makuc, J. Plavec, S. Kraljević, M. Kralj, K. Pavelić, G. Andrei, R. Snoeck, J. Balzarini, E. De Clercq, S. Raić-Malić and M. Mintas, *Bioorg. Med. Chem.* 2004, submitted.

**SINTEZA, ANTITUMORSKA I ANTIVIRUSNA  
ISPITIVANJA NOVIH C-5-SUPSTITUIRANIH  
PIRIMIDINSKIH I PURINSKIH DERIVATA  
L-ASKORBINSKE KISELINE**

**THE SYNTHESIS, CYTOSTATIC AND ANTIVIRAL  
EVALUATIONS OF THE NOVEL C-5 SUBSTITUTED  
PYRIMIDINE AND PURINE DERIVATIVES  
OF L-ASCORBIC ACID**

Post B65

**Tatjana Gazivoda<sup>1</sup>, Iva Lovrić<sup>1</sup>, Damir Pišonić<sup>1</sup>, Sandra Kraljević<sup>2</sup>,  
Marijeta Kralj<sup>2</sup>, Krešimir Pavelić<sup>2</sup>, Jan Balzarini<sup>4</sup>, Erik De Clercq<sup>4</sup>,  
Mladen Mintas<sup>1</sup>, Silvana Raić-Malić<sup>1</sup>**

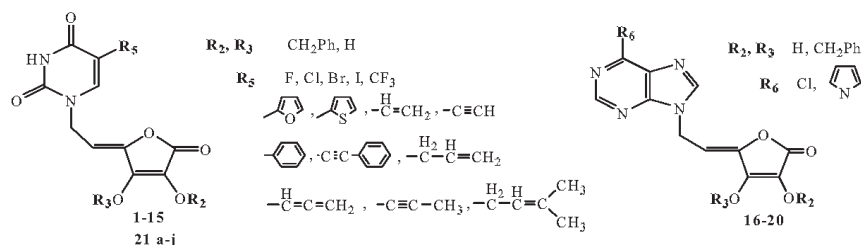
<sup>1</sup> Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,  
Marulićev trg 20, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup> Division of Molecular Medicine, Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, Zagreb, Croatia

<sup>3</sup> Rega Institute for Medical Research, Katholieke Universiteit Leuven,  
Minderbroedersstraat 10, Belgium

The syntheses of the novel C-5 substituted pyrimidine derivatives of L-ascorbic acid containing free hydroxy groups at C-2' (6-10) or C-2' and C-3' (11-15) positions of the lactone ring are described. Debenzoylation of the 6-chloro- and 6-(*N*-pyrrolyl)purine derivatives of 2,3-*O,O*-dibenzyl-L-ascorbic acid (16 and 17) gave the new compounds containing hydroxy groups at C-2' (18), and C-2' and C-3' (19 and 20) [1, 2]. The novel series of the uracil L-ascorbic acid derivatives (21a-j) containing substituents at position 5 which are conjugated with uracil moiety were synthesized by Stille reaction, *i. e.* the palladium catalyzed coupling of organotin compounds with unsaturated carbon electrophiles.

The compound 15 containing 5-(trifluoromethyl)uracil showed marked inhibitory activity against all human malignant cell lines (IC<sub>50</sub>: 5.6 – 12.8 M) except on human T-lymphocytes. Besides, this compound influenced the cell cycle by increasing the cell population in G2/M phase and induced apoptosis in SW 620 and MiaPaCa-2 cells. The compound 18 containing 6-chloropurine ring expressed the most pronounced inhibitory activities against HeLa (IC<sub>50</sub>: 6.8 M) and MiaPaCa-2 cells (IC<sub>50</sub>: 6.5 M).



[1] S. Raić-Malić *et al.*, *J. Med. Chem.* **43** (2000) 4806.

[2] T. Gazivoda *et al.*, *Bioorg. Med. Chem.* **13** (2005) 131.

**NOVI DERIVATI 4,5-DIDEHIDRO-L-ASKORBINSKE  
KISELINE: SINTEZA, RENDGENSKA STRUKTURNA  
ANALIZA I ISPITIVANJE ANTITUMORSKIH  
DJELOVANJA**

Post B66

**THE NOVEL 4,5-DIDEHYDRO-L-ASCORBIC ACID  
DERIVATIVES: SYNTHESIS, X-RAY CRYSTAL  
STRUCTURE STUDY AND CYTOSTATIC ACTIVITY  
EVALUATIONS**

**Tatjana Gazivoda<sup>1</sup>, Karlo Wittine<sup>1</sup>, Iva Lovrić<sup>1</sup>, Damjan Makuc,<sup>2</sup>  
Janez Plavec<sup>2</sup>, Draginja Mrvoš-Sermek<sup>3</sup>, Antonija Hergold-Brundić<sup>3</sup>,  
Marijeta Kralj<sup>4</sup>, Krešimir Pavelić<sup>4</sup>, Mladen Mintas<sup>1</sup>,  
Silvana Raić-Malić<sup>1</sup>**

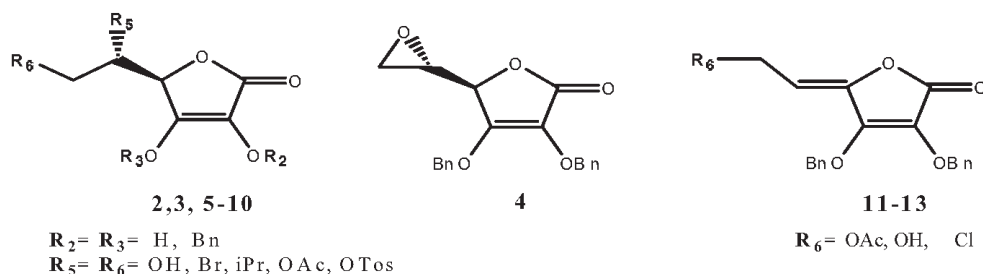
<sup>1</sup>Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,  
Marulićev trg 19, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Slovenian NMR Centre, National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19,  
Ljubljana, Slovenia

<sup>3</sup>Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Science,  
Zvonimirova 8, Zagreb, Croatia

<sup>4</sup>Division of Molecular Medicine, Rudjer Bošković Institute,  
Bijenička 54, Zagreb, Croatia

The novel 6-substituted 4,5-didehydro-L-ascorbic acid derivatives (**11-13**) were prepared by elimination and subsequent substitution reaction of the starting 5,6-ditosyl-L-ascorbic acid (**10**). The exact stereostructure of the 5,6-epoxy derivative of L-ascorbic acid (**4**) was determined by its X-ray crystal structure analysis. *Z*- and *E*-configurations of the C4=C5 double bond of compounds **11-13** were deduced from their one- and two dimensional <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra and connectivities in NOESY and HMBC spectra. Compounds **2-13** were evaluated for their cytostatic activity against malignant human tumor cell lines: cervical carcinoma (HeLa), breast carcinoma (MCF-7), pancreatic carcinoma (MiaPaCa-2) and colon carcinoma (SW620), and compared to their activities to normal human fibroblast cells (WI-38).



## SINTEZA DERIVATA 3,4-ETILENDIOKSITIOFENA SYNTHESIS OF 3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE DERIVATIVES

Ivana Stolić<sup>1</sup>, Biserka Žinić<sup>2</sup>, Miroslav Bajić<sup>1</sup>

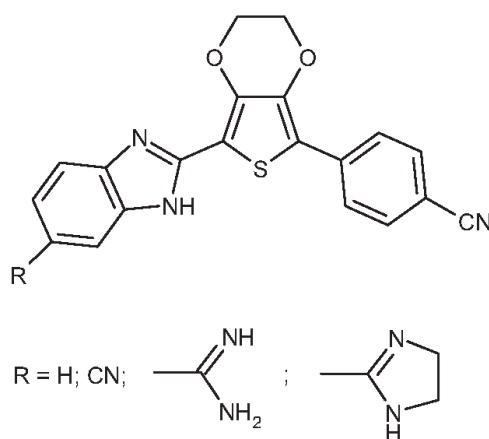
<sup>1</sup>Sveučilište u Zagrebu, Veterinarski fakultet, Zavod za kemiju i biokemiju, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Institut Ruđer Bošković, Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Zagreb, Hrvatska

Post B67

Opisana je priprava novih heterocikličkih amidina koji su priređeni kao potencijalni lijekovi protiv virusa hepatitis C (VHC) i virusa bolesti sluznice goveda (VBSG). VHC je glavni uzročnik bolesti jetre kod ljudi, a VBSG je rašireni uzročnik patogenih bolesti goveda i česti kontaminant u laboratorijima. Organizacija genoma VHC s kodovima za sintezu proteina potrebnih za replikaciju virusa vrlo je slična organizaciji genoma VBSG -a. Činjenica da se VHC ne može efikasno razmnažati u staničnim kulturama potakla je istraživanja u kojima se VBSG koristi kao virusni model za VHC. Zbog njihove sličnosti istraživanje inhibicije replikacije VBSG-a koristi se istodobno i za kontrolu bolesti kod životinja i za pronalaženje lijeka protiv VHC.

U sklopu navedenih istraživanja ispitana je aktivnost nekoliko grupa aromatskih amidina protiv VBSG-a [1]. Ta vrsta spojeva odabrana je zbog toga što su aromatski kationi pokazali inhibitorско djelovanje protiv više različitih virusa, a aromatski amidini prepoznaju i vežu se na specifične sekvence u molekulama RNA. Struktura koja je pokazala najbolja inhibitorска svojstva odabrana je za vodeći spoj kod priprave novih derivata s potencijalnim protuvirusnim djelovanjem.



[1] M. D. Givens *et al.*, *Antimicrob. Agents Chemother.* **47** (2003) 2223-2230.

**MEĀANIZMI OKSIDACIJE KATEHINA PRI  
RAZLIČITIM pH VRIJEDNOSTIMA ISTRAŽIVANI  
METODOM ĀIKLIĆKE VOLTAMETRIJE I PM3  
SEMIEMPIRIJSKIM PRORAĆUNIMA**

Post B68

**OXIDATION PATHWAYS OF CATECHIN AT VARIOUS  
pH STUDIED BY CYCLIC VOLTAMMETRY AND PM3  
SEMI-EMPIRICAL CALCULATIONS**

**Sanja Martinez, Lidija Valek, Źeljka Petrović,  
Mirjana Metikoš-Huković**

University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19,  
P.O. Box 177, Zagreb, Croatia

Catechin is frequently used as a phenolic standard in quantification of antioxidative activity and its oxidation mechanism is of interest [1]. It is a representative of a large family of compounds that have the structure of flavone (2-phenyl-chromone) constituted by the two benzene rings (A and B) joined together by a g-pyrone ring (C ring). The basic skeleton suffers a great number of substitutions in the natural compounds and over 4000 different flavanoids are known today.

Antioxidant power of a polyphenol in a reaction with a free radical is directly correlated to its ability to act as a reducing agent at an electrode. Although the  $pK_a$  values of many polyphenolic compounds, including catechin, are well within the physiological pH range, the influence of pH on the antioxidant activity, determined by chemical or electrochemical methods, has been recognized only in limited number of papers dealing with the subject [2]. In general, a wide span of pH is of interest, including the stomach acid pH 2, wine pH 3.6 and physiological pH 7.4.

The motivation of the research was a desire to understand more fully the mechanisms of catechin oxidation at various pH with emphasis on the molecular properties that dictate the chemical and electrochemical oxidation pathways. Catechin oxidation has been investigated by cyclic voltammetry (CV) on a glassy carbon electrode in a pH range of 2-7.4. Based on the parameters deduced from the voltammetric measurements and those calculated by PM3 semiempirical method, the electrochemical oxidation pathway of catechin has been suggested. Possible implications of pH change on the CV method of measuring antioxidant activity are also discussed.

[1] P. Janeiro, A. M. O. Brett, *Anal. Chim. Acta* **518** (2004) 109-115.

[2] K. Lemanska, H. Szymusiak, B. Tyrakowska, R. Zielinski, A. E. M. F. Soffers, I. M. C. M. Rietjens, *Free Rad. Biol. Med.* **31** (2001) 869-881.

## SINTEZA 3-ACILNIH I 3-KARBAMOILNIH DERIVATA 15-ČLANIH LAKTAMA

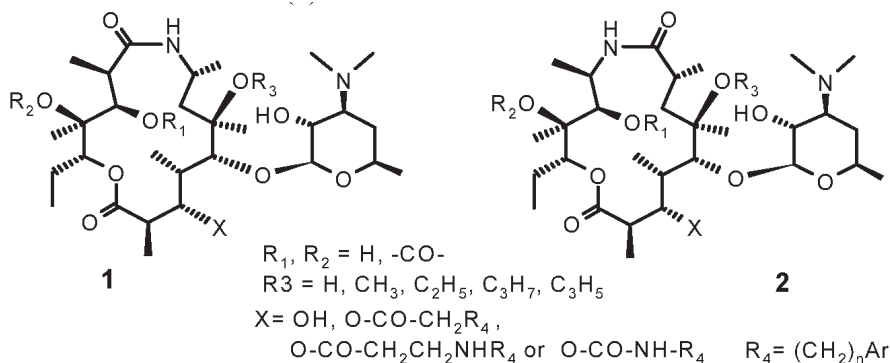
### SYNTHESIS OF 3-ACYL AND 3-CARBAMOYL DERIVATIVES OF 15-MEMBERED LACTAMS

Post B69

**Sulejman Alihodžić, Gabrijela Kobrehel, Gorjana Lazarevski,  
Stjepan Mutak, Vlado Štimac, Dražen Pavlović, Andrea Fajdetić**

Pliva – Istraživački institut, d. o. o., Prilaz baruna Filipovića 25, Zagreb, Hrvatska

Azitromicin kao azalidni predstavnik makrolidnih antibiotika zbog svoje izvanredne farmakokinetike (PK) ima značajno mjesto u liječenju bakterijskih infekcija. Da bi se postiglo djelovanje na MLS-rezistentne sojeve i zadržalo PK svojstvo azalida, sintetizirani su 3-deskladinozil derivati 15-teročlanih laktama 8a-aza-8a-homoeritromicina A (**1**) te 9a-aza-9a-homoeritromicina A (**2**).



6-O-alkileritromicini su s hidroksilaminom prevedeni u smjesu 9-(*Z*)- i 9-(*E*)-oksima, koji su odijeljeni kristalizacijom te Beckmannovom pregradnjom prevedeni u odgovarajuće 8a- i 9a-laktame (**1** i **2**, X = *O*-kladinozil) [1][2]. Odgovarajući 11,12-ciklički karbonati su dobiveni reakcijom s etilen karbonatom. Hidrolizom kladinoze i zaštitom položaja 2' na aminošećeru acetiliranjem dobiveni su spojevi koji su acilirani s miješanim anhidridom dobivenog pivaloil-kloridom. 3-(3-Amino)propionil derivati dobiveni su aciliranjem s 3-klorpropionil kloridom te Michaelovom adicijom amina na nastali 3-akriloil-8a-laktam. Uklanjanjem zaštitne skupine dobiveni su spojevi **1** i **2** [3].

- [1] R. Wilkening, R. W. Ratcliffe, G. A. Doss, K. F. Bartizal, A. C. Graham, C. M. Herbert, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **3** (1993) 1287-1292.
- [2] W. Schoenfeld, S. Mutak, *Azithromycin and novel azalides*, in W. Schoenfeld and H. A. Kirst (Eds), *Macrolide Antibiotics*, Birkhauser Verlag, Basel, 2002, pp. 73-95.
- [3] G. Lazarevski, S. Alihodžić, G. Kobrehel, S. Mutak, *New 15-membered 8a- and 9a-lactams*, Pat. SAD 6,593,360, 15. 07. 2003, prij. 22. 10. 2001.

**SINTEZA *N*-FENIL-2-AMINOPIRIMIDINSKIH  
DERIVATA I NJHOVO DJELOVANJE NA  
TIROZINSKE KINAZE**

***N*-PHENYL-2-AMINOPYRIMIDINES AS TYROSINE  
KINASE INHIBITORS**

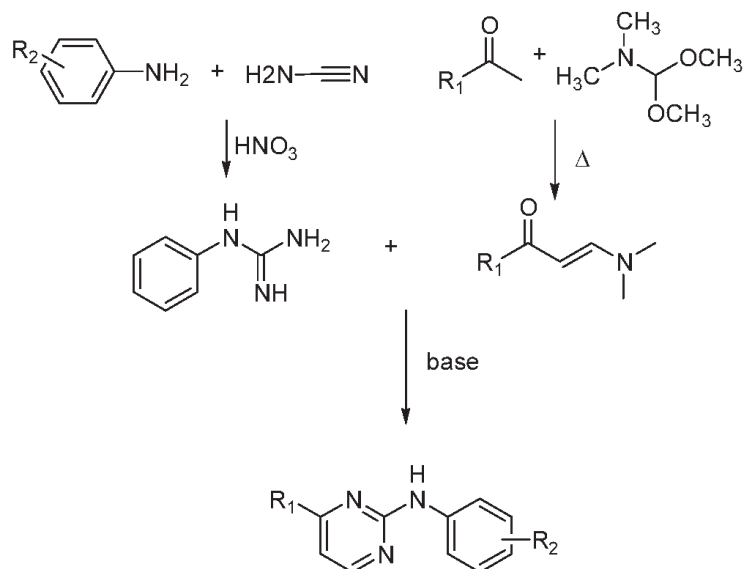
Post B70

**Milan Mesić, Davor Kidemet, Roberto Antolović, Boška Hrvačić,  
Stribor Marković, Krunoslav Nujić, Nikola Marijanović,  
Mladen Merćep**

Pliva – Research Institute Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

*N*-Phenyl-2-pyrimidine derivatives are known as selective tyrosine kinase inhibitors [1, 2] with particular interest on p56lck and ZAP-70 and their role in early inflammation signaling [3]. Synthesis of those derivatives could be accomplished starting from corresponding enaminone and guanidine in a base catalyzed reaction.

We synthesized a series of novel *N*-phenyl-2-pyrimidine derivatives using this approach (scheme) and tested compounds for their inhibitory potential against lck and ZAP-70 kinases.



[1] S. S. Taylor, E. Radzio-Andzelm, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1** (1979) 219-226.

[2] G. W. Rewcastle, W. A. Denny, H. D. H. Showalter, *Curr. Org. Chem.* **4** (2000) 679-706.

[3] D. Moffat *et al.*, *Biorg. Med. Chem. Lett.* **9** (1999) 3351-3356.



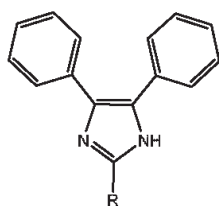
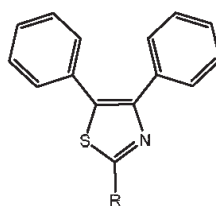
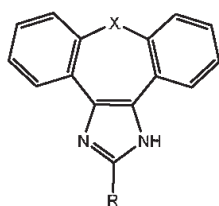
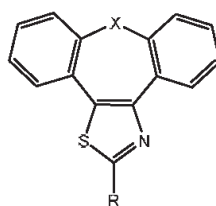
**PRIPRAVA RAZLIČITIH 1,3-DIAZA-  
I 1-TIA-3-AZADIBENZO[*e,h*]AZULENA**  
**SYNTHESIS OF VARIOUS 1,3-DIAZA-  
AND 1-THIA-3-AZADIBENZO[*e,h*]AZULENES**

Post B71

**Marina Modrić, Renata Rupčić, Dijana Pešić, Milan Mesić,  
Mladen Merćep**

Pliva – Research institute Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

Tricyclic compounds are well known templates for the design of bioactive molecules in the field of new drug discovery. We have focused our attention on some antiinflammatory 2-substituted-4,5-diarylimidazoles **I** and 2-substituted-4,5-diarylthiazoles **II** analogs. Our efforts lead to preparation of two new classes of substituted dibenzo[*e,h*]azulenes **III** and **IV** in which the benzene rings are bridged by an oxygen or sulphur atom in a multistep synthesis starting from the known ketones 11*H*-dibenzo[*b,f*]oxepin-10-one or 11*H*-dibenzo[*b,f*]thiepin-10-one [1-5].

**I****II****III****IV**

X = O, S

- [1] J. G. Lombardino, *J. Heterocyclic. Chem.* **11** (1974) 17.  
 [2] K. Esses-Reiter, J. Reiter, *J. Heterocyclic. Chem.* **33** (1996) 879.  
 [3] S. Beers, E. Malloy, M. Wachter, W. Wu, WO 98/47892.  
 [4] F. Mattioli, M. J. Ghia, *Heterocyclic. Chem.* **34** (1997) 963.  
 [5] T. Teitei, *Aust. J. Chem.* **33** (1980) 605.

## MODIFIKACIJE 1-TIADIBENZO[*e,h*]AZULENA U POLOŽAJU 8: SINTEZA I PROTUUPALNO DJELOVANJE

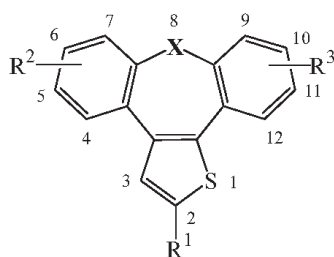
### MODIFICATIONS OF 1-THIADIBENZO[*e,h*]AZULENES AT POSITION 8: SYNTHESIS AND ANTIINFLAMMATORY ACTIVITY THEREOF

Post B72

Ivana Ozimec Landek, Dijana Pešić, Barbara Stanić, Boška Hrvačić,  
Mladen Merćep, Milan Mesić

Pliva – Research Institute Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

1-Thiadibenzo[*e,h*]azulene derivatives, depicted below by general formula, were found to be new potent molecules with anti-inflammatory activity [1]. One of the main research goals was to investigate the way modifications of different sites at 1-thiadibenzo[*e,h*]azulene scaffold affect biological activity. The most obvious and synthetically very interesting modification appeared to be the exchange of different heteroatoms (O, S and N) and CH<sub>2</sub> group at position 8. Synthetic routes for 8-oxa-, 8-thia-, 8-aza- and 8*H*-1-thiadibenzo[*e,h*]azulene derivatives, respectively, will be presented. *In vitro* and *in vivo* data revealed significant differences in anti-inflammatory activity of aforementioned analogues.



X = O, S, CH<sub>2</sub>, NH, N-Bz, N-Bn

R<sup>1</sup> = CO<sub>2</sub>Et, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; n = 2, 3

R<sup>2</sup> and/or R<sup>3</sup> = H, Hal, CH<sub>3</sub>, OH, etc.

[1] M. Merćep, M. Mesić, D. Pešić, Ž. Županović, B. Hrvačić, WO 0187890 A1.

**SINTEZA**  
**2,4-DIAMINO-6-( $\alpha$ -HIDROKSIBENZIL)-1,3,5-TRIAZINA:**  
**NOVA REAKCIJA PRIPRAVE *s*-TRIAZINA**

**SYNTHESIS OF**  
**2,4-DIAMINO-6-( $\alpha$ -HYDROXYBENZYL)-1,3,5-TRIAZINES:**  
**A NEW METHOD FOR FORMATION OF *s*-TRIAZINES**

Post B73

**Ivana Ozimec Landek<sup>1</sup>, Maja Devčić<sup>2</sup>, Nedjeljko Kujundžić<sup>1</sup>**

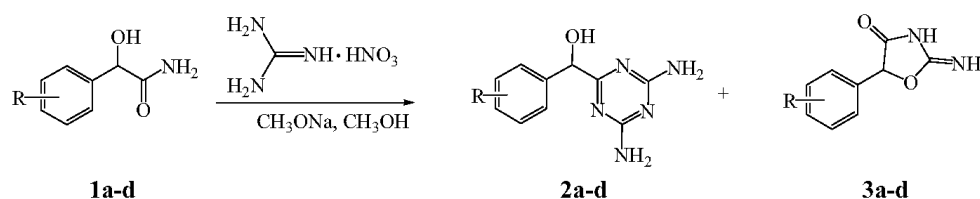
<sup>1</sup>Pliva – Research Institute Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Pliva – Research and Development Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

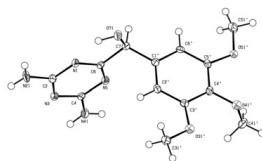
A new synthetic method for preparation of 6-substituted 2,4-diamino-1,3,5-triazines (**2a-d**) will be presented [1, 2]. Thus, cyclization of 2-hydroxy-2-phenylacetamides **1a-d** with guanidine afforded 2,4-diamino-6-( $\alpha$ -hydroxybenzyl)-1,3,5-triazines **2a-d**. In addition to compounds **2a-d** 2-imino-5-phenyloxazolidin-4-ones **3a-d** were obtained.

Amides **1** were prepared in a few steps starting from appropriate benzaldehydes.

The structure of triazine **2a** was additionally proved by X-ray crystallography.



- a** R = 3',4',5'-trimethoxy
- b** R = H
- c** R = 4'-fluoro
- d** R = 4'-methyl



**2a**

[1] E. M. Smolin, L. Rapoport, *s-Triazines and Derivatives, The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. XIII, Interscience Publishers, NY, 1959, pp. 222-231.

[2] *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry*, Vol. E9c, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1997, pp. 667-735.

**PRIPRAVA SPOJEVA IZ REDA PURINA I NJIHOVA  
ENZIMSKA I ANTIBAKTERIJSKA AKTIVNOST**  
**SYNTHESIS OF PURINE DERIVATIVES AND THEIR  
ENZYMATIC AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY**

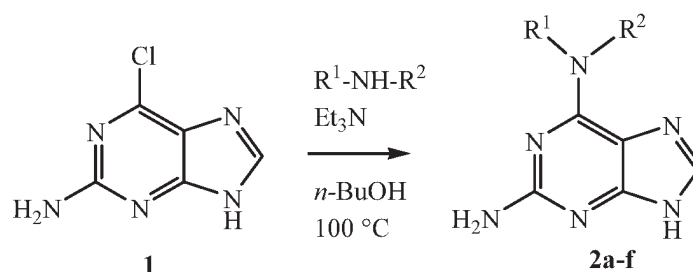
Post B74

Helena Cerić<sup>1</sup>, Zrinka Ivezić<sup>2</sup><sup>1</sup>Pliva – Research & Development Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia<sup>2</sup>Pliva – Research Institute Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

In continuation of our study on new potential antibacterial agents, a specific enzyme was chosen as a target in a structure-based drug design. This enzyme is essential for the bacterial cell wall assembly and present in all medically important bacteria but not in mammalian cells. Its co-crystallization with the model purine compound **1** revealed that the substance occupies ATP active site of the enzyme. The structure of this substrate-enzyme complex induced further defined modifications of compound **1** at a specified position.

In order to obtain potent enzyme inhibitors and, as such, a broad acting antibacterial compounds, a series of purine derivatives **2a-f** has been prepared by a new procedure with moderate to high yields, starting from the already known compound **1** [1].

Enzymatic and antimicrobial testing showed that the prepared substances have similar or decreased enzymatic inhibition and antibacterial activity, in comparison to the starting compound **1**.



Compound	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Yield/%
<b>2a</b>	CH <sub>2</sub> - <i>o</i> -Ph-CH <sub>3</sub>	H	48
<b>2b</b>	CH(CH <sub>3</sub> )-Ph	H	70
<b>2c</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Ph	H	95
<b>2d</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -Ph	H	96
<b>2e</b>	CH <sub>2</sub> -Ph	CH <sub>3</sub>	77
<b>2f</b>	CH <sub>2</sub> -(2-pyridyl)	H	74

[1] R. W. Balsiger, J. A. Montgomery, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 1573-5.

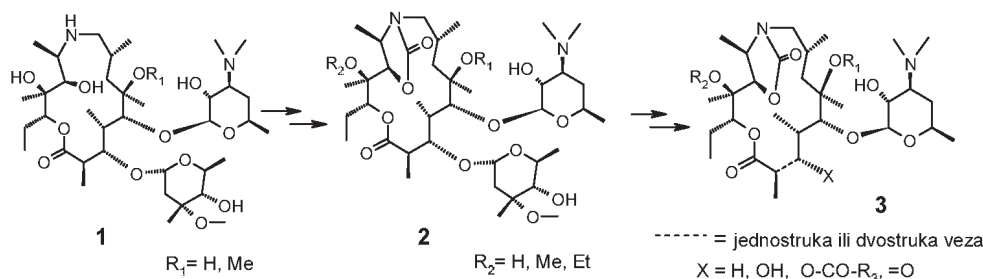
**SINTEZA 3-DESKLADINOZIL-AZALIDA  
9a,11-CIKLIČKIH KARBAMATA**  
**SYNTHESIS OF 3-DESCLADINOSYL AZALIDE  
9a,11-CYCLIC CARBAMATES**

**Andrea Berdik-Fajdetić, Gabrijela Kobrehel,  
Gorjana Lazarevski, Stjepan Mutak**

Pliva, Istraživački institut, d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 25, Zagreb, Hrvatska

Post B75

Makrolidni antibiotici uključujući i azalide sve većom upotrebom uzrokuju rezistenciju kod mnogih patogenih mikroorganizama. U novije vrijeme je nađeno da neki 3-acil-, 3-keto- i 2,3-anhidro-derivati makrolida djeluju na rezistentne sojeve, od kojih najznačajniji sadrže i 11,12-karbamoilni prsten. S namjerom da se pripreve analogni azalidi s poboljšanom antibakterijskom aktivnošću sintetizirani su 9a,11-ciklički karbamati 12-O-alkil-derivata 9-dihidro-9a-aza-9a-homoeritromicina A (**2**) [1] [2] te njihovi 3-deskladinozil-derivati (**3**) selektivnom hidrolizom na položaju 3 glikozidno vezane kladinoze.



U sljedećem stupnju položaj 2' na desozaminu je zaštićen aciliranjem. Oksidacijom 3-hidroksilne skupine 2'-acetil-3-deskladinozil-9a,11-cikličkih karbamata dobiveni su 3-okso- i 3-oksi-3,6-hemiketali, a reakcijom s mesil-kloridom 2,3-anhidro-derivati. Aciliranjem 3-hidroksilne skupine 2'-acetil-3-deskladinozil-9a,11-cikličkih karbamata s miješanim anhidridima aril-alkil-karboksilnih kiselina dobiveni su odgovarajući 2'-zaštićeni 3-acil-derivati. Skidanjem acetilne zaštite metanolizom dobiveni su konačni 3-acil-derivati, 3-deskladinozil-9-dihidro-9a-aza-9a-homoeritromicina-9a,11-cikličkih karbamata.

Strukture spojeva su potvrđene spektroskopskim metodama. Antibakterijska aktivnost novih spojeva, određivana *in vitro* na gram-pozitivnim i nekim gram-negativnim mikroorganizmima, bila je slabija od standardnih makrolidnih antibiotika.

[1] G. Kobrehel, G. Lazarevski, Z. Kelneric, S. Djokic, *J. Antibiotics* **46** (1993) 1239-1245.

[2] W. Schoenfeld, S. Mutak, *Azithromycin and novel azalides*, u W. Schoenfeld, H. A. Kirst (Eds), *Macrolide Antibiotics*, Birkhauser Verlag, Basel, 2002, pp. 73-95.

## PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA AZITROMICINA B I DEKLADINOZIL-AZITROMICINA

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AZITHROMYCIN B AND DEKLADINOSYL AZITHROMYCIN

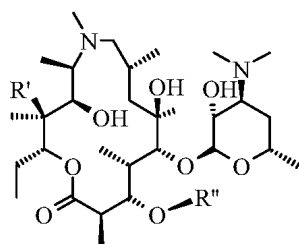
Post B76

Mirjana Bukvić Krajačić<sup>1</sup>, Miroslav Žegarac<sup>1</sup>, Mario Cindrić<sup>1</sup>,  
Nada Košutić Hulita<sup>1</sup>, Gorjana Lazarevski<sup>2</sup>, Alojz Dumbović<sup>1</sup>,  
Biserka Metelko<sup>2</sup>, Ana Čikoš<sup>2</sup>

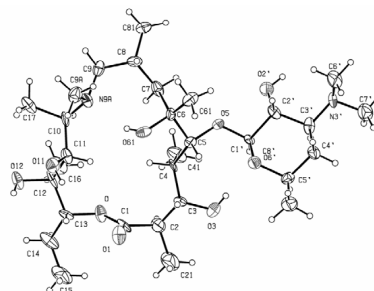
<sup>1</sup>Pliva – Research and Development, Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Pliva – Research Institute, Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

Azithromycin (**1**) is the first and presently the only 15-membered macrolide antibiotic on the market. It is used primarily to treat infections caused by respiratory pathogens, such as *Haemophilus influenzae*, *Moraxella catarrhalis*, *Streptococcus pneumoniae*, and *Legionella pneumophila*, and urethritis caused by gonococci and chlamydia.



- 1** R' = OH; R'' = *L*-cladinosyl  
**2** R' = H; R'' = *L*-cladinosyl  
**3** R' = OH; R'' = H



Thermal ellipsoid plot of impurity **3**

Azithromycin B (**2**) and decladinosyl azithromycin (**3**) are impurities present in bulk material and pharmaceutical forms. Impurity **2** was synthesized in a similar way as azithromycin. Oximation of erythromycin B with hydroxylamine hydrochloride in methanol for 4 days provided predominantly 9(*E*)-erythromycin B oxime in very good yield. Stereospecific Beckmann rearrangement of *E*-oxime, followed by catalytic hydrogenation in the presence of Pt/C as catalyst and reductive *N*-methylation according to the Eschweiler-Clarke procedure afforded **2**. Impurity **3** was obtained by selective cleavage of *L*-cladinose sugar by treatment of azithromycin with hydrochloric acid at room temperature. Structure of both impurities was designated by different spectroscopic methods. Impurity **3** was finally confirmed by single crystal X-ray diffraction analysis. Data were collected on Bruker SMART 1000 diffractometer using CuK $\alpha$  radiation. Crystal data for **3**: C<sub>30</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>·CHCl<sub>3</sub>,  $M_r = 710,15$ , Monoclinic  $P2_1$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 10.216(10)$ ,  $b = 8.659(9)$  and  $c = 22.38(2)\text{Å}$ ,  $\beta = 98.87(5)^\circ$ ,  $V = 1956(3)\text{Å}^3$ ,  $D_{\text{calcd}} = 1.206\text{ g cm}^{-3}$ ,  $R_F = 0.0746$ ,  $wR_F^2 = 0.1940$ , and  $S = 1.111$  for 411 parameters and 1967 observed reflection with  $I > 2\sigma(I)$ .

## NOVI RAZREDI KUMARINSKIH SPOJEVA NEW CLASSES OF COUMARIN COMPOUNDS

Ivaylo Jivkov Elenkov<sup>1</sup>, Ivica Malnar<sup>1</sup>, Lidija Lerman<sup>1</sup>, Andreja Čempuh Klonkay<sup>1</sup>, Anita Filipović<sup>1</sup>, Iva Tunjić<sup>1</sup>, Dinko Žiher<sup>1</sup>, Nada Košutić Hulita<sup>2</sup>, Boška Hrvaić<sup>1</sup>, Berislav Bošnjak<sup>1</sup>, Stribor Marković<sup>1</sup>, Mladen Merćep<sup>1</sup>, Milan Mesić<sup>1</sup>

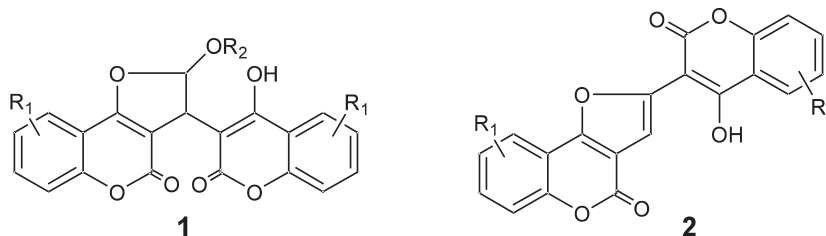
Post B77

<sup>1</sup>Pliva – Research Institute Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Pliva – Research and Development Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

Coumarins (known also as benzo-a-pyrones, 2*H*-1-benzopyran-2-ones, 2*H*-chromene-2-ones) represent an important class of oxygenated heterocycles. Many of them, both naturally occurring and synthetic, possess diverse array of pharmacological and biochemical properties, some of which are of potential pharmaceutical interest [1].

As part of an ongoing program, new classes of coumarin compounds, variously substituted furochromenes **1** and **2**, have been developed. Their synthesis in several reaction steps with attractive final rearrangement, supported with physicochemical properties, molecular modeling and crystallographic data, will be discussed in detail. It has been shown that some of these compounds possess interesting anti-inflammatory activities, which will be reported as well.



R<sub>1</sub> = H, halogen, alkyl, alkoxy; R<sub>2</sub> = H, Me, Et

- [1] For reviews, see: (a) R. O'Kennedy and R. Douglas Thornes, Eds., *Coumarins: Biology, Applications and Mode of Action*, J. Wiley & Sons, New York, 1997; (b) K. C. Fylaktakidou, D. J. Hadjipavlou-Litina, K. E. Litinas, D. N. Nicolaides, *Curr. Pharm. Design* **10** (2004) 3813-3833.





C

FIZIKALNA KEMIJA  
PHYSICAL CHEMISTRY



# C

## Usmena priopćenja Oral Presentations



**FTIR-SPEKTROSKOPSKA STUDIJA SOLVATACIJE  
N,N-DIMETILFORMAMIDA U RAZLIČITIM  
ORGANSKIM OTAPALIMA**

**FTIR SPECTROSCOPIC STUDY OF THE SOLVATION  
OF N,N-DIMETHYLFORMAMIDE IN VARIOUS  
ORGANIC SOLVENTS**

Usm C1

**Nikola Biliškoy, Goran Baranović**

Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute,  
Bijenička c. 54, Zagreb, Croatia

Amides are a subject of permanent interest in view of their importance as models of the peptide bond. In that respect, one of the most interesting points to resolve were the interactions of amides with various solvents, as well as the formation and structural and thermodynamical properties of amide aggregation in solutions. A huge amount of work in this field arose in last 50 years, so we can say that the amides were more than detailly known.

In this work, infrared spectroscopical study of DMF behaviour in various organic solvents, from acidic to basic, relative to DMF, is reported. Solvent-induced frequency shifts (SIFS) of the most characteristic infrared DMF bands were correlated with solvent acid-base properties. The variation in spectral features with DMF concentration has been also studied. Observed spectral features indicate formation of DMF---solvent, as well as DMF---DMF aggregates. Better knowledge about structural details of DMF---solvent complexes would help us to understand DMF complexation with larger and more important molecules. Structure of these complexes is discussed. It is found that structure of liquid DMF, as well as the structure of aggregates it forms with solvent molecules is largely determined by the ability of its methyl groups to take part in hydrogen bonding. Data were analysed to obtain estimates of the equilibrium constants for the dimerisation of DMF molecules.

**NIR-LUMINESCENCIJA Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> I Yb<sup>3+</sup>  
U DOPIRANOM Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**  
**NIR LUMINESCENCE OF Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> AND Yb<sup>3+</sup>  
IN DOPED Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Usm C2

**Tomislav Biljan, Sanda Rončević, Zlatko Meić, Kristina Jurčić**

Zavod za analitičku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Strossmayerov trg 14, Zagreb, Hrvatska

NIR (near-infrared) luminescencija lantanidnih iona u anorganskim i organskim matricama od velike je praktične važnosti, posebice zbog upotrebe u telekomunikacijskoj tehnologiji [1]. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kao nativni oksid GaN ima veliku primjenu u optoelektroničkoj industriji što ga čini vrlo interesantnom matricom za ugradnju lantanidnih iona.

Sintezom spaljivanja pripremljen je galijev oksid dopiran s Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> i Yb<sup>3+</sup>. Dobiveni uzorci karakterizirani su rendgenskom difrakcijom praha, te skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Korištenjem FT-Raman spektroskopije ispitana su luminescencijska svojstva ugrađenih lantanidnih iona u NIR području [2].

Analizom rezultata uvrđeno je ugrađivanje Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> i Yb<sup>3+</sup> u strukturu Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, te NIR luminescencija ugrađenih iona. Intenzitet luminescencije ovisno o ugrađenom ionu je 10-20 puta veći nego u Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kvaliteta i razlučivanje dobivenih luminescencijskih spektara omogućuje analizu cijepanja elektronskih nivoa ugrađenih iona te određivanje kristalografskog mjesta ugradnje iona u strukturu [3].

Kombinacija sinteze spaljivanja i FT-Ramanove spektroskopije za analizu NIR luminescencijskih svojstava ugrađenih lantanidnih iona pruža brz i jednostavan put za pripremu i analizu lantanidima dopiranih matrica.

[1] A. J. Kenyon, *Progress in Quantum Electronics* **26** (2002) 225.

[2] T. Biljan, S. Rončević, Z. Meić, K. Kovač, *Chem. Phys. Lett.* **395** (2004) 246.

[3] A. Polman, *Physica B* **300** (2001) 78.

## MEĐUPOVRŠINA TITANOV DIOKSID/ELEKTROLIT TiO<sub>2</sub>/ELECTROLYTE INTERFACE

**Tajana Preočanin, Nikola Kallay**

Fizičko-kemijski zavod, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19, p. p. 163, Zagreb, Hrvatska

Usm C3

Titanov dioksid kristalizira u tri kristalne forme: anatas, rutil i brukit. Koloidne čestice titanovog oksida su najčešće smjesa anatasa i rutila [1]. Na međupovršini titanov oksid / vodena otopina elektrolita nastaje međupovršinski sloj koji je karakteriziran plohama (0-ploha,  $\beta$ -ploha, d-ploha, klizna ploha), odgovarajućim površinskim potencijalima ( $\varphi_0$ ,  $\varphi_\beta$ ,  $\varphi_d$ ,  $\zeta$ ), površinskim nabojima ( $\sigma_0$ ,  $\sigma_\beta$ ,  $\sigma_d$ ) te električnim kapacitetima slojeva ( $C_1$ ,  $C_2$ ). Ravnoteže na međupovršini TiO<sub>2</sub> / vodena otopina elektrolita mogu se interpretirati na temelju modela površinskih reakcija (SCM, *Surface Complexation Model*). Prema 2-pK mehanizmu na površini dolazi do reakcija protonacije, deprotonacije i asocijacije protuiona koje su opisane konstantama ravnoteža ( $K_p$ ,  $K_d$ ,  $K_a$  i  $K_c$ ) te odgovarajućim entalpijama ( $\Delta_p H$ ,  $\Delta_d H$ ,  $\Delta_a H$ ,  $\Delta_c H$ ).

Potenciometrijskim kiselinsko-baznim titracijama pri različitim ionskim jakostima određeni su površinski naboji na 0-plohi u ovisnosti o pH suspenzije. Presjecište krivulja  $\sigma_0(\text{pH})$  odgovara  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  u slučaju zanemarive ili simetrične asocijacije protuiona.

Masenom titracijom [2] koloidnih čestica TiO<sub>2</sub> pri različitim ionskim jakostima određen je  $\sigma_0(\text{pH})$ . Numeričkim simulacijama ispitana je primjena masene titracije kao metode za određivanje površinskog naboja u širokom području ionskih jakosti (od  $10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup> do 1 mol dm<sup>-3</sup>). Također je ispitana ovisnost  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  o ionskoj jakosti i konstantama ravnoteže asocijacije protuiona.

Gustoj suspenziji TiO<sub>2</sub> izmjerena je temperaturna ovisnost točke nul naboja iz koje je pri niskoj ionskoj jakosti izračunata razlika standardnih entalpija reakcija protonacije i deprotonacije amfoternih površinskih mjesta.

Elektroforetski je određen  $\zeta$ -potencijal koloidnih čestica TiO<sub>2</sub> u vodenoj otopini elektrolita. Konstruirana je elektroda [3] od monokristala anatasa i rutila te je izmjeren površinski potencijal  $\varphi_0$  pri različitim pH i ionskim jakostima.

Kalorimetrijski su određene topline izmijenjene tijekom kiselinsko-bazne titracije suspenzije TiO<sub>2</sub>, a entalpije pojedinih površinskih reakcija izračunate [4] su pomoću parametara određenih u gore navedenim eksperimentima.

[1] M. Kosmulski, *Adv. Colloid Interface Sci.* **99** (2002) 255-264.

[2] T. Preočanin, N. Kallay, *Croat. Chem. Acta* **71** (1998) 1117-1125.

[3] N. Kallay, Z. Dojnović, A. Čop, *J. Colloid Interface Sci.*, u tisku.

[4] N. Kallay, T. Preočanin, S. Žalac, H. Lewandowski, H. D. Narres, *J. Colloid Interface Sci.* **211** (1999) 401-407.

## ELEKTROKEMIJSKA SVOJSTVA RUTINA ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF RUTIN

**Martina Medvidović, Marijan Šeruga**

Zavod za fundamentalnu i primijenjenu kemiju, Prehrambeno-tehnološki fakultet,  
Sveučilište J. J. Strossmayera, Kuhačeva 18, Osijek, Hrvatska

Usm C4

Rutin pripada u grupu spojeva nazvanih flavonoidi, odnosno u još širu grupu spojeva poznatih pod imenom polifenoli. Polifenoli su prirodni spojevi široko zastupljeni u biljnom svijetu, posebno u voću i povrću, koji se u novije vrijeme vrlo intenzivno istražuju zbog snažno izraženih antioksidacijskih i farmakoloških svojstava. Dosadašnja istraživanja su pokazala da postoji značajna korelacija između antioksidacijskih i elektrokemijskih svojstava polifenola, odnosno flavonoida, što ukazuje na važnost istraživanja njihovih elektrokemijskih svojstava [1-4].

Istraživana su elektrokemijska svojstva rutina u otopinama različitih koncentracija (od  $1 \cdot 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup> do  $1 \cdot 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>) u pH području od 2 do 9, pri konstantnoj ionskoj jakosti otopine ( $I_c = 0,1$  mol dm<sup>-3</sup>). Korištene su različite elektrokemijske metode (voltometrija s linearnom promjenom potencijala, ciklička voltometrija, diferencijalno-pulsna voltometrija i pravokutnovalna voltometrija) uporabom EG&G PAR Model 273A potenciostata kontroliranog putem računala. Istraživanja su provedena u troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji, u kojoj je kao radna elektroda korištena elektroda od staklastog ugljika, kao referentna elektroda kalomelova elektroda, a elektroda od platine kao protuelektroda.

Cikličkom voltametrijom određeni su oksidacijski i reduksijski potencijali rutina. Vrijednosti oksidacijskog i reduksijskog potencijala opadaju s porastom pH vrijednosti otopine, a nagib pravca koji pokazuje ovisnost oksidacijskog potencijala o pH,  $E_{p,a}$  vs. pH, iznosi ~ 60 mV po pH jedinici. Visina anodnog strujnog vala raste s povećanjem koncentracije rutina i povećanjem brzine polarizacije. Diferencijalno-pulsnom voltametrijom uočen je proces adsorpcije rutina na površini elektrode, budući da se uzastopnim snimanjem voltamograma iznos oksidacijske struje smanjuje, sve do postizanja konstantne vrijednosti anodne struje, kada je vjerojatno postignuto zasićenje elektrodne površine rutinom. Rezultati mjerenja pravokutnovalnom voltametrijom pokazuju da elektrokemijska oksidacija rutina nije u potpunosti reverzibilna. Zaključeno je da je proces elektrokemijske oksidacije rutina na elektrodi od staklastog ugljika u značajnoj mjeri ovisan o pH, da nije u potpunosti reverzibilan, te da se produkti elektrokemijske oksidacije rutina snažno adsorbiraju na površinu elektrode od staklastog ugljika.

[1] A. M. Oliveira-Brett, M. E. Ghica, *Anal. Chim. Acta* **518** (2004) 109-115.

[2] A. M. Oliveira-Brett, M. E. Ghica, *Electroanalysis* **15** (22) (2003) 1745-1750.

[3] J. Kang, X. Lu, H. Zeng, H. Liu, B. Lu, *Anal. Lett.* **35** (4) (2002) 677-686.

[4] G. J. Volikakis, C. E. Efstathiou, *Talanta* **51** (2000) 775-785.



C

Posteri  
Posters



**PRIMJENA NMR-SPEKTROSKOPIJE RAZLIKE  
PRIJENOSA ZASIĆENJA U MAPIRANJU EPITOPA  
INTERAKCIJA MAKROLID-RIBOSOM**

**SATURATION TRANSFER DIFFERENCE NMR  
SPECTROSCOPY FOR THE EPITOPE MAPPING OF  
MACROLIDE-RIBOSOME INTERACTIONS**

Post C1

**Predrag Novak, Predrag Tepeš, Suzana Žalac**

Pliva – Research Institute Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

NMR spectroscopy is a powerful method to study ligand-receptor interactions. NMR-based screening approaches that have emerged in the last several years have shown great potential in drug discovery. Among them saturation transfer difference (STD) NMR spectroscopy has proven to be one of the most sensitive and versatile techniques. It is based on a magnetization transfer *via* macromolecule signal saturation and its relayed effect to the ligands. Namely, saturation of a single macromolecule resonance can result in a propagation of the saturation over the entire molecule if spin diffusion is efficient. During the saturation period, the saturation is transferred from the macromolecule to the ligand protons if the ligand binds to the target. A degree of saturation of individual ligand protons reflects their proximities to the macromolecule surface and can be used to characterize epitopes of the receptor-ligand complex.

We optimised and employed STD NMR method to investigate interactions between macrolide antibiotics and *E. Coli* ribosomes. Elucidation of ribosome-macrolide interactions is a central step in understanding mechanisms involved in drug action, which may be of fundamental importance for the design of more potent macrolide class to overcome the resistance and to improve activity and physico-chemical properties. STD NMR was found very useful to determine binding epitopes and to identify individual atom groups of azithromycin, oleandomycin and telithromycin that interact with the ribosome. The binding epitope of azithromycin as determined by the STD is in good agreement with crystallographic data. The STD effect was found to be significantly smaller for oleandomycin than for azithromycin or telithromycin, which was in agreement with the results obtained by biochemical and calorimetric measurements.

**GIBBSOVA ENERGIJA AKTIVIRANJA I ENTROPIJA  
AKTIVIRANJA U KISELINSKI KATALIZIRANOJ  
FORMOLIZI I ACETOLIZI FEROCENILMETIL-  
-BENZOATA**

**GIBBS' ENERGY OF ACTIVATION AND ENTROPY  
OF ACTIVATION IN ACID CATALISED FORMOLYSIS  
AND ACETOLYSIS OF FERROCENYLMETHYL  
BENZOATE**

Post G2

**Snježana Vodopija Mandić<sup>1</sup>, Biserka Cetina-Čižmek<sup>1</sup>,  
Smiljko Ašperger<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Pliva – Istraživanje i razvoj d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Istraživačke jedinice Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti,  
Ante Kovačića 5, Zagreb, Hrvatska

U ranijem istraživanju ispitan je utjecaj kiseline ( $\text{HClO}_4$ ) na brzinu formolize i acetolize ferocenilmetil-benzoata pri različitim temperaturama. Pokazalo se da su bez dodatka perklorne kiseline brzine formolize i acetolize približno jednake. Dodatak perklorne kiseline povećava brzine formolize i acetolize na sličan način jer su oba sistema katalizirana kiselinom [1]. Poznato je da su takve solvolize obično katalizirane protonima jer se nenabijena molekula (benzojeva kiselina), nastala neutralizacijom odlazećeg liganda benzoata, lakše odvaja od ferocenilmetil-kationa nego negativno nabijeni benzoat. Budući da je ferocenski sistem jak elektron donor, pozitivni naboj ferocenilmetil-kationa nije lokaliziran već je dispergirano na čitav kation [2].

Općenito, povećanje brzine reakcije može nastati uslijed smanjenja Gibbsove energije aktiviranja ili pak uslijed povećanja entropije aktiviranja. Naši rezultati pokazuju da se i Gibbsova energija aktiviranja i entropija aktiviranja dodatkom kiseline smanjuju, pa prema tome povećanje brzine reakcije mora biti uzrokovano smanjenjem energije aktiviranja, i ne može se nikako dovesti u vezu s promjenom entropije aktiviranja.

[1] B. Cetina-Čižmek, S. Vodopija Mandić, S. Ašperger, *Croat. Chem. Acta*, u tisku.

[2] K. V. Kilway, A. Streitwieser, Jr., *Abstracts of 213 ACS National Meeting*, San Francisco, CA, April 13-17, 1997.

**RAZVOJ NISKOVIKOZNIH U/V EMULZIJA  
KORIŠTENJEM PIT-METODE – *Pantexol losion***  
**DEVELOPMENT OF LOW-VISCOUS O/W EMULSIONS  
BY USE OF PIT-METHOD – *Pantexol losion***

**Laurita Pavlišak, Maša Safundžić**

“JADRAN” Galenski laboratorij d. d., Pulac bb, Rijeka, Hrvatska

Post C3

Suvremeni, ubrzani način života sve više utječe i na odabir kozmetičkih proizvoda za njegu. Za postizavanje željenih rezultata potrošači od samih proizvoda u prvu ruku zahtijevaju brzu i jednostavnu primjenu.

Jedan od tehnoloških oblika koji ispunjava ove kriterije su emulzije u obliku spreja.

Međutim, u razvoju takvih proizvoda formulatori mogu naići na nekoliko poteškoća kao što je i stabilnost proizvoda.

Prema Stokesovom zakonu viskoznost višekomponentnog sistema (npr. emulzija) utječe na dugoročnu stabilnost pripravka.

Ukoliko je viskoznost pripravka preniska tada je jedno od rješenja smanjenje promjera čestica dispergirane faze.

Kako bi se razvila dugoročno stabilna niskoviskozna u/v (ulje u vodi) emulzija malog promjera čestica, formulator si između ostalog može pomoći i odgovarajućim odabirom emulgatora i korištenjem PIT-metode (Phase Inversion Temperature).

Teorija o postizanju dugoročno stabilnih niskoviskoznih u/v emulzija korištenjem PIT-metode prikazana je na primjeru novog proizvoda JADRAN Galenskog laboratorija d.d. – *Pantexol losiona*.

**ASOCIJACIJA PROTUIONA  
U MICELARNIM SUSTAVIMA**  
**ASSOCIATION OF COUNTERIONS  
IN MICELLAR SYSTEMS**

Post G4

**Nikola Kallay, Tomislav Glušac, Ana Čop, Vesna Hrust,  
Tajana Preočanin**

Fizičko-kemijski zavod, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19, p. p. 163, Zagreb, Hrvatska

Asocijacija protuiona na površini ionskih micela ispitana je konduktometrijski i potenciometrijski. Kao modelni sustav odabran je cetiltrimetilamonijev bromid (CTAB) za koji je moguće mjeriti koncentraciju (aktivitet) slobodnih  $\text{Br}^-$  iona pomoću Ag-AgBr elektrode, a koncentraciju (aktivitet) slobodnih lanaca  $\text{CTA}^+$  pomoću surfaktantne elektrode. Surfaktantna elektroda izrađena je nanošenjem na grafitni vodič PVC matrice koja sadrži ionsku sol  $\text{CTA} \cdot \text{DS}$  (DS – dodecil-sulfat) kao senzorski materijal.

Interpretacija rezultata omogućuje određivanje stupnja asocijacije protuiona, odnosno relativnog naboja micela, te omjera agregacijskog broja ( $N$ ) i hidrodinamičkog radijusa ( $r_H$ ) micela. Uz poznati hidrodinamički radijus micela može se odrediti agregacijski broj za micela, te empirijska i termodinamička konstanta ravnoteže asocijacije protuiona na nabijene glave lanaca u miceli. Termodinamička konstanta dobiva se korigiranjem empirijske konstante za elektrostatski doprinos u skladu s Gouy-Chapmanovom teorijom.

Pokazano je da koncentracija slobodnih monomera nije stalna iznad kritične micelizacijske koncentracije, već se smanjuje s povećanjem ukupne koncentracije CTAB. S povećanjem ukupne koncentracije surfaktanta stupanj asocijacije protuiona raste, omjer  $N/r_H$  raste,  $N$  raste, naboj micela raste, dok se konstante ravnoteže ne mijenjaju znatno.

Također je određena empirijska konstanta ravnoteže micelizacije, te primjenom modela konstantnog kapaciteta i termodinamička konstanta ravnoteže micelizacije. Entalpije disocijacije micela CTAB određene su mikrokolorimetrijski. Pri 25 °C reakcija disocijacije micela je endotermna ( $\Delta H > 0$ ) i iznos entalpije ovisi o početnoj koncentraciji micela.

**UTJECAJ TEMPERATURE NA  
MEĐUPOVRŠINSKE RAVNOTEŽE****EFFECT OF THE TEMPERATURE ON THE  
INTERFACIAL EQUILIBRIUM****Ana Čop, Nikola Kallay**Fizičko-kemijski zavod, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19, p. p. 163, Zagreb, Hrvatska

Post C5

Temperaturna ovisnost ravnoteže na međupovršini kovinski oksid – vodena otopina elektrolita analizirana je u skladu s 2-pK modelom površinskog nabijanja [1, 2]. Temperaturna derivacija ravnotežnih parametara može dati informacije o entalpiji i entropiji površinskih reakcija, no pri tome je važan odabir parametara koje treba držati stalnim pri deriviranju. Iz temperaturne ovisnosti standardne konstante ravnoteže neke površinske reakcije dolazi se do standardne vrijednosti odgovarajuće reakcijske entalpije i entropije. Derivacija empirijske konstante međupovršinske ravnoteže pri stalnom površinskom potencijalu pokazuje da je elektrostatski doprinos entropiji zanemariv, dok su elektrostatski doprinosi reakcijskoj Gibbsovoj energiji i entalpiji jednaki i direktno vezani uz površinski potencijal.

Derivacija površinskog potencijala  $j_0$  po temperaturi provedena je uz stalnost sljedećih parametara: pH,  $\Delta\text{pH} = \text{pH} - \text{pH}_{\text{pzp}}$  (pzp – točka nul potencijala;  $\varphi_0 = 0$ ), empirijska konstanta ravnoteže protonacije  $K_p$ , površinska koncentracija pozitivnih skupina, omjer površinskih koncentracija pozitivnih i neutralnih skupina, omjer površinskih koncentracija pozitivnih i negativnih skupina, te površinska gustoća naboja u unutrašnjoj 0-plohi  $\sigma_0$ . Smislen rezultat, tj. pozitivan elektrostatski doprinos entalpiji protonacije amfoternih površinskih skupina u području  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzp}}$  i negativan u području  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzp}}$ , dobiva se jedino uz stalnu vrijednost  $\sigma_0$ . Derivacija površinskog potencijala uz stalnu  $K_p$  daje standardnu entalpiju i entropiju protonacije.

Da bi se mogla mjeriti ovisnost površinskog potencijala o temperaturi potrebno je prirediti elektrodu koja omogućava mjerenje  $\varphi_0$  [3]. Elektroda je načinjena iz monokristala hematita, čime je izbjegnuto problem uslijed poroznosti oksidnog sloja. Potencijal ove elektrode mjereno je kao funkcija pH. Hematitna elektroda daje reproducibilne rezultate, posebno u kiselom području. Površinski potencijal je izračunat iz elektrodnih potencijala pomoću elektrokinetičke izoelektrične točke. Nagib  $\varphi_0(\text{pH})$  niži je od Nernstovog, posebno u lužnatom području. Ovaj efekt je jače izražen pri višoj ionskoj jakosti. Mjerenje površinskog potencijala značajno pridonosi interpretaciji ravnotežnih podataka na međupovršini kovinski oksid – vodena otopina elektrolita i izboru teorijskog modela koji opisuje tu ravnotežu.

[1] A. Čop, *Utjecaj temperature na međupovršinske ravnoteže*, Doktorska disertacija, u pripremi.

[2] N. Kallay, A. Čop, *Appl. Surf. Sci.*, u tisku.

[3] N. Kallay, Z. Dojnović, A. Čop, *J. Colloid Interface Sci.*, u tisku.

**NASTAJANJE POLIELEKTROLITNIH VIŠESLOJEVA  
NA POVRŠINAMA KOLOIDNIH ČESTICA  
METALNIH OKSIDA**

**FORMATION OF POLYELECTROLYTE  
MULTILAYERS ON SURFACES OF COLLOIDAL  
METAL OXIDE PARTICLES**

Post C6

**Davor Kovačević, Filip Kovačić**

Fizičko-kemijski zavod, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19, p. p. 163, Zagreb

Uzastopnom naizmjeničnom adsorpcijom nekog pozitivno nabijenog polielektrolita (polikationa) i negativno nabijenog polielektrolita (polianiona) na površini nekog metalnog oksida nastaju, primarno uslijed elektrostatskih interakcija, polielektrolitni višeslojevi. Na nastajanje polielektrolitnih višeslojeva utječu razni faktori od koji su najznačajniji vrsta, naboj i molekulska masa polielektrolita, ionska jakost, pH, temperatura, te naboj i gustoća naboja na površini adsorbensa. Polielektrolitni višeslojevi mogu nastati kako na ravnim površinama (pločicama) metalnih oksida, tako i na površinama koloidnih čestica nekog metalnog oksida.

Nastajanje polielektrolitnih višeslojeva na površinama koloidnih čestica metalnog oksida praćeno je u sustavu poli-(2-vinil-N-metilpiridinijev jodid) (PVP) / poliakrilna kiselina (PAA) / hematit. U uvodnom dijelu rada je pomoću elektrokinetičkih mjerenja određena izoelektrična točka čistog hematita ( $\text{pH}_{\text{iep}} = 7,3$ ). Nakon toga je na čestice hematita adsorbiran pozitivno nabijeni polielektrolit (PVP) što je dovelo do promjene predznaka naboja čestica u području  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{iep}}$ . Adsorpcija navedenog polikationa na površinama koloidnih čestica hematita praćena je i spektrofotometrijskim određivanjem koncentracije PVP u matičnici nakon adsorpcije na česticama hematita, te je određena odgovarajuća adsorpcijska izoterma. U sljedećem koraku je na pozitivno nabijenu površinu adsorbiran negativno nabijeni slabi polielektrolit poliakrilna kiselina. Pokazano je da se nakon adsorpcije poliakrilne kiseline naboj površine negativizira što ukazuje na nastajanje polielektrolitnog višesloja.



**PRAĆENJE NASTAJANJA VIŠESLOJEVA POLIKATION  
/ DIBLOK-KOPOLIMER PRIMJENOM METODE  
OPTIČKE REFLEKTOMETRIJE****MONITORING OF FORMATION OF POLYCATION /  
DIBLOCK-CO-POLYMER MULTILAYERS BY MEANS  
OF OPTICAL REFLECTOMETRY METHOD**

Post C7

**Agata Kamila Smólska<sup>1,2</sup>, Davor Kovačević<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Fizičko-kemijski zavod, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19, p. p. 163, Zagreb<sup>2</sup>Faculty of Chemical and Process Engineering, Warsaw University of Technology,  
Varšava, Poljska

Metoda optičke reflektometrije, koja se pokazala iznimno pogodnom za praćenje nastajanja polielektrolitnih višeslojeva [1, 2], primijenjena je na istraživanje nastajanja višeslojeva koji se formiraju uzastopnom naizmjeničnom adsorpcijom nekog nabijenog kationskog homopolimera i suprotno nabijenog diblok-kopolimera na površinu metalnog oksida. Korišten je diblok-kopolimer koji sadrži negativno nabijeni blok i neutralni hidrofilni blok. Istraživan je utjecaj veličine neutralnog bloka diblok-kopolimera i ionske jakosti na proces adsorpcije na površinu sličijeva oksida. U svim eksperimentima kao kationski polielektrolit korišten je poli-(2-vinil-N-metilpiridinijev jodid) (PVP), dok je kao diblok-kopolimer korišten sustav poliakrilna kiselina-poliakrilamid (PAA-PAM). Ispitana su tri diblok-kopolimera koji su sadržavali različite udjele nabijenog i neutralnog bloka, i to: PAA<sub>42</sub>-PAM<sub>42</sub>, PAA<sub>42</sub>-PAM<sub>208</sub> i PAA<sub>42</sub>-PAM<sub>417</sub>. Ionska jakost kontrolirana je dodatkom vodene otopine kalijeva klorida i iznosila je  $I_c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> odnosno  $I_c = 5 \cdot 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>.

Pokazano je da veličina neutralnog bloka diblok-kopolimera znatno utječe na proces nastajanja višesloja, te da je ukupna debljina nastalog višesloja najmanja u slučaju primjene najvećeg neutralnog bloka (PAA<sub>42</sub>-PAM<sub>417</sub>). Također je pokazano da stabilnost višesloja ovisi o ionskoj jakosti, te je potvrđeno da je pri višim ionskim jakostima izraženiji proces desorpcije.

[1] D. Kovačević, S. van der Burgh, A. de Keizer i M. A. Cohen Stuart, *Langmuir* **18** (2002) 5607-5612.

[2] D. Kovačević, S. van der Burgh, A. de Keizer i M. A. Cohen Stuart, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 7998-8002.

**KOMPLEKSACIJSKI AFINITETI DVAJU NOVIH  
AMIDNIH DERIVATA KALIKS[4]ARENA PREMA  
ALKALIJSKIM I ZEMNOALKALIJSKIM KATIONIMA**

**COMPLEXATION AFFINITIES OF TWO NEW AMIDE  
DERIVATIVES OF CALIX[4]ARENE TOWARDS  
ALKALI AND ALKALINE EARTH CATIONS**

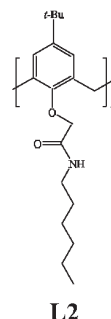
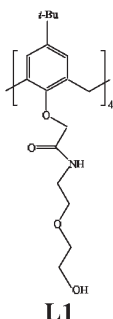
Post C8

Vladislav Tomišić<sup>1</sup>, Leo Frkanec<sup>2</sup>, Janja Makarević<sup>2</sup>, Mladen Žinić<sup>2</sup>,  
Jadranka Viher<sup>1</sup>, Gordan Horvat<sup>1</sup>, Vladimir Simeon<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Fizičko-kemijski zavod, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19/II, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Laboratorij za supramolekulska i nukleozidna kemiju, Zavod za organsku kemiju i  
biokemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Derivati kaliksarena koji na fenolnim atomima kisika posjeduju supstituente s karbonilnom skupinom vrlo dobro vežu katione alkalijskih i zemnoalkalijskih metala [1, 2]. U ovom je radu spektrofotometrijskim, konduktometrijskim i potenciometrijskim titracijama istraženo kompleksiranje alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa s dva amidna derivata kaliks[4]arena, **L1** i **L2**, u acetonitrilu. Osnovna je strukturna razlika ta dva spoja u supstituentima na atomima dušika sekundarnih amidnih skupina.



Spoj **L1** pokazao je iznenađujuće malen afinitet prema svim alkalijskim kationima. Za razliku od toga, konstante stabilnosti kompleksa **L2** s manjim kationima  $\text{Na}^+$  i  $\text{Li}^+$  prilično su velike:  $\lg K_{\text{NaL2}} = 7,05$  i  $\lg K_{\text{LiL2}} \geq 6$ , dok je za nešto veći  $\text{K}^+$  dobiveno  $\lg K_{\text{KL2}} = 3,54$ . Oba liganda izrazito dobro vežu ione zemnoalkalijskih metala (izuzetak je  $\text{Mg}^{2+}$ ), pri čemu u svim slučajevima nastaju kompleksi stehiometrije 1:1. Zbog nedovoljne osjetljivosti primijenjenih metoda odgovarajuće konstante stabilnosti moguće je samo grubo procijeniti:  $\lg K \geq 6$ .

[1] A. F. Danil de Namor, R. M. Cleverley, M. L. Zapata-Ormachea, *Chem. Rev.* **98** (1998) 2495-2525.

[2] D. Diamond, K. Nolan, *Anal. Chem.* **73** (2001) 22A-29A.

**TEMPERATURNNA OVISNOST ELEKTRONSKIH  
ABSORPCIJSKIH SPEKTARA  $\text{Co}^{+2}(\text{aq})$ ,  $\text{Ni}^{+2}(\text{aq})$   
I  $\text{Cu}^{+2}(\text{aq})$**

**TEMPERATURE DEPENDENCE OF ELECTRONIC  
ABSORPTION SPECTRA OF  $\text{Co}^{+2}(\text{aq})$ ,  $\text{Ni}^{+2}(\text{aq})$   
AND  $\text{Cu}^{+2}(\text{aq})$**

Post C9

**Vjekoslav Butorac, Jadranka Viher, Vladislav Tomišić,  
Vladimir Simeon**

Fizičko-kemijski zavod, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište  
u Zagrebu, Marulićev trg 19/II, Zagreb, p. p. 163, Hrvatska

Proučavan je utjecaj temperature na elektronske absorpcijske spektre razrijeđenih vodenih otopina  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Pokusi su izvedeni u temperaturnom intervalu  $\theta = (10...70)^\circ\text{C}$  s korakom od  $5^\circ\text{C}$ . Porast temperature utječe na absorpcijske vrpce promatranih prijelaznih kationâ, koje odgovaraju d-d prijelazima, uzrokujući hiperkromni efekt, uz mali batokromni pomak maksimuma vrpce u svim promatranim sustavima. Također je potvrđeno da su te promjene reversibilne što upućuje na postojanje ravnoteže između spektralno različitih specijâ kationâ prijelaznih metala. Analiza glavnih komponenta izvedena na spektralnim matricama pojedinih sustava također navodi na zaključak o postojanju dviju spektralno aktivnih vrstâ u svakom od sustava [1].

Opažene spektralne promjene mogle bi se, kao i u slučaju nitratnog iona [2], objasniti pucanjem/stvaranjem vodikovih veza u hidratacijskoj ljuski kationâ.

[1] D. Pavković, V. Tomišić, R. Nuss, V. Simeon, *Croat. Chem. Acta* **69** (1996) 1175-1188.

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

**USPOREDBA UTJECAJA TEMPERATURE NA VRPCE  
 $\pi^* \leftarrow n$  I  $\pi^* \leftarrow \pi$  U ELEKTRONSKOM ABSORPCIJSKOM  
SPEKTRU  $\text{NO}_3^-(\text{aq}, \infty)$**

**COMPARISON OF THE TEMPERATURE EFFECT ON  
THE  $\pi^* \leftarrow n$  AND  $\pi^* \leftarrow \pi$  ELECTRONIC TRANSITION  
BANDS OF  $\text{NO}_3^-(\text{aq}, \infty)$**

Post C10

**Vjekoslav Butorac, Jadranka Viher, Vladislav Tomišić,  
Vladimir Simeon**

Fizičko-kemijski zavod, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište  
u Zagrebu, Marulićev trg 19/II, Zagreb, p. p. 163, Hrvatska

Proučavan je utjecaj temperature na intenzivnu vrpce u UV absorpcijskom spektru  $\text{NO}_3(\text{aq})$  koja odgovara prijelazu  $\pi^* \leftarrow \pi$  ( $\lambda_{\text{max}} \approx 200$  nm). Pokusi su izvedeni u temperaturnom intervalu  $\theta = (10 \dots 70)$  °C s korakom od 5 °C. Nije uočeno da bi promjena temperature imala ikakav primjetljiv efekt na tu vrpce, za razliku od ranije utvrđene signifikantne temperaturne ovisnosti druge, znatno manje intenzivne vrpce, koja odgovara prijelazu  $\pi^* \leftarrow n$  [1]. Različiti temperaturni učinak na dvije UV vrpce  $\text{NO}_3(\text{aq})$  može se objasniti različitim utjecajem vodikovih veza na energijske razine koje su uključene u prijelaze  $\pi^* \leftarrow \pi$  i  $\pi^* \leftarrow n$ . Nalaz o temperaturnoj neovisnosti  $\pi^* \leftarrow \pi$  vrpce može poslužiti kao potvrda ranijoj pretpostavci da interkonverzija dvaju spektralno različitih (s obzirom na  $\pi^* \leftarrow n$  vrpce) oblika  $\text{NO}_3(\text{aq})$  uključuje pucanje, odnosno stvaranje vodikovih veza u hidratacijskoj sferi nitrata [1].

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

**MIKROKALORIMETRIJSKO ISTRAŽIVANJE  
KOMPLEKSIRANJA ALKALIJSKIH KATIONA S  
AMINOKISELINSKIM DERIVATOM KALIKS[4]ARENA  
MICROCALORIMETRIC STUDY OF COMPLEXATION  
OF ALKALI CATIONS BY CALIX[4]ARENE AMINO  
ACID DERIVATIVE**

Post C11

**Josip Požar<sup>1</sup>, Tajana Preočanin<sup>1</sup>, Leo Frkanec<sup>2</sup>, Vladislav Tomišić<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Fizičko-kemijski zavod, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19/II, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Laboratorij za supramolekulsku i nukleozidnu kemiju, Zavod za organsku kemiju i  
biokemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Vežanje alkalijskih kationa s 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-26,28,25,27-tetrakis(O-metil-D- $\alpha$ -fenilglicilkarbonilmetoksi)kaliks[4]arenom (**L**) [1] u metanolu i acetonitrilu istraženo je mikrokolorimetrijskim titracijama. Određene su konstante stabilnosti odgovarajućih kompleksa stehiometrije 1:1 (u nekim slučajevima osjetljivost metode dopuštala je samo grubu procjenu). Dobivene vrijednosti (MeOH:  $\lg K_{\text{NaL}} = 4,22$ ,  $\lg K_{\text{KL}} = 2,39$ ; MeCN:  $\lg K_{\text{LiL}} \geq 6$ ,  $\lg K_{\text{NaL}} \geq 6$ ,  $\lg K_{\text{KL}} = 4,32$ ) dobro se slažu s onima ranije određenima UV spektrofotometrijskim i konduktometrijskim titracijama [2]. Također je potvrđeno da spoj **L** ima vrlo malen afinitet prema većim kationima ( $\text{Rb}^+$  i  $\text{Cs}^+$ ) u oba otapala, što vrijedi i za  $\text{Li}^+$  kada kao otapalo služi metanol.

Kalorimetrijska mjerenja pružila su i podatke o entalpiji te entropiji reakcija kompleksiranja. Vrijednosti tih veličina diskutirane su s obzirom na svojstva liganda i ispitivanih kationa te solvatacijska svojstva dvaju uporabljenih otapala.

[1] L. Frkanec, A. Višnjec, B. Kojić-Prodić, M. Žinić, *Chem. Eur. J.* **6** (2000) 442-453.

[2] V. Tomišić, N. Galić, B. Bertoša, L. Frkanec, Vl. Simeon, M. Žinić, *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.*, u tisku.

**IONSKA ASOCIACIJA U VODENIM OTOPINAMA  
NITRATÂ PRIJELAZNIH METALA**  
**ION ASSOCIATION IN AQUEOUS SOLUTIONS  
OF TRANSITION METAL NITRATES**

Post C12

**Vlatka Gvozdić<sup>1</sup>, Vjekoslav Butorac<sup>2</sup>, Vladislav Tomišić<sup>2</sup>,  
Vladimir Simeon<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Katedra kemije, Filozofski fakultet, Sveučilište J. J. Strossmayera,  
Ul. L. Jägera 9, HR-31000 Osijek, Hrvatska

<sup>2</sup>Fizičko-kemijski zavod, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19/II, Zagreb, p. p. 163, Hrvatska

Proučavana je ionska asocijacija u vodenim otopinama nitrata prijelaznih metala (Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) i dušične kiseline primjenom faktorsko-analitičkih tehnika na elektronske absorpcijske spektre. Praćena je koncentracijska ovisnost UV absorpcijske vrpce NO<sub>3</sub>(aq) pri ≈ 301 nm, koja odgovara simetrijski zabranjenom prijelazu  $\pi^* \leftarrow n$  [1, 2]. Također je promatran utjecaj koncentracije na absorpcijske vrpce prijelaznih kationa koje odgovaraju d-d prijelazima: Co<sup>+2</sup>(aq) pri ≈ 511 nm, Ni<sup>+2</sup>(aq) pri ≈ 395 nm i Cu<sup>+2</sup>(aq) pri ≈ 801 nm, ali nije uočen utjecaj koncentracije na te spektralne vrpce.

Analizom glavnih komponenata izvedenom na spektralnim matricama koje odgovaraju UV absorpcijskim vrpcama nitrata utvrđena je prisutnost dodatne specije, tj. asociiranog ionskog para. Koncentracijski i spektralni profili 'slobodnih' iona i ionskih parova određeni su samodelirajućom evolucijskom faktorskom analizom, koja je prilagođena obradbi spektara proučavanih elektrolitnih otopina [3]. S pomoću koncentracijskih profila izračunane su odgo- varajuće stehiometrijske ravnotežne konstante.

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

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

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

## KINETIKA “CLOCK REAKCIJE” ŽELJEZA(III) I JODIDA

## KINETICS OF IRON(III) AND IODIDE CLOCK REACTION

**Jurica Bauer<sup>1</sup>, Vladislav Tomišić<sup>1</sup>, Petar Vrkljan<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>XVIII. gimnazija, Mesićeva 35, Zagreb, Hrvatska

Post C13

*Clock* ili satne reakcije su efektne te su stoga pogodne za demonstracijske pokuse. Njihova atraktivnost proizlazi iz posebnog slijeda kemijskih promjena. Upravo zbog toga su takve reakcije često predmet kinetičkih istraživanja.

U ovom radu proučavana je kinetika oksidacije jodida željezovim(III) ionima u kiseloj vodenoj otopini. Korištena je metoda početnih brzina.

Određeno je da je istraživana reakcija prvog reda s obzirom na  $\text{Fe}^{3+}$  ione, drugog reda s obzirom na  $\Gamma^-$  ione te nultog reda s obzirom na  $\text{H}^+$  ione. Ispitivanjem utjecaja ionske jakosti na reakcijsku brzinu određeno je da u stupnju koji određuje brzinu reakcije sudjeluju ioni čiji je umnožak nabojnih brojeva jednak -3. Proučavana je i temperaturna ovisnost brzine reakcije pri  $I_c = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$ . Obrada eksperimentalnih rezultata prema Arrheniusovoj jednadžbi daje energiju aktivacije od  $85,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  te predeksponencijalni faktor od  $8,3 \cdot 10^{16} \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6 \text{ s}^{-1}$ . Razmotreni su mogući reakcijski mehanizmi.

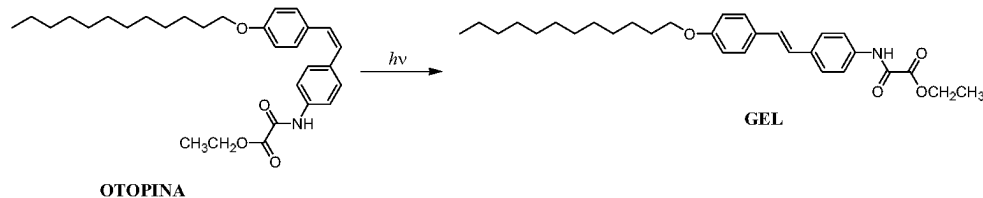
## ISTRAŽIVANJE FOTOINDUCIRANOG GELIRANJA PRIMJENOM FT-RAMANOVE SPEKTROSKOPIJE

### INVESTIGATION OF PHOTOINDUCED GELATION USING FT-RAMAN SPECTROSCOPY

Post C14

Snežana Miljanić<sup>1</sup>, Leo Frkanec<sup>2</sup>, Zlatko Meić<sup>1</sup>, Mladen Žinić<sup>2</sup><sup>1</sup>Zavod za analitičku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Strossmayerov trg 14, Zagreb, Hrvatska<sup>2</sup>Laboratorij za supramolekularnu i nukleozidnu kemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, Zagreb, Hrvatska

Mali gelirajući agensi tema su opsežnih istraživanja s obzirom na svoju potencijalnu praktičnu primjenu u medicini, zaštiti okoliša, te dizajniranju i proizvodnji novih materijala. Osobito su atraktivna istraživanja onih gelirajućih sustava kod kojih je moguće kontrolirati proces udruživanja molekula i nastajanje gela. Obećavajuću skupinu organskih gelatora čine spojevi kojima se fotokemijski može potaknuti interkonverzija oblika. Fotoinducirana promjena strukture ili geometrije molekule gelatora rezultira promjenom njezinih gelirajućih svojstava. Polarizabilnost veza koje se mijenjaju tijekom interkonverzije molekula bilo u tekućim ili čvrstim uzorcima čine FT-Ramanovu spektroskopiju prikladnom metodom za istraživanje fotoinduciranog geliranja.



Pripravljenim oksamidnim spojevima 4'-dodeciloksi-*cis*-stilbena i 4'-dodeciloksi-*trans*-stilbena istražena su gelirajuća svojstva u vodi i nizu organskih otapala. Za razliku od topljivog *cis*-izomera, *trans*-izomer učinkovito gelira gotovo sva ispitana organska otapala.

Na temelju podataka UV/Vis apsorpcijske spektroskopije utvrđeno je da *cis*-molekule u razrijeđenoj etanolnoj otopini vrlo brzo fotoizomeriziraju u *trans*-oblik. Zračenjem potaknuta konverzija u smjeru *cis*-izomera nije opažena. Molekule *trans*-izomera stabilne su ili fotodisociraju, ovisno o valnoj duljini zračenja.

Ozračivanjem koncentrirane otopine *cis*-izomera u etanolu nastaje gel. Pomak Ramanovih vrpca istezanja olefinske dvostruke veze i vibracije aromatskog prstena u spektrima snimljenim tijekom fotoinduciranog geliranja etanola upućuju na izomerizaciju *cis*- u *trans*-molekule koje se zatim udružuju formirajući trodimenzijsku gelnu mrežu. Sigmoidalan oblik krivulje vremenske ovisnosti omjera intenziteta Ramanovih vrpca ukazuje da je geliranje autokatalitički kooperativan proces.



**UTJECAJ KOLESTEROLA NA STVARANJE DOMENA  
U TROKOMPONENTNOM LIPOSOMSKOM SUSTAVU**  
**INFLUENCE OF CHOLESTEROL ON DOMAIN  
FORMATION IN THREE-PHASE LIPOSOME SYSTEM**

**Krunoslav Mirosavljević, Vesna Nöthig-Laslo**  
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Post C15

S ciljem ispitivanja mogućnosti stvaranja domena u lipidnim membranama uslijed prisustva kolesterola pripremljeni su liposomi sastavljeni od tri komponente: jajčani fosfatidilkolin, kolesterol i dicetilfosfat. Budući da su istraživanja rađena metodom elektronske paramagnetske rezonancije (EPR), u liposome je ugrađena stearinska kiselina spinski označena nitroksilnim radikalom na različitim položajima na ugljikovom lancu.

Iz EPR parametara [1] (oblik i širina linija u spektru, hiperfino cijepanje, parametar uređenosti) određenih za liposome s različitim količinskim udjelom kolesterola (0, 8, 15, 29, 38 i 45 %) dobiveni su podaci o uređenosti unutrašnjosti i površine liposoma, a time indirektno i o stvaranju domena u membrani. Temperaturna ovisnost parametara u EPR spektrima ukazuje na dinamičke karakteristike promatranog sustava.

Pulsnom tehnikom ESEEM (*Electron Spin Echo Envelope Modulation*) praćen je prodor vode u hidrofobnu unutrašnjost lipidnih membrana [2, 3] s različitim udjelima kolesterola. Iz informacija dobivenih tom metodom može se zaključivati o hidrofobnoj barijeri u liposomima.

- [1] D. Marsh, *Electron Spin Resonance (Membrane Spectroscopy)*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1981, str. 51-142.
- [2] V. Nöthig-Laslo, P. Cevc, D. Arčon, M. Šentjerc, *Origin of Life and Evolution of the Biosphere* **34** (2004) 237-242.
- [3] V. Nöthig-Laslo, P. Cevc, D. Arčon, M. Šentjerc, *Applied Magnetic Resonance* **27** (2004) 303-309.

**MEĐUDJELOVANJA U SMJESAMA  
ALKILAMONIJEVOG KLORIDA  
I NATRIJEVOG KOLATA**

**INTERACTIONS IN MIXTURES OF  
ALKYLAMMONIUM CHLORIDES AND SODIUM  
CHOLATE**

Post C16

**Darija Jurašin<sup>1</sup>, Marko Vinceković<sup>2</sup>, Vlasta Tomašić<sup>1</sup>,  
Nada Filipović-Vinceković<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Zavod za fizičku kemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Zavod za kemiju, Agronomski fakultet, Svetošimunska 25, Zagreb, Hrvatska

Interactions in aqueous mixtures of the cationic surfactant (n-alkylammonium chlorides) and anionic surfactant (sodium cholate) have been investigated by surface tension, conductivity, microelectrophoretic and light scattering measurements as well as by optical microscopy. Investigated mixtures display interesting interfacial and phase behavior properties; i.e. strong synergistic effects were observed for both their interfacial and bulk properties. Competition between various molecular interactions (hydrophobic, electrostatic, van der Waals, hydration forces, etc.) may result in mixed monolayer at the air/solution interface and variety of microstructures, catanionic surfactant salts, catanionic mixed micelles, catanionic vesicles, etc. in bulk phase. Adsorption at the air/solution interface and phase behavior strongly depend on the surfactant mixing molar ratio, the total concentration and molecular structure. The formation and stability of different phases are discussed in terms of surfactant molecular packing constraints and electrostatic interactions. Oppositely charged surfactants mixed non-ideally in both mixed monolayer and in the mixed micelles. The regular solution theory was used for evaluating the non-ideal interactions between surfactant molecules in adsorbed and micellar state.

**ELEKTRONSKA STRUKTURA I BIOLOŠKA  
AKTIVNOST NUKLEINSKIH BAZA**  
**ELECTRONIC STRUCTURE AND BIOLOGICAL  
ACTIVITY OF NUCLEOBASES**

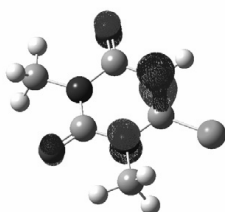
**Branka Kovač<sup>1</sup>, Igor Novak<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, Zagreb, Hrvatska

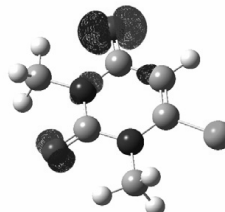
<sup>2</sup>National University of Singapore, Singapore 117543

Post C17

Razmatrana je promjena elektronske strukture uracila pri djelovanju različitih supstituenata i njihov utjecaj na biološku aktivnost. U tu su svrhu rabljeni podaci iz njihovih fotoelektronskih spektara. Asignacija spektra 1,3-dimetil-5-klorouracila temelji se na usporedbi s fotoelektronskim spektrima sličnih spojeva te na rezultatima sofisticiranih kvantno-kemijskih OVGf računa. Podatci o elektronskoj strukturi uspoređeni su s eksperimentalnim parametrima biološke aktivnosti. Elektronska struktura omogućuje uvid u prirodu vezanja derivata nukleinskih baza s različitim enzimima čiju aktivnost sprječavaju.



$\pi$



$n_O$

[1] S. Urano, X. Yang, P. R. LeBreton, *J. Mol. Struct.* **214** (1989) 315.

[2] M. H. Iltzsch, K. O. Tankersley, *Biochem. Pharmacol.* **48** (1994) 781.

**ODNOS MORFOLOGIJE KRISTALA I FLACKOVA  
PARAMETRA**  
**CRYSTAL MORPHOLOGY VS. FLACK  
PARAMETER**

Post C18

**Aleksandar Višnjevac<sup>1</sup>, Mladen Žinić<sup>1</sup>, Marija Luić<sup>1</sup>,  
Tanja Kajfež Novak<sup>2</sup>, Biserka Žinić<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, Zagreb

<sup>2</sup>Faculty of Science, Department of Chemistry, Zvonimirova 8, Zagreb

The examined compound, 1-(*p*-toluenesulfonyl)uracil, belongs to a novel series of pyrimidine nucleobase derivatives possessing a sulfonamide pharmacophore. Some of the compounds belonging to the series exhibit significant anticancer activity *in vitro* [1]. The conformational chirality was encountered in 1-(*p*-toluenesulfonyl)uracil, as the consequence of the S-N single bond free rotation hindrance in solid state (*atropisomerism*) (Fig. 1). Unexpected partial spontaneous resolution of conformational enantiomers  $R_a$  and  $S_a$  [2] and formation of racemically twinned single crystals occurred during the crystallisation of this compound, regardless of the solvent used. Slow evaporation from THF gave crystals of two distinct morphologies, prisms and needles (Fig. 2). X-ray full sphere data collection was performed on several crystals of both morphologies, and Flack parameters were determined. The typical prisms contain 50% of each homomeric crystal block, while the rod-shaped crystals contain a minor crystal block with the contribution in the range from roughly 10%-40%. Unlikely, slow evaporation from methanol or DMSO solution gave one type crystals, and the Flack parameter corresponding to the minor crystal block contribution of 30%.

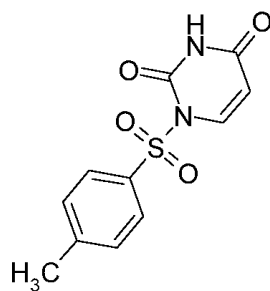


Figure 1

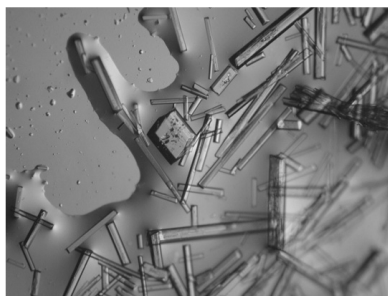


Figure 2

[1] Lj. Glavaš-Obrovac, I. Karner, B. Žinić, K. Pavelić, *Anticancer Res.* **21** (2001) 1979.

[2] I. D. Cunningham, S. J. Cooles, M. B. Hursthouse, *Chem. Comm.* (2000) 61.

**APSORPCIJA UZROKOVANA INTERAKCIJOM U  
INFRACRVENIM SPEKTRIMA DIFENILDIACETILENA  
INTERACTION INDUCED ABSORPTION IN INFRARED  
SPECTRA OF DIFENYLDIACETYLENE**

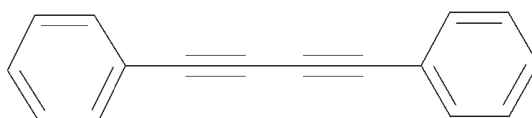
**Danijela Vojta, Goran Baranović**

Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute,  
Bijenička c. 54, Zagreb, Croatia

Post C19

Carbon rich compounds and materials are in the area of intensive research because of their interesting optical and electronic properties. An important group of such compounds are those containing acetylenic bridges with various terminal groups on their ends. These structural units are the main cause of their characteristic properties.

A purpose of this work is a spectral characterisation of carbyne chain in diphenyldiacetylene (DPDA) (**1**). IR spectra of DPDA in the solid state show only one band at  $2150\text{ cm}^{-1}$  which has been assigned to the antisymmetric  $\text{C}\equiv\text{C}$  stretching. In solution two IR bands occur, one at  $2220\text{ cm}^{-1}$  and other at  $2152\text{ cm}^{-1}$ . The wavenumber of the extra band ( $2220\text{ cm}^{-1}$ ) coincides with the value observed in the Raman spectra ( $2219\text{ cm}^{-1}$ ). An attempt of explanation of the extra IR band has been made by considering the interaction induced absorption which occurs in solution. It is possible that DPDA molecules make dimers with solvent molecules. In order to investigate these phenomena, a number of IR experiments has been performed in a series of organic solvents with different characteristics, like polarities or acceptor numbers.



(1)

**TRANSFORMACIJA STRUVITA U MODELNOM  
SUSTAVU  $MgCl_2-NH_4H_2PO_4-NaOH-H_2O$   
TRANSFORMATION OF STRUVITE IN THE MODEL  
SYSTEM  $MgCl_2-NH_4H_2PO_4-NaOH-H_2O$**

Post C20

**Vesna Babić-Ivančić, Jasminka Kontrec, Damir Kralj, Ljerka Brečević**

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Od svih poznatih magnezijevih fosfata najinteresantniji su amonijev magnezijev fosfat heksahidrat,  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , poznat pod nazivom struvit, i magnezijev hidrogenfosfat trihidrat,  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ , poznat kao njuberit. Struvit se, tako, pojavljuje kao kamen kotlovač u cijevima i na površinama grijača industrijskih postrojenja. Taloženje struvita iz otpadnih voda se, zbog njegove niske topljivosti, često koristi kao jedna od metoda za uklanjanje fosfora iz mulja tih otpadnih voda. Osim toga, struvit se javlja i kao tzv. infektivni kamenac u organizmima ljudi i životinja. Njuberit taloži iz vodenih otopina pri pH 6,3, a stabilizira ga i povišena koncentracija magnezijevih iona. Neki autori spominju pojavu njuberita u mokraćnim kamencima, ali se pretpostavlja da je u njima nastao transformacijom struvita.

U ovom radu je istraživana transformacija struvita u modelnom sustavu  $MgCl_2-NH_4H_2PO_4-NaOH-H_2O$ , a kinetika procesa je praćena u širem području početnih pH vrijednosti ( $pH_i = 5-9$ ) pri dvije temperature (25 i 37 °C). Tijekom reakcije su istovremeno analizirana i tekuća i čvrsta faza tako da je kontinuirano mjerena promjena pH u otopini, a sastav taloga je određivan analizom uzoraka čvrste faze, koji su izdvojeni u određenim vremenskim razmacima. Dobiveni rezultati ukazuju na to, da transformaciju struvita promovira porast temperature, više početne koncentracije reaktanata, i smanjenje početnih pH vrijednosti.

**TERMIČKI FAZNI PRIJELAZI  
ALKILAMONIJEVIH KOLATA**  
**THERMIC PHASE TRANSITIONS OF  
ALKYLAMMONIUM CHOLATES**

**Vlasta Tomašić, Nada Filipović-Vinceković**

Ruđer Bošković Institute, Bijenička c. 54, Zagreb, Croatia

Post C21

Novel series of cationic surfactants, *n*-alkylammonium cholates, was prepared by precipitation from equimolar mixtures of *n*-alkylammonium chlorides and sodium cholate. The influence of the alkyl chain length of cationic surfactant (the number of carbon atoms per chain being 10, 12, 14 or 16) on the structural and thermal properties of *n*-alkylammonium cholates was examined by means of differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, light microscopy, and transmission and scanning electron microscopy.

Microscopic observation revealed that needle-like crystals, i.e. tubular molecular assemblies are formed in all precipitates. The prepared compounds exhibited a complex polymorphism and thermotropic mesomorphism from the crystalline form to the isotropic phase. The phase transition parameters (transition temperature, enthalpy and entropy) changed almost linearly with the number of carbon atoms in the chain of cationic surfactant. In the heating cycle, X-ray diffraction patterns of *n*-alkylammonium cholates displayed a superposition of rather sharp diffraction lines on a diffuse amorphous maximum, indicating the presence of two phases; one was a three-dimensionally ordered crystalline phase and the other was a disordered phase. It seems that the diffuse amorphous maximum corresponds to some kind of two-dimensionally ordered liquid crystalline phase. The fraction of the amorphous phase decreases with the length of cationic surfactant alkyl chain. Sharpening of diffraction lines in cooled samples indicated the increase of ordering in crystal lattice, while their different shifts toward higher Bragg angles revealed the anisotropy in thermal expansion.

## KINETIKA REAKCIJE ANTOCIJANIDINA S IONIMA ŽIVE(II)

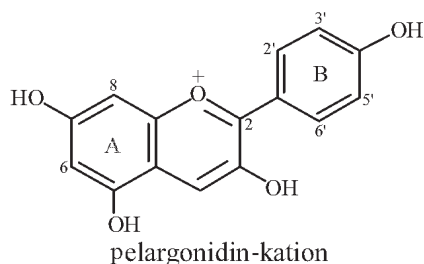
### THE KINETICS OF THE REACTION BETWEEN MERCURY(II) AND ANTHOCYANIDINES

Post G22

Vjera Butković, Leo Klasinc

Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, Zagreb, Hrvatska

Pigmenti koji biljkama daju prepoznatljive boje nazivaju se antocijanini. To su spojevi koji se sastoje od aglikonske jezgre i šećera koji je vezan na tu jezgru, tvoreći pigment (npr. pelargonidin-3-glukozid). Spojevi koji ne sadrže šećer nazivaju se antocijanidini.



Istraživane su reakcije nekih antocijanidina kao što su pelargonidin, cijanidin i peonidin s ionima žive(II) u kiselim vodenim otopinama. Reakcije su praćene spektrofotometrijski u uvjetima pseudo-prvog reda na maksimumu apsorpcije antocijanidina. Pokazalo se da brzina reakcije ovisi o supstituentima u B-prstenu. Pelargonidin, koji u položaju 4' ima OH skupinu pokazuje najveću reaktivnost dok je cijanidin koji ima dvije OH skupine u položaju 3' i 4' nešto polaganiji. Peonidin s jednom hidroksi i jednom metoksi grupom pokazuje najmanju reaktivnost. Zapažena je i ovisnost brzine reakcije o koncentraciji  $H^+$  iona.



**ČISTOĆA BENZENA SINTETIZIRANOG  
IZ UZORKA ZA  $^{14}\text{C}$  DATIRANJE**  
**PURITY OF BENZENE OBTAINED FROM  
THE SAMPLE FOR  $^{14}\text{C}$  DATING**

**Jadranka Barešić, Zoran Glasovac, Nada Horvatičić**

Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, Zagreb, Hrvatska

Post C23

U Laboratoriju za mjerenje niskih aktivnosti, Institut »Ruđer Bošković«,  $^{14}\text{C}$  metodom se datiraju razne vrste uzoraka poput arheoloških, geoloških, hidroloških, a mjeri se i  $^{14}\text{C}$  aktivnost u okolišu. Do sada se koristila tehnika mjerenja  $^{14}\text{C}$  aktivnosti plinskim proporcionalnim brojačem, pri čemu se svaki mjereni uzorak treba kemijskim postupkom prevesti u metan. Nabavkom novog uređaja, tekućinskog scintilacijskog brojača, *Quantulus 1220*, trebalo je razviti novu metodu kemijske pripreme uzorka u obliku benzena. Kod sinteze benzena treba posvetiti veliku pažnju čistoći dobivenog benzena te postići što bolju iskoristivost reakcije. Postupak sinteze benzena iz odgovarajućeg uzorka sastoji se od više faza: dobivanje  $\text{CO}_2$  iz uzorka spaljivanjem organskog uzorka ili otapanjem anorganskog (karbonatnog) uzorka; reakcija dobivenog  $\text{CO}_2$  s rastaljenim litijem i dobivanje  $\text{Li}_2\text{C}_2$ ; hidroliza  $\text{Li}_2\text{C}_2$  u  $\text{C}_2\text{H}_2$ ; trimerizacija  $\text{C}_2\text{H}_2$  u  $\text{C}_6\text{H}_6$  uz katalizator  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; ekstrakcija dobivenog  $\text{C}_6\text{H}_6$  s katalizatora. Trimerizacija se može skratiti bržim dodavanjem  $\text{C}_2\text{H}_2$  na katalizator, ali u tom slučaju dolazi do velikog porasta temperature na katalizatoru (reakcija je egzotermna) čime se povećava mogućnost nastajanja sporednih produkata, a iskoristivost se time smanjuje. Ukoliko se ekstrakcija  $\text{C}_6\text{H}_6$  s katalizatora provodi na nižoj temperaturi, također može doći do smanjenja iskoristivosti reakcije. Povišenjem temperature ekstrakcije,  $\text{C}_6\text{H}_6$  se brže ekstrahira, ali može imati povišen sadržaj sporednih produkata. U svrhu testiranja brzine reakcije, stupnja iskoristivosti, te čistoće benzena, sintetizirano je više uzoraka pri različitim temperaturama trimerizacije na katalizatoru, kao i raznim temperaturama ekstrakcije  $\text{C}_6\text{H}_6$  s katalizatora.

Mjerenja čistoće benzena u plinskom kromatografu pokazala su da se benzen najveće čistoće (99,5%) dobiva ekstrakcijom na  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , ali iskoristivost reakcije iznosi samo 60%. Ekstrakcija na  $200\text{ }^\circ\text{C}$  daje najbolju iskoristivost (91-92%), ali i benzen s više nečistoća. Stoga je kao ekstrakcijska temperatura odabrana temperatura od  $150\text{ }^\circ\text{C}$  na kojoj je iskoristivost dosta visoka (85-90%), a dobiveni benzen ima čistoću 99,2-99,4%.

## KRISTALIZACIJA KALCITA UZ DODATAK ADITIVA CRYSTALLIZATION OF CALCITE IN THE PRESENCE OF ADDITIVES

**Jasminka Kontrec, Vesna Babić-Ivančić, Ljerka Brečević, Damir Kralj**

Post G24

Institut Ruđer Bošković, Zavod za kemiju materijala, Laboratorij za procese taloženja,  
Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Taložni kalcijev karbonat (TKK) odgovarajuće čistoće, morfologije i raspodjele veličina čestica upotrebljava se kao punilo ili pigment tijekom proizvodnje plastike, papira, boja, hrane, kozmetike, lijekova i dr. Najčešći način njegove priprave je rekarbonatizacija gašenog vapna, tj. propuhivanje  $\text{CO}_2$  kroz suspenziju  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Kalcijev karbonat, ovisno o uvjetima taloženja, može kristalizirati u nekoliko polimorfa: vaterit, kalcit i aragonit. Različiti čimbenici poput prezasićenosti, temperature, tipa i koncentracije aditiva imaju značajan utjecaj na fizičko-kemijska svojstva dobivenog polimorfa.

U ovom je radu TKK pripremljen na dva načina: taloženjem iz homogenog sustava koristeći kao reaktante ugljičnu kiselinu i kalcijev hidriksid te taloženjem iz heterogenog sustava (rekarbonatizacija gašenog vapna) pri konstantnoj prezasićenosti. Oba su procesa kontinuirano praćena, ili mjerenjem pH, ili mjerenjem električne vodljivosti tijekom vremena. Istraživanja su provedena pri različitim početnim prezasićenostima u temperaturnom području od 25 °C do 45 °C. U sustave su dodavani aditivi poput kalcijeva sulfata, citronske kiseline, poliakrilamida, saharoze, škroba te dekstrana različitih molekulskih masa. Također je varirana koncentracija aditiva sa ciljem proučavanja njihova učinka na fizikalno-kemijska svojstva nastalog TKK. Morfologija tako pripremljenih kalcijevih karbonata je analizirana pretražnom elektronskom mikroskopijom te su im određene raspodjela veličina čestica i specifična površina.

Nađeno je da odabrani aditivi u homogenom sustavu djeluju na mineraloški sastav i morfologiju taloga, dok je u heterogenom sustavu jedini nastali polimorf kalcit. Specifična površina tako nastalog kalcita povećava se s povećanjem prezasićenosti. S povećanjem temperature nastaje TKK relativno male specifične površine.

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA TALOGA  
ANIONSKIH GLINA  $Mg_{0,68}Al_{0,32}A_{0,32}(OH)_2 \cdot nH_2O$   
PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF  
 $Mg_{0,68}Al_{0,32}A_{0,32}(OH)_2 \cdot nH_2O$  ANIONIC CLAYS**

**Branka Njegić Džakula, Damir Kralj**

Institut Ruđer Bošković, Zavod za kemiju materijala, Laboratorij za procese taloženja,  
Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Post C25

Slojeviti dvostruki hidroksidi čine veliku skupinu prirodnih i sintetičkih minerala čija se struktura izvodi iz strukture brucita – magnezijeva hidroksida,  $Mg(OH)_2$ . Kod tih spojeva, poznatih i kao anionske gline,  $Mg^{2+}$  je smješten u oktaedarskom sloju i djelomično je zamijenjen nekim trovalentnim ionom slične veličine. Stvoreni višak pozitivnog naboja kompenziran je interkalacijom odgovarajućih aniona, najčešće nitrata, klorida ili karbonata, u međuslojeve, a kako se radi o pretežito elektrostatskim silama njihova izmjena s drugim negativno nabijenim ionima je lako moguća.

Opća formula takvih spojeva je  $Mg_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$ , gdje je  $M^{3+}$  trovalentni kation, najčešće  $Al^{3+}$ , a  $A^{m-}$  je izmjenjivi anion. Interes za istraživanje svojstava i metoda pripreme ove skupine spojeva vezan je uz njihovu moguću primjenu: mineralni hidroksilni sloj može poslužiti kao zaštita od degradacije velikih kompleksnih i/ili organskih aniona (katalizatori i biološki aktivne tvari – lijekovi, vitamini, DNA), odnosno mogu biti korišteni za kontrolirano otpuštanje aktivnih tvari uslijed procesa ionske izmjene.

U ovom su radu prikazani rezultati pripreme taloga anionske gline dvjema različitim metodama; tzv. metodom koprecipitacije i metodom ionske izmjene. Približni sastav taloga moguće je prikazati formulom  $Mg_{0,68}Al_{0,32}(OH)_2A_{0,32/m} \cdot nH_2O$  u kojoj  $n$  varira od 0,5 do 1,2,  $m$  je naboj aniona, a  $A$  je  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  ili  $C_6H_5O_7^{3-}$ . Svojstva taloga, poglavito veličina čestica te s njome povezana kinetika i doseg ionske izmjene, korelirana su s uvjetima pripreme: temperaturom i brzinom titracije reakcijskih komponenti.

**KINETIČKI I TERMODINAMIČKI PARAMETRI  
PENTACIANO[BIS(PIRIDINIJ-4-  
-ALDOKSIM)]FERAT(II)-KOMPLEKSA**

**KINETIC AND THERMODYNAMIC PARAMETERS OF  
PENTACYANO[BIS(PYRIDINIUM-4-  
-ALDOXIME)]FERRATE(II) COMPLEX**

Post C26

**Blaženka Foretić, Igor Picsek, Nicoletta Burger**

Medicinski Fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Šalata 3, Zagreb, Hrvatska

1,1'-Bis(pyridinium-4-aldoxime)trimethylene dibromide (TMB-4) is a potent reactivator of the acetylcholinesterase inhibited by organophosphorus poisons and seems to have various other pharmacological actions. Trying to give more insight into the correlation between the chemical structure and the biological function of that aldoxime we undertook a kinetic study of its reactions with the aquapentacyanoferrate(II) ion,  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ , as an often used model for systems with labile sixth coordination site.

The kinetics has been studied spectrophotometrically in aqueous media, pH 5-11, at 25.0 °C and ionic strength 0.50 M. Formation rate constants were found to be pH-dependent due to pH-related reactive ionic forms of the TMB-4. Dissociation rates of  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{TMB-4})]^{(3-n)-}$  ( $n = 1-3$ ) were also found to be pH-dependent, and have been measured in the presence of an excess of dimethyl sulfoxide (DMSO). An increase in the dissociation rate of  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{TMB-4})]^{2-}$  complex containing protonated TMB-4 forms with respect to the dissociation rate of its conjugated base ( $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{TMB-4})]^{3-}$ ) is attributed to the relative basicities of the leaving ligand and solvation effects.

The rate constants of formation and dissociation along with activation parameters will be presented and discussed in terms of, nowadays widely accepted, dissociative mechanism of the ligand substitution reactions in various pentacyanoferrates(II). The thermodynamic equilibrium constant for the complex formation was deduced.

**PRIRODNI KAČUK UMREŽEN  $\gamma$ -ZRAČENJEM  
U STANJU JEDNOOSNE DEFORMACIJE:  
MIKROSTRUKTURA I MOLEKULSKA DINAMIKA**

**NATURAL RUBBER CROSSLINKED BY  
 $\gamma$ -IRRADIATION IN THE STATE OF UNIAXIAL  
DEFORMATION: MICROSTRUCTURE  
AND MOLECULAR DYNAMICS**

Post C27

**Damir Klepac<sup>1</sup>, Igor Dubrović<sup>1</sup>, Gordana Žauhar<sup>1</sup>, Srećko Valić<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Medicinski fakultet, Sveučilišta u Rijeci, Braće Branchetta 20, Rijeka, Hrvatska

<sup>2</sup>Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Uzorci prirodnog kaučuka u obliku tankih filmova debljine od 1,0 mm do 2,0 mm dobiveni su iz 62%-tne amonijakalne otopine lateksa uklanjanjem otapala. Primijenjene su različite doze zračenja o kojima ovisi gustoća umreženja i variran je stupanj jednoosne deformacije ( $\lambda = l/l_0$ ) od  $\lambda = 1,0$  za nedeformirani uzorak do  $\lambda = 2,0$ .

Udjeli sol i gel faze određeni su ekstrakcijom u toluenu. Molekulska dinamika ispitivana je metodom spinske probe u elektronskoj spinskoj rezonanciji (ESR). U blizini staklišta ( $T_g$ ) ESR spektri pokazuju tzv. bimodalni karakter; sastoje se od široke i uske komponente. Odnos široke i uske komponente odgovara odnosu gibljive (sol) i negibljive (gel) faze. Porast doze zračenja uzrokuje smanjenje udjela sol faze za doze niže od 200 kGy. Primjenom viših doza zračenja (300 kGy i 400 kGy), udjel uske komponente se povećava, što ukazuje da kod tih doza najvjerojatnije dolazi do degradacije uzoraka.

Rezultati bubrenja pokazuju da učinak  $\gamma$ -zračenja ne ovisi samo o dozi zračenja, već i o stupnju deformacije uzorka. Strukturne promjene izazvane deformacijom pripisuju se lokalnom organiziranju segmenata lanaca pod utjecajem vanjske sile. Pokazuje se da stupanj deformacije  $\lambda = 1,5$  dovodi do značajnih promjena u strukturi matrice i molekularnoj dinamici. Primjena većeg stupnja deformacije tijekom zračenja najvjerojatnije dovodi do djelomične relaksacije uzorka prije i tijekom samog zračenja.

[1] S. Valić, M. Andreis, Z. Veksli, A. Charlesby, *Radiat. Phys. Chem.* **37** (1991) 257.

[2] S. Valić, neobjavljeni rezultati.

**TERMODINAMIKA ASOCIJACIJSKE REAKCIJE IONA  
Rb<sup>+</sup> I Br<sup>-</sup> U SMJESAMA BUTAN-2-OL – VODA**  
**THERMODYNAMICS OF THE ASSOCIATION  
REACTION OF Rb<sup>+</sup> AND Br<sup>-</sup> IN BUTAN-2-OL – WATER  
MIXTURES**

Post C28

**Vesna Sokol<sup>1</sup>, Ivo Tominić<sup>1</sup>, Renato Tomaš<sup>1</sup>, Marija Višić<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu,  
N. Tesle 10, Split, Hrvatska

<sup>2</sup>Zavod za kemiju, Fakultet prirodoslovno-matematičkih znanosti i odgojnih područja  
Sveučilišta u Splitu, N. Tesle 12, Split, Hrvatska

Izmjerene su molarne provodnosti elektrolita RbBr u smjesama butan-2-ol – voda s masenim udjelima alkohola 70, 80, 90 i 95 % u temperaturnom području od 288,15 K do 308,15 K. Podaci su obrađeni jednadžbom Lee-Wheaton u verziji Pethybridgea [1] uz uvjet da je  $R = q_{\text{Bjerrum}}$ . Iz dobivenih vrijednosti konstante asocijacije ( $K_A$ ) pri raznim temperaturama izračunane su standardne termodinamičke veličine ( $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r H^\circ$  i  $\Delta_r S^\circ$ ) za reakciju asocijacije. Granična molarna provodnost ( $\Delta_0$ ) i termodinamičke veličine uspoređene su s analognim podacima za elektrolite LiBr [2] i NaBr [3] u istim smjesama.

[1] A. D. Pethybridge, S. S. Taba, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **76** (1980) 368-376.

[2] V. Sokol, I. Tominić, R. Tomas, M. Višić, *Croat. Chem. Acta*, prihvaćeno za tisak.

[3] I. Tominić, V. Sokol, I. Mekjavić, *Croat. Chem. Acta* **71** (1998) 705-714.

## NUKLEACIJA BAKRA NA MIKROELEKTRODAMA OD UGLJIKOVIH VLAKANA

### NUCLEATION OF COPPER ON CARBON FIBRE MICROELECTRODE ASSEMBLIES

Zoran Grubač<sup>1</sup>, Mirjana Metikoš-Huković<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, N. Tesle 10 / IV, Split, Hrvatska

<sup>2</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska cesta 16, Zagreb, Hrvatska

Post C29

Elektrokemijska depozicija bakra na različitim supstratima od velike je tehnološke, ali i teorijske važnosti. Deponirani bakreni filmovi svoju primjenu imaju u elektroničkoj industriji, pri izradi tiskanih ploča, proizvodnji čvrstih diskova za računala, te kao zaštitni i dekorativni premazi. Početni stupanj pri formiranju nove faze predstavljaju nukleacija i rast filma. Nukleusi se pojavljuju na aktivnim mjestima na supstratu prema nekom od nukleacijskih zakona rasta, te rastu uključivanjem iona iz elektrolita [1]. Iako je istraživanjima mehanizama nukleacije posvećeno mnogo pažnje, još uvijek postoje znatne kontroverze oko osnovnih principa uključenih u modeliranje takvih sustava.

Elektrodepozicija bakra iz otopine  $\text{CuCl}_2$  na mikroelektrodama načinjenim od ugljikovih vlakana istraživana je cikličkom voltametrijom, potenciostatskom pulsnom tehnikom i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.

Primjenom kriterija cikličke voltetrije snimljene u području nukleacije i rasta bakrenog filma pokazano je da se redukcija kompleksnog bakrova(II) kationa odvija u dva diskretna stupnja uz izmjenu po jednog elektrona u svakom stupnju.

Nukleacija bakra detaljno je studirana potenciostatskom pulsnom tehnikom. Velika pažnja posvećena je iznalaženju eksperimentalnih uvjeta pri kojima se može studirati početni, nukleacijski stupanj pri elektrodepoziciji. Stoga su potenciostatski tranzijenti snimljeni na dvjema posebno konstruiranim elektrodama: jedna od njih se sastojala od 3000 (single), a druga od 36 000 (multi) ugljikovih vlakana promjera  $7 \mu\text{m}$ . Kinetika rasta izoliranog nukleusa određena je mjerenjima na single mikroelektrodi. Uz pretpostavku da je ukupna struja potenciostatskog tranzijenta jednaka zbroju električnih struja nukleusa koji rastu neovisno jedan o drugom [2], vremenska ovisnost broja nukleusa  $N(t)$  određena je iz potenciostatskih mjerenja na multi elektrodi korištenjem Bootstrap računalnog programa.

Mjerenja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije na potencijalima nukleacije i rasta Cu filma potvrdila su zaključke cikličke voltetrije. Matematička analiza je pokazala da se dobiveni spektri uspješno mogu opisati ekvivalentnim električkim krugom sastavljenim od šest elemenata.

[1] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2559.

[2] R. L. Deutscher, S. L. Fletcher, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94** (1998) 3527.

**MODELIRANJE STRUJNOG ODZIVA  
INTERDIGITALIZIRANE ELEKTRODE U UVJETIMA  
BIAMPEROMETRIJSKOG MJERENJA**

**MODELLING THE CURRENT RESPONSE  
AT THE INTERDIGITATED ELECTRODE UNDER  
BIAMPEROMETRIC CONDITIONS**

Post C30

**Damir Iveković, Božidar S. Grabarić**

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

Potreba za brzim i jednostavnim metodama mjerenja kod terenskih i rutinskih analiza potiče razvoj jednostavnih i pouzdanih senzora, odnosno mjernih uređaja. U tom je kontekstu naročito interesantna primjena metoda temeljenih na biamperometrijskom određivanju analita. Takvo određivanje temelji se na mjerenju struje koja protječe između dvije identične elektrode na koje je narinuta mala razlika potencijala (20–250 mV), pri čemu se strujni signal detektira jedino u slučaju kada se u sustavu nalazi i oksidirani, i reducirani oblik određivanog redoks-para. Na taj se način u elektrokemijsko mjerenje unosi dodatni stupanj selektivnosti, a istovremeno se izbjegava potreba za uporabom troelektrodnog mjernog sustava, čime se pojednostavljuje konstrukcija mjerne ćelije i pripadajućeg mjernog uređaja. Interdigitalizirane elektrode nameću se kao idealno rješenje za izvedbu jeftinih senzora namijenjenih biamperometrijskom mjerenju, s obzirom da su kod njih oba reznja elektrode integrirana na istom supstratu, te da ih je moguće masovno proizvoditi tehnologijom tankog filma.

U radu je prikazan teorijski model stacionarnog strujnog odziva interdigitalizirane elektrode u uvjetima biamperometrijskog mjerenja u sustavu koji sadrži oksidirani i reducirani oblik elektrokemijski reverzibilnog redoks-para. Koncentracijski profil elektroaktivne vrste na interdigitaliziranoj elektrodi lineariziran je konformalnim preslikavanjem realnog prostora temeljenim na Schwarz-Christoffelovoj transformaciji. Time su dobiveni analitički izrazi koji opisuju koncentracijske profile oksidiranog i reduciranog oblika redoks-para uz površinu elektrode, te strujni odziv interdigitalizirane elektrode u ovisnosti o razlici potencijala narinutoj na elektrodi. Model predviđa da je strujni odziv interdigitalizirane elektrode u uvjetima biamperometrijskog mjerenja proporcionalan koncentraciji onog oblika redoks-para kojeg u otopini, u odnosu na drugu polovicu redoks para, ima manje. Zahvaljujući geometriji interdigitalizirane elektrode, odnosno činjenici da se difuzijski slojevi obaju reznjeva elektrode preklapaju, u uvjetima biamperometrijskog mjerenja sumarni utrošak elektroaktivne vrste jednak je nuli. Valjanost prikazanog modela potvrđena je mjerenjima izvedenima u sustavu koji je sadržavao oksidirani i reducirani oblik 2,2'-azinobis(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonata).



**UTJECAJ CITRATNIH I FLUORIDNIH IONA NA  
KINETIKU OTAPANJA ALUMINIJEVE  
ROTIRAJUĆE DISK-ELEKTRODE****THE INFLUENCE OF CITRATE AND FLUORIDE IONS  
ON DISSOLUTION KINETICS OF ALUMINIUM  
ROTATING DISC ELECTRODE**

Post C31

**Damir Hasenay, Marijan Šeruga, Lidija Jakobek, Martina Medvidović**Department of Fundamental and Applied Chemistry, Faculty of Food Technology,  
F. Kuhača 18, Osijek, Hrvatska

The influence of citrate and fluoride ions, particularly the influence of concentration and pH value of solutions containing citrate and fluoride ions, on dissolution kinetics of aluminium was studied. Measurements were performed by means of controlled potential coulometry, using an EG&G PAR Model 273A Potentiostat and EG&G PAR Model 636 Rotating disc electrode system, remotely controlled by PC.

Aluminium oxide surface which is spontaneously formed on Al-electrode in aqueous solution of citric acid is significantly hydrated. The hydration of aluminium-oxygene bonds and subsequent dissociation of the surface hydroxyl groups lead to the possibility of different surface reactions, such as adsorption and surface complexation. Adsorption of electrolyte anions from the solution containing citrate and fluoride ions is competitive and reversible. In citric acid solutions  $\text{pH} = 3\text{...}6$  dissolution of aluminium is essentially controlled by the surface processes, i.e. the dissolution rate depends on the degree of surface protonation and on the concentration of surface complexes. Addition of fluoride ions in citric acid solutions  $\text{pH} = 3\text{...}6$  increases dramatically dissolution rate of aluminium and changes dissolution kinetics, from surface-controlled to mixed (both transport- and surface-) controlled. Observation of these effects can be very useful for electrochemical investigations of adsorption processes on aluminium rotating disc electrode [1, 2]. More specifically, by recording the dissolution current as a function of rotation rate it is possible to distinguish between transport-controlled and surface-controlled processes, and to characterize the elementary reactions and their sequence. Electrochemical measurements were performed for different fluoride ( $5 \cdot 10^{-4}\text{...}5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) and citrate ( $10^{-6}\text{...}10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ ) concentration in the pH region of 3...6. In addition, the influence of anodic potential of Al-electrode was also studied. It was found that the results can be well described by the Langmuir adsorption isotherm from which it is possible to calculate the adsorption equilibrium constant for citrate adsorption on Al-electrode surface.

[1] V. Žutić, W. Stumm, *Geochim. Cosmochim. Acta* **48** (1984) 1493-1503.

[2] M. Šeruga, D. Hasenay, *J. Appl. Electrochem.* **31** (2001) 961-967.

**CIKLIČKA VOLTAMMETRIJA KOMPLEKSA  
BAKRA(II) S *N,N*-DIMETILIRANIM  
L-AMINOKISELINAMA**

**CYCLIC VOLTAMMETRY OF COPPER(II)  
COMPLEXES WITH *N,N*-DIMETHYLATED  
L-AMINO ACIDS**

Post C32

**Gina Branica, Jasmina Sabolović**

Institute for Medical Research and Occupational Health, Ksaverska cesta 2,  
Zagreb, Croatia

The study of the stability of copper(II) complexes with *N*-alkyl and *N,N*-dialkyl amino acids such as alanine, which does not have bulky amino acid side chains that could form aliphatic-aliphatic van der Waals interactions, showed that the lengthening of the *N*-alkyl chain (from methyl to propyl) lowered the copper(II) ability to bind the ligand. The stability constants lowered with the size of the substituents through the methyl to the ethyl derivative after which they did not substantially change with the length of the aliphatic chain [1]. The explanation for the phenomenon was found in stereochemical reasons as provided by the theoretical conformational analysis made for the copper(II) complexes with *N,N*-dialkylated L-alanines [2].

This poster presents the results of electrochemical measurements of bis-copper(II) complexes with *N,N*-dimethylated L-valine, L-isoleucine and L-leucine to study the influence of different amino acid residues on the electrochemical behaviour of the complexes. By using cyclic voltammetry the oxidation-reduction potentials were determined. The measurements were done in non-complexing electrolyte (NaClO<sub>4</sub>) under physiological conditions (I = 0.15 mol/L).

[1] G. Branica, N. Paulić, B. Grgas, D. Omanović, *Chem. Spec. Bioavail.* **11** (1999) 125-134.

[2] B. Kaitner, N. Paulić, G. Pavlović, J. Sabolović, *Polyhedron* **18** (1999) 2301-2311.

## KARAKTERIZACIJA VISOKO REAKTIVNIH KARBOKATIONA; U SMJERU GENERALNE SKALE NUKLEOFUGALNOSTI

### CHARACTERIZATION OF HIGHLY REACTIVE CARBOCATIONS; TOWARDS A GENERAL NUCLEOFUGALITY SCALE

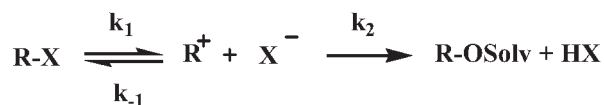
Post C33

Sandra Jurić<sup>1</sup>, Bernard Denegri<sup>1</sup>, André Streiter<sup>2</sup>, Herbert Mayr<sup>2</sup>,  
Olga Kronja<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Pharmacy and Biochemistry, A. Kovačića 1, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Department Chemistry and Biochemistry Ludwig-Maximilians-Universität München,  
Butenandtstr.5-13, München, Germany

It has been shown that the combinations of electrophiles with  $\pi$ -,  $\sigma$ - and n-nucleophiles follow the linear free energy relationship (1), where  $E$  is an electrophile specific parameter, whereas  $s$  and  $N$  are nucleophile specific parameters. [1] An analogous approach has been developed to describe the rates of solvolysis reactions (Scheme 1.), which follow the  $S_N1$  mechanism.



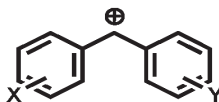
**Scheme 1.** Solvolysis reactions according to the  $S_N1$  mechanism

In the case of heterolysis reactions it is also possible to express the rates by a simple three parameter equation (2); the parameters  $s_f$  and  $N_f$  are nucleofuge specific parameters characterizing combination of leaving groups and solvents, and  $E_f$  is an electrofuge specific parameter. [2]

$$\log k (20^\circ\text{C}) = s (N + E) \quad (1)$$

$$\log k_1 (25^\circ\text{C}) = s_f (N_f + E_f) \quad (2)$$

The same benzhydrylium ions (Scheme 2) that were previously employed as reference electrophiles [3] are now employed as reference electrofuges.



**Scheme 2.** Benzhydrylium ions are used as reference electrofuges

[1] H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **106** (1994) 990-1010; *Angew. Chem. Int. Ed.* **33** (1994) 938-957.

[2] B. Denegri, S. Minegishi, O. Kronja, H. Mayr, *Angew. Chem.* **116** (2004) 2353-2356; *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 2302-2305.

[3] H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 9500-9512.

**MEĐUDJELOVANJA U SMJESAMA KATIONSKE  
POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI I ANIJSKIH  
BIOPOLIMERA**

**INTERACTIONS IN MIXTURES OF CATIONIC  
SURFACTANTS AND OPPOSITELY CHARGED  
BIOPOLYMERS**

Post C34

**Marko Vinceković, Marija Bujan**

Zavod za kemiju, Agronomski fakultet, Svetošimunska 25, Zagreb, Hrvatska

Interactions in aqueous mixtures of the cationic surfactant, *n*-dodecylammonium chloride, DDACl, and anionic biopolymers (carrageenans differing in charge density, CAR) have been investigated by surface tension, conductivity, microelectrophoretic, light scattering and X-ray diffraction measurements as well as by optical microscopy. At low carrageenan concentration, the extent of these interactions is controlled mainly by the concentration of surfactant. With increasing carrageenan concentration, the soluble intrapolymer complexes change to interpolymer complexes, which subsequently aggregate in order to form the microphase separated domains. It is evident that carrageenans and DDACl form complexes at the air/solution interface at extremely low concentrations. The configuration and composition of complexes at the air/solution interface and in bulk are different and with no doubt, the structure of complexes formed in bulk phase differs from those formed at the air/solution interface.

The experimental evidence indicates that the *cac* and *cmc* values are slightly sensitive to carrageenan concentration, whereas the influence of carrageenan molecular characteristics is more pronounced. An increased charge density of the carrageenan increases the *cac* and *cac/cmc* ratio as well as shifts the phase separation region towards higher concentration of both components. The electrostatic interactions, conformation and flexibility of the polyelectrolyte chains and entropy gain due to released carrageenan counterions are main factors governing the soluble complexes formation. The final size and structure of the complexes depend upon relative magnitudes of these factors. It was not possible to determine the precise structure of the soluble complexes by techniques used, but the appearance of giant vesicles even at low carrageenan concentrations and structural properties of insoluble complexes reveal lamellar ordering as an important feature of the DDACl/CAR systems. The increase of the carrageenan charge density improves the ordering in insoluble complexes as a result of increased electrostatic and hydrophobic interactions between carrageenan chains and DDACl.

**FRAKCIONIRANJE HUMUSNIH TVARI  
IZ VODA NAMIJENJENIH ZA PIĆE**  
**FRACTIONATION OF HUMIC SUBSTANCES  
FROM DRINKING WATER**

**Davor Dolar, Krešimir Košutić, Laszlo Sipos**

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

Post C35

Humusne tvari su polarne organske kiseline koje su dobivene iz tla i kopnenih ili vodenih biljaka. One uglavnom obuhvaćaju jednu trećinu do jednu polovinu otopljenog organskog ugljika u vodi. Njihova koncentracija rijetko prelazi 5 mg/L ukupno otopljenog ugljika.

Izolacija i analiza humusa, koji je redovito prisutan u neobrađenoj vodi namijenjenoj za piće, vrlo je važna kako bi se takva voda pravilno obradila i zadovoljila sve strože standarde o zdravstvenoj ispravnosti. Stoga je cilj rada bio ispitati jednu od mogućnosti izolacije humusnih tvari iz voda. Prisutnost visokih koncentracija prirodnih organskih tvari, posebice kemijski reaktivnih huminskih i fulvinskih kiselina, može stvarati ozbiljne probleme u pogledu zdravstvene ispravnosti vode za piće. Dezinfekcijom vode koja sadrži visoke koncentracije humusnih tvari plinovitim klorom ili hipokloritom mogu nastati potencijalno karcinogeni trihalometani u koncentracijama većim od MDK.

U ovom radu korišten je pristup temeljen na frakcijskoj izolaciji na sintetskim smolama. Za izolaciju humusnih tvari korištene su dvije kolone spojene serijski s Amberlite XAD-7 smolom i Amberlite XAD-4 smolom. Drugi cilj ovog rada bila je separacija sorbiranih prirodnih organskih tvari na smolama na hidrofobne i hidrofilne frakcije.

Prvo se koristila modelna voda da se pokaže uspješnost metode i pokazalo se da je uspješnost metode 98%.

Iz uzorka površinske vode akumulacije "Jezero" s otoka Krka izdvojene su dvije glavne frakcije prisutnih humusnih tvari: fulvinske kiseline (56%) kao hidrofobne frakcije i hidrofilne kiseline (44%). Ispod 1% u konačnom nalazu prisutne su huminske kiseline kao druga frakcija hidrofobnih kiselina. Određeno je da je u površinskoj vodi otopljeno 0,0265 g/L, a ukupna koncentracija otopljene organske tvari iz 150 L vode iznosi 4,03 g.

**PREDVIĐANJE SVOJSTAVA PLINSKIH KONDENZATA  
METODAMA DOPRINOSA ATOMSKIH SKUPINA  
PREDICTING OF GAS CONDENSATE PROPERTIES  
USING THE GROUP CONTRIBUTION METHODS**

Post C36

**Grozdana Bogdanić, Ana Erceg Kuzmić, Radivoje Vuković**

INA-Industrija nafte d. d., Sektor istraživanja i razvoja,  
Lovinčićeva bb, Zagreb, Hrvatska

Sastavni dio razrade postupka sinteze aditiva za sniženje točke tečenja nafte i plinskog kondenzata je ispitivanje utjecaja kemijske strukture na svojstva smjesa prirodnih ugljikovodika, pri čemu je pouzdana karakterizacija jedan od važnih čimbenika. U ovom su radu metode doprinosa atomskih skupina [1] primijenjene za opisivanje plinskih kondenzata na osnovi modelnih spojeva. Za određivanje kritičnih svojstava, acentričnih faktora i molekulskih masa modelnih spojeva primijenjene su klasične termodinamičke metode. Pristup »modelnih spojeva« omogućuje primjenu poznatih metoda za izračunavanje fazne ravnoteže, koje se temelje na metodama doprinosa atomskih skupina (UNIFAC model [2, 3]) ili jednadžbama stanja [4-6]. Izračunata svojstva plinskih kondenzata uspoređena su s eksperimentalnim podacima. Dobro slaganje dobiveno je pri temperaturama do 600 K. Pri višim temperaturama može doći do odstupanja od eksperimentalnih podataka zbog ograničenja UNIFAC modela.

- [1] G. Bogdanić, *16th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2004)*, CD-ROM of full texts, D-350, Prague, Czech Rep., 2004.
- [2] Aa. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen, *Vapor-Liquid Equilibria with UNIFAC. A Group Contribution Method*, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [3] Aa. Fredenslund, *Fluid Phase Equilibria* **52** (1989) 135.
- [4] L. Asselineau, G. Bogdanić, J. Vidal, *Fluid Phase Equil.* **3** (1979) 273-290.
- [5] J. Vidal, G. Bogdanić, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **13** (1999) 89-100.
- [6] J. Vidal, G. Bogdanić, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **13** (1999) 101-125.

**DEGRADACIJA HALOGENIRANIH FENOLA  
ORGANSKIM RADIKALIMA**  
**DEGRADATION OF HALOGENATED PHENOLS  
BY ORGANIC RADICALS**

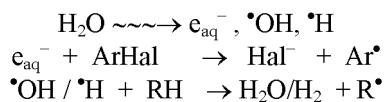
**Brunislav Matasović, Marija Bonifačić**

Institut Ruđer Bošković, Zavod za fizičku kemiju, Bijenička c. 54, Zagreb

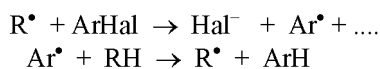
Post C37

Halogenirani aromatski spojevi (ArHal) često su toksična i teško razgradljiva zagađivala u okolišu te industrijskim i komunalnim otpadnim vodama. Metode koje se koriste za njihovo uklanjanje baziraju se na stvaranju radikala, u prvom redu hidroksilnog ( $\cdot\text{OH}$ ) radikala, kao aktivnog agensa (npr. radioliza, foto(kata)liza, sonoliza, ozonoliza, Fenton i slične reakcije). Kako tretirane vode najčešće sadrže osim ArHal i druge spojeve, prinosi znaju biti niski zbog trošenja hidroksilnih radikala na sporedne reakcije. U ovom radu htjeli smo odrediti mogu li neki sekundarni radikali prouzročiti dehalogenaciju 4-Hal-fenola (Hal = jod, brom, klor). Izabrani su reducirajući organski radikali,  $\text{R}\cdot$ , i to  $\alpha$ -aminoalkil-, -hidroksialkil i  $\text{CO}_2\cdot^-$ . Stvaranje radikala inducirano je metodom  $\gamma$ -radiolize vodenih otopina u prisustvu organskih spojeva (alkoholi, amini i sl.). Za određivanje koncentracije oslobođenih halogenidnih iona korištena je tehnika ionske kromatografije.

Primarni radikali nastali radiolizom vode reagirali su slijedom:



Nađeno je da je u neutralnim otopinama reduktivna eliminacija halogenidnog iona radikalom  $\text{R}\cdot$  moguća samo u slučaju Hal = I i to za alkoholne radikale tek u prisutnosti pufera. Prinosi  $\Gamma$  strogo su ovisni o sastavu otopine (koncentracija organskih dodataka i pufera) a mogu biti vrlo visoki (do 20x iznad prinosa primarnih radikala vode) što ukazuje na odvijanje lančanih reakcija:







D

TEORIJSKA KEMIJA  
THEORETICAL CHEMISTRY



# D

## Usmena priopćenja Oral Presentations



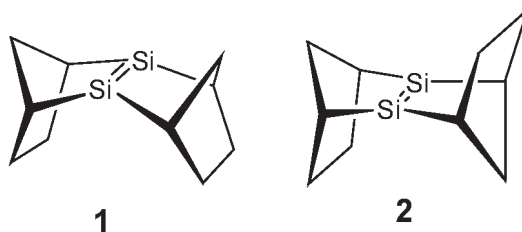
**KVANTNO-KEMIJSKI STUDIJ UTJECAJA UGRADNJE  
DISILENA U SESKVINORBORNENSKU OKOSNICU**  
**QUANTUM CHEMICAL STUDY ON THE INFLUENCE  
OF INCORPORATION OF DISILENE INTO  
SESQUINORBORNENE FRAMEWORK**

**Davor Margetić, Mario Vazdar, Mirjana Eckert-Maksić**

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

Usm D1

U priopćenju će biti opisani rezultati DFT i MP2 kvantno-kemijskih računa (B3LYP/6-31G\* i MP2/6-31G\*) *sin*- i *anti*-derivata seskvinorborena (**1** i **2**) u kojima je centralna C=C veza zamjenjena disilenskom vezom. Dobivene strukture pokazuju izrazitu neplanarnost centralne veze Si=Si [1]. Detaljno će se diskutirati utjecaj disilenske veze na molekulsku i elektronsku strukturu spojeva **1** i **2**.



[1] Borden, W. T. *Chem. Rev.* **89** (1989) 1095.



# D

## Posteri Posters





**IZUČAVANJE PROTEIN–PROTEIN INTERAKCIJA  
KORISTEĆI *COMBINE*-ANALIZU****INVESTIGATION OF PROTEIN–PROTEIN  
INTERACTIONS USING *COMBINE* ANALYSIS****Branimir Bertoša, Sanja Tomić**

Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, Zagreb, Hrvatska

Post D1

Proteini iz skupine Ras sudjeluju u staničnoj signalizaciji i utječu na profileraciju i diferencijaciju stanica. Djeluju kao signalne sklopke koje mogu postojati u dva oblika, aktivnom u kojem vežu GTP, te inaktivnom s vezanim GDP. U aktivnom obliku Ras-proteini ulaze u interakciju s proteinima koji predstavljaju njihove efektore i na taj način prenose signal. Hidrolizom nukleotida dolazi do konformacijske promjene i raspada kompleksa. Činjenica da je kod 30% ljudskih tumora nađen aktivirani oblik Ras-gena u stanici ukazuje na njihovu ulogu u nastanku tumora. Iako je domena preko koje se ostvaruje interakcija s efektorima sačuvana unutar skupine Ras-proteina, velike su razlike u stabilnosti kompleksa različitih Ras-proteina s različitim efektorima. Koristeći termodinamička mjerenja stabilnosti kompleksa mutanata Ras-proteina i mutanata proteina efektoru [1] nađena je korelacija između 3D strukture i aktivnosti i napravljen je 3D QSAR (Quantitative Structure – Activity Relationship) model kojim je moguće predvidjeti jačinu vezanja novih mutanata. Izgradnja modela temelji se na COMBINE (Comparative Binding Energy) analizi [2] u kojoj se slobodna energija interakcije prikazuje kao uravnotežena suma elektrostatskih i van der Waalsovih interakcija između rezidua:

$$\Delta G = \sum_i w_i^{vdw} u_i^{vdw} + \sum_i w_i^{ele} u_i^{ele} + C$$

Najvažnija odlika COMBINE-modela jest mogućnost predviđanja novih mutacija koje bi znatno utjecale na stabilnost kompleksa Ras-proteina s efektorom, te time i na njihovu sposobnost prijenosa signala u stanici. Glavnu ulogu u stvaranju kompleksa imaju elektrostatski nabijene aminokiseline smještene u blizini dodirne površine Ras-proteina i efektoru.

[1] C. Kiel, L. Serrano, C. Herrmann, *J. Mol. Biol.* **340** (2004) 1039-1058.

[2] S. Tomić, L. Nilsson, R. Wade, *J. Med. Chem.* **43** (2000) 1780-1792.

**PROCJENA STABILNOSTI BAKROVIH(II) KELATA  
S 1-ALIKILAMINO-2-AMINOETANIMA METODOM  
PREKLAPANJA KUGLI****ESTIMATION OF STABILITY  
OF COPPER(II) CHELATES WITH  
1-ALKYLAMINO-2-AMINOETHANES BY THE  
OVERLAPPING SPHERES METHOD**

Post D2

**Nenad Raos**

Institute for Medical Research and Occupational Health, Ksaverska 2, Zagreb, Hrvatska

The stability constants for *mono*-complexes of 1,2-diaminoethane (ethylenediamine) and its five *N*-alkylated derivatives (methyl-, ethyl-, propyl-, *isopropyl*-, and butyl-) were extracted from literature [1] and were correlated on overlapping volumes of central sphere and the van der Waals volumes of neighbouring atoms [2-4]. The central sphere was situated at central (Cu), bite (N1, N2) or «dummy» atoms (X1, X2), apically placed at distance 250 pm from the central atom. The radius of the central sphere was fixed at 300 and 400 pm. The full conformational analysis of all chelates was performed by using molecular-mechanics method. The conformer with the lowest overlapping spheres (OS) volume was selected for every complex.

Linear regression of stability constants ( $\log \beta_1$ ) on the OS volumes yielded regression coefficients  $r = 0.855 - 0.943$  and residuals in the range  $0.01 - 0.45 \log \beta_1$  units (the OS volume for the two apically placed atoms was calculated as the mean of X1 and X2 OS volumes). Better results were obtained by averaging the stability constants calculated from the all 8 regressions. The residuals were obtained in the range  $0.02 - 0.27$  with the mean value  $0.16 \log \beta_1$  units.

Binomial regression on the OS volumes for the central sphere centered at N1 and N2 atoms and the geometrical mean of the OS volumes for the two atoms (altogether four regressions) gave correlation coefficients  $R = 0.988 - 0.996$  and residuals in the range  $0.01 - 0.22 \log \beta_1$  units. Substantially better results were yielded by averaging the values calculated from all the four regression functions. In that way  $\log \beta_1$  was reproduced in the range  $0.01 - 0.1$  (mean =  $0.04$ )  $\log \beta_1$  units.

[1] F. Basolo, R. K. Murmann, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 5243-5246.

[2] N. Raos, *Croat. Chem. Acta* **70** (1997) 913-924.

[3] N. Raos, *J. Comput. Chem.* **21** (2000) 1353-1360.

[4] N. Raos, L. Žuža-Mak, *Croat. Chem. Acta* **77** (2004) 53-60.

**KVANTNO-KEMIJSKI STUDIJI OSNOVNIH I  
POBUĐENIH STANJA FORMALDEHIDA, FORMAMIDA  
I NJIHOVIH KOMPLEKSA S  $\text{Li}^+$  I  $\text{Na}^+$**   
**QUANTUM CHEMICAL STUDY OF THE GROUND AND  
EXCITED STATES OF FORMALDEHYDE,  
FORMAMIDE AND THEIR  $\text{Li}^+$  AND  $\text{Na}^+$  COMPLEXES**

**Mario Vazdar<sup>1</sup>, Ivana Antol<sup>1</sup>, Adelia Aquino<sup>2</sup>,  
Hans Lischka<sup>2</sup>, Mirjana Eckert-Maksić<sup>1</sup>**

Post D3

<sup>1</sup>Division of Organic Chemistry and Biochemistry, Rudjer Bošković Institute, POB 180,  
Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Institute for Theoretical Chemistry and Structural Biology, University of Vienna,  
Währingerstrasse 17, Vienna, Austria

In a recent study, we reported the results of MR-CISD and MR-CISD+Q investigation of the impact of protonation on the electronic structure of formaldehyde [1] and formamide [2] in their ground and the lowest vertically excited states. The calculated vertical excitation energies were found to be in a very good agreement with available experimental data and with the results of best calculations reported so far.

The present study extends this investigations to the  $\text{Li}^+$  and  $\text{Na}^+$  complexes of formaldehyde and formamide. In addition to the MR-CISD and MR-CISD+Q methods, results of less accurate, but economically more acceptable methods TDDFT [3] and CC2 [4] were employed for this purpose.

It is shown that for the vertical excitation energies, TDDFT provides closer agreement with the results of MR-CISD calculations than the CC2 method, while the opposite is true for the adiabatic excitation energies.

[1] I. Antol, M. Eckert-Maksić, T. Müller, M. Dallos, H. Lischka, *Chem. Phys. Lett.* **374** (2003) 587-593.

[2] I. Antol, M. Eckert-Maksić, H. Lischka, *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) 10317-10325.

[3] R. Bauernschmitt, R. Alrichs, *Chem. Phys. Lett.* **256** (1996) 454-464.

[4] C. Hättig, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 5154-5161.

**KVANTNO-MEHANIČKI MODEL ZA PREDVIĐANJE  
ENTALPIJA NASTAJANJA ORGANSKIH KATIONA  
I ANIONA**

**QUANTUM-MECHANICAL MODEL FOR PREDICTION  
HEATS OF FORMATION OF ORGANIC CATIONS  
AND ANIONS**

Post D4

**Halid Makić<sup>1</sup>, Damir Kovaček<sup>2</sup>, Božo Banjanin<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Univerzitet u Bihaću, Biotehnički fakultet Bihać, Kulina bana 2,  
Bihać, Bosna i Hercegovina

<sup>2</sup>Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6,  
Zagreb, Hrvatska

<sup>3</sup>Univerzitet u Tuzli, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitetska bb,  
Tuzla, Bosna i Hercegovina

Razvoj sve boljih i bržih računala te specifičnih programa omogućio je novi pristup znanstvenim istraživanjima – simulaciju. Uz teoriju i pokus, simulacija postaje jedna od najvažnijih metoda istraživanja, pogotovo na područjima gdje je vrlo teško ili nemoguće ostvariti potrebne (ekstremne) uvjete pokusa. Pored tradicionalnih kalorimetrijskih metoda, ove metode omogućavaju predviđanje vrijednosti entalpija nastajanja.

U ovom radu razvijen je model za izračunavanje entalpija nastajanja kationa i aniona primjenom kvantno-mehaničkih metoda na osnovu ukupnih energija izračunatih *ab initio* i semiempirijskim pristupima.

Modelni sistem je razvijen i testiran na skupu od 21 aniona i 43 kationa s C, H, O i N atomima.

Entalpije nastajanja dobivene su metodom najmanjih kvadrata za prethodno izračunate vrijednosti ukupnih energija. U proračunu ukupnih energija korišten je semiempirijski AM1 postupak, te *ab initio* HF i DFT B3LYP postupak na 6-31G\* osnovnom skupu.

- [1] P. Duchowicz, E. A. Castro, *J. Korean Chem. Soc.* **44** (2000) 501-506.
- [2] M. P. Repasky, J. Chabdrasekhar, W. L. Jorgensen, *J. Comput. Chem.* **16** (2002)
- [3] C. Chen, J. C. Wu, *Comput. Chem.* **25** (2001) 117-124.
- [4] S. Kondo, A. Takahashi, K. Tokuhashi, *J. Hazard. Mater.* **A94** (2002) 37-45.
- [5] E. A. Castro, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **110** (1994) 93.
- [6] E. A. Castro, *Rev. COPAQUI* **19** (1999) 32.

**PORIJEKLO AROMATIČNOSTI:  
ULOGA SIGMA-ELEKTRONA U BENZENU**  
**THE ORIGIN OF AROMATICITY:  
ROLE OF THE SIGMA FRAMEWORK IN BENZENE**

**Danijela Barić<sup>1</sup>, Borislav Kovačević<sup>1</sup>, Zvonimir B. Maksić<sup>1</sup>,  
Thomas Müller<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Quantum Organic Chemistry Group, Ruđer Bošković Institute, P.O.B. 180,  
Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Central Institute of Applied Mathematics, Research Centre Jülich, 52425 Jülich, Germany

Post D5

The physical nature of aromaticity is addressed at a high *ab initio* level. It is conclusively shown that the aromatic stabilization of benzene estimated relative to its linear polyene counterparts is very well reproduced at the Hartree-Fock (HF) level. A careful scrutiny of the HF energies by virial theorem shows further that the kinetic energies of the sigma and pi electrons are strictly additive in the gauge linear zig-zag polyenes. A detailed physical analysis of the sigma- and pi-electron contributions to aromaticity requires explicit introduction of the potential energy terms  $V_{ne}$ ,  $V_{ee}$  and  $V_{nn}$ , which signify Coulomb interactions between the electrons and nuclei. The  $V_{ee}$  term involves repulsive interaction  $V_{ee}$  between sigma and pi electrons, which cannot be unequivocally resolved into sigma and pi contributions. The same holds for the  $V_{nn}$  energy, which implicitly depends on the electron density distribution via Born-Oppenheimer potential surface. Several possibilities for partitioning  $V_{ee}^{\sigma\pi}$  and  $V_{nn}$  terms into sigma and pi components are examined. It is argued that the stockholder principle is the most realistic, which strongly indicates that energy of aromatic stabilization is a result of favorable sigma-framework interactions. In contrast, the pi-electron framework prefers the open-chain linear polyenes.

**MOŽE LI SE KVANTNI SUSTAV KOJI INTERAŽIRA S  
OKOLINOM OPISATI NA EGZAKTAN NAČIN?****CAN THE QUANTUM SYSTEM THAT INTERACTS  
WITH SURROUNDING MEDIA BE DESCRIBED  
IN AN EXACT WAY?****Tomislav P. Živković**

Ruđer Bošković Institute, P. O. B. 180, Zagreb, Croatia

Post D6

Small isolated quantum systems  $S^a$  (such as atoms and small molecules) can be relatively well described with the standard Schrödinger equation or, if required, with the appropriate relativistic and other generalizations of this equation. However, isolated systems are relatively rare, and much more interesting is exact quantum description of a small quantum system that interacts with the surrounding media (other atoms, molecules, molecular fragments, electromagnetic fields, crystals, solute, etc.). Of special interest is the case when this surrounding media represents an infinite quantum system  $S^b$ . In most cases system  $S^b$  has some special regularity such as translational invariance. Utilizing this regularity one can obtain a relatively correct quantum description of this system. Exact quantum description of a small quantum system that interacts with the surrounding media hence formally reduces to the exact quantum description of the combined system  $S=S^a \oplus S^b$  where the solution to the infinite quantum system  $S^b$  is known. A typical example of such combined system is an isolated molecule (system  $S^a$ ) in the interaction with the electromagnetic field (system  $S^b$ ). Quantum description of this system is the main subject of spectroscopy. Another example is the interaction of an isolated molecule (system  $S^a$ ) situated on the surface of some solid (system  $S^b$ ) with this solid. Description of this system is the main subject of the surface state physics. Yet another example is the interaction of an isolated molecule in a solution with the solute. There are presently two main methods how those and similar combined systems are treated. If the interaction of a small quantum system with the surrounding media is relatively weak, one can apply the perturbation expansion method. However, this method fails if the interaction is sufficiently strong, since in this case perturbation expansion may diverge. In addition, if highly reliable results are needed, perturbation expansion may converge unacceptably slow in order to obtain required accuracy. Another method is to use some semiclassical model. However, such an approach is only approximate and it can never completely replace exact quantum treatment. There is hence practical and theoretical need for a development of a new and efficient mathematical method which could in an exact and nonperturbative way describe quantum system  $S^a$  that interacts with the surrounding media. Description and preliminary results of such a method will be presented. In this method combined quantum system  $S=S^a \oplus S^b$  is exactly described by a (nonlinear) equation that has dimension of a (small) system  $S^a$  (however large the system  $S^b$  may be). Therefore, mathematical complexity of the problem (finding all properties of the system  $S^a$  subject to the interaction with the infinite system  $S^b$ ) is essentially the same as mathematical complexity required to solve isolated system  $S^a$  alone. This method applies to the time-independent as well as to the time-dependent formulation of a problem.

**ALGEBARSKÉ KEKULÉOVE STRUKTURE I REDOVI  
VEZA U BENZENOIDIMA**  
**ALGEBRAIC KEKULÉ STRUCTURES AND BOND  
ORDERS IN BENZENOIDS**

**Ivana Anđelić<sup>1</sup>, Damir Vukičević<sup>2</sup>, Ante Graovac<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Institut R. Bošković, Bijenička c. 54, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Fakultet prirodoslovno-matematičkih znanosti odgojnih područja,  
Nikole Tesle 12, Split, Hrvatska

Post D7

Nedavno je predloženo novo tumačenje Kekuléovih struktura (KS) u benzenoidnim sustavima. Definirana je nova veličina, algebarska Kekuléova struktura (AKS), koja broji koliko  $\pi$ -elektrona za zadanu KS pripada pojedinim prstenovima [1]. Na ovaj način je po prvi put ponuđena mogućnost brojčanog karakteriziranja prstenova u benzenoidima.

Poznavanje AKS za sve Kekuléove strukture omogućava definiciju novog, AKS reda veze [2]. Ovaj je uspoređen s tradicionalnim, Paulingovim redom veze, te s duljinama veza u nizu benzenoidnih sustava. Preliminarni rezultati pokazuju da su oba reda veza približno iste kvalitete.

[1] I. Gutman, D. Vukičević, A. Graovac, M. Randić, *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* **44** (2004) 296-299.

[2] J. Sedlar, I. Anđelić, D. Vukičević, A. Graovac, *u pripremi*.





E

ANALITIČKA KEMIJA  
ANALYTICAL CHEMISTRY



# E

## Usmena priopćenja Oral Presentations



**KARAKTERIZACIJA GLIKOPROTEINA  
I N-GLIKANA TEKUĆINSKOM KROMATOGRAFIJOM  
I SPEKTROMETRIJOM MASA****CHARACTERISATION OF GLYCOPROTEINS  
AND N-GLYCANS BY LIQUID CHROMATOGRAPHY  
AND MASS SPECTROMETRY****Mario Cindrić, Ana Škrlin, Tina Čepo**

Pliva Research and Development Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

Usm E1

Glycoproteins are complexes in which carbohydrates are attached covalently to asparagine (*N*-glycans) or serine/threonine (*O*-glycans) residues of protein. Mammalian proteins are very often glycosylated. Glycoprotein structural analysis can be divided in two parts: structural characterisation of protein amino acid sequence and profiling of carbohydrates attached to asparagine or serine/threonine residues (*N*-glycans or *O*-glycans) of the protein. Different approach in characterisation of glycoproteins is direct analysis by mass spectrometry including analysis of amino acid sequence and attached carbohydrates at the same time. This approach is based on dual digestion, firstly by protease that will cleave amino acid sequence at specific sites followed by glycosidase that will cleave *N*-glycans from peptides produced by first digestion. After dual digestion peptide fragments with released *N*-glycans, glycoproteins (*O*-glycans) and all other peptides produced after protease digestion finally can be separated by reversed phase chromatography and analysed by UV-VIS spectroscopy and mass spectrometry [1].

Collateral benefit of protein deglycosylation is removing of all interferences that might obstruct analysis of some peptides. Only after deglycosylation it was possible to estimate disulphide bridges position, as well as, to confirm correct protein amino acid sequence with coverage higher than 95 %.

Analysis of *N*-glycans was made by MALDI-TOF mass spectrometer in both linear and reflectron modes after purification of carbohydrates on carbon column. Sugars were analysed in negative ion mode using 2,4,6-trihydroxyacetophenone as matrix [2, 3].

- [1] S. A. Carr, M. J. Huddleston, M. F. Bean, *Protein Sci.* **2** (1993) 183-196.
- [2] N. H. Packer, M. A. Lawson, D. R. Jardine, J. W. Redmond, *Glycoconj. J.* **15** (1998) 737-747.
- [3] D. Sagi, J. P. Katalinic, H. S. Conradt, M. Nimtz, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **13** (2002) 1138-1148.

**LC-NMR- I LC-MS-METODE U KARAKTERIZACIJI  
NEPOZNATOG ONEČIŠĆENJA 5-AMINOSALICILNE  
KISELINE**

**LC-NMR AND LC-MS METHODS FOR  
CHARACTERIZATION OF UNKNOWN IMPURITY  
IN 5-AMINOSALICYLIC ACID**

**Predrag Novak, Predrag Tepeš, Ines Fistrić, Igor Bratoš,  
Vesna Gabelica**

Pliva-Research Institute Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

Usm E2

One of the primary goals of analytical chemists in modern pharmaceutical industry is identification and structural characterization of impurities in final drug substances. The FDA and other regulatory agencies require identification of all impurities present above 0.1% level. Therefore, efficient, sensitive and reliable tools are needed to enable a comprehensive structural characterization of drug impurities in the shortest time possible. Interfacing liquid chromatography with NMR spectroscopy and/or mass spectrometry provides a sophisticated and powerful approach to solve problems involving purity issues, natural product or metabolism in drug discovery and development.

We demonstrate here the usefulness of LC-MS and LC-NMR methodologies for the analysis of the impurity in anti-colitis drug 5-aminosalicylic acid. Directly coupled LC-MS and LC-NMR techniques were applied to identify and structurally characterize the impurity **N1**. A comparative analysis of the stop-flow LC-NMR ( $^1\text{H}$  and COSY) and LC-MS data provided evidence that the impurity is structurally related to 5-aminosalicylic acid, with one additional aromatic moiety present in the molecule. Complementary information obtained from the two methods led to the structural elucidation of **N1**. Subsequently, the impurity was isolated and its structure was confirmed by synthesis, spectroscopy and X-ray analysis [1].

[1] J. D. Koružnjak *et. al.*, Fifteenth International Conference on Organic Synthesis, Nagoya, Japan, 2004.

**PRAĆENJE KVALITETE OTPADNIH VODA  
INDUSTRIJE GNOJIVA UPOTREBOM IONSKE  
KROMATOGRFIJE**

**MONITORING OF FERTILIZER INDUSTRY  
WASTEWATER QUALITY BY USING ION  
CHROMATOGRAPHY**

**Štefica Cerjan-Stefanović<sup>1</sup>, Tomislav Bolanča<sup>1</sup>, Melita Regelja<sup>1</sup>,  
Stjepan Leaković<sup>2</sup>, Ankica Krmelić<sup>2</sup>, Branka Zrinščak<sup>2</sup>, Šime Ukić<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,  
University of Zagreb, Marulićev trg 20, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Petrokemija d. d., Aleja Vukovar 4, Kutina, Croatia

Usm E3

Inorganic cations and anions are commonly monitored for environmental protection purposes in wastewater. The presence of nitrate in foods is mainly due to plants, taking nitrogen from the soil in its ionic form. The use of nitrogen containing fertilizers increases the nitrate concentration in the soil and therefore, the nitrate content in plants grown therein is above the normal level. That is why it is essential to develop analytical methods that allow the simultaneous determination of these compounds in fertilizer industry wastewater.

The aim of this work is development of ion chromatographic method for monitoring of sodium, ammonium, potassium, magnesium, calcium, fluoride, chloride, nitrite, sulphate, nitrate and phosphate in fertilizer industry wastewater. Real samples were fertilizer industry wastewater TMG 1 and TMG 2 from Petrokemija d.d., Croatia, fertilizer factory:

- TMG 1: fertilizer industry wastewater from following processes: production of NPK fertilizer 1, KAN fertilizer 1, nitric acid 1 and process water preparation 1.
- TMG 2: fertilizer industry wastewater from following processes: production of NPK fertilizer 2, KAN fertilizer 2, nitric acid 2, sulphuric acid, phosphoric acid, ammonia, urea and process water preparation 2.

Developed ion chromatographic method is compared to widely used methods for monitoring of fertilizer industry wastewater, namely: flame spectrometry, colorimetry, titrimetry, ion selective electrode determination, spectrophotometry, turbidimetry. By performing validation procedure and number of statistical tests it is shown that developed ion chromatographic method has superior performance characteristics.

## KIRALNO PREPOZNAVANJE $\beta$ -AMINOALKOHOLA POLISAHARIDNIM KIRALNIM NEPOKRETNIM FAZAMA

### CHIRAL RECOGNITION OF $\beta$ -AMINOALCOHOLS BY POLYSACCHARIDE CHIRAL STATIONARY PHASES

**Anita Šporec<sup>1</sup>, Ivica Cepanec<sup>1</sup>, Vinka Drušković<sup>1</sup>,  
Anamarija Bartolinčić<sup>1</sup>, Vladimir Vinković<sup>2</sup>**

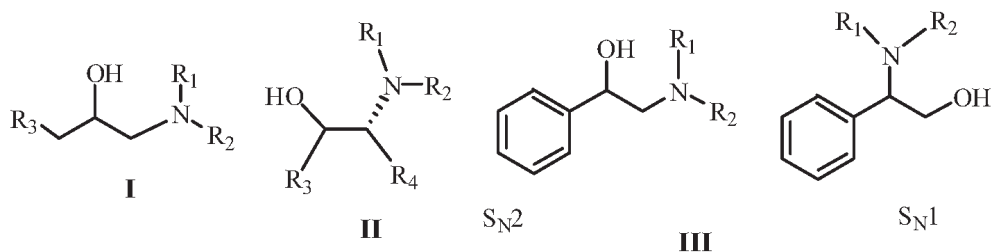
<sup>1</sup> Belupo lijekovi i kozmetika, Radnička cesta 224, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup> Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Usm E4

U suvremenoj medicinskoj organskoj sintezi sve se više nastoji pripremiti samo enantiomer s dobrim terapijskim djelovanjem kako bi se proizveo lijek s točnim farmakokinetičkim i farmakodinamičkim svojstvima. Stoga je nastala potreba za razvojem brzih i osjetljivih enantioselektivnih analitičkih metoda za kontrolu enantiomerne čistoće intermedijarnih i konačnih spojeva, te njihovih metabolita.

Spojevi koji su po sastavu  $\beta$ -aminoalkoholi često imaju biološki aktivno djelovanje i koriste se kao lijekovi za razne bolesti. Ovaj rad bavi se s tri klase kiralnih  $\beta$ -aminoalkohola općih struktura **I**, **II** i **III**.



Modelni racemični  $\beta$ -aminoalkoholi pripremljeni su katalitičkom asimetričnom amonolizom niza racemičnih epoksida (spojevi tipa **I** i **II**) i derivata stirenoksida (spojevi tipa **III**) s različitim aminima, prema metodi razvijenoj u našem laboratoriju. U slučaju katalitičke amonolize derivata stirenoksida nastaje smjesa regioizomernih  $\beta$ -aminoalkohola koja sadrži različite omjere  $S_N2$  i  $S_N1$  produkata (**III**).

Variranjem kromatografskih uvjeta na četiri najviše korištene kolone s polisaharidnim kiralnim nepokretnim fazama (Chiralpak AD, Chiralpak AS, Chiralcel OJ, Chiralcel OD) određeno je koji selektor pokazuje najbolje kiralno prepoznavanje za većinu ispitivanih spojeva iz tri klase  $\beta$ -aminoalkohola. Na temelju mnogobrojnih podataka dobivenih ovim radom biti će ponuđen mehanizam kiralnog prepoznavanja.



E

Posteri  
Posters



**UKUPNI SADRŽAJ FENOLA I ANTIOKSIDACIJSKA  
AKTIVNOST SORTNIH HRVATSKIH VINA IZ TRI  
BERBE**

**PHENOLIC CONTENT AND ANTIOXIDANT ACTIVITY  
OF THREE VINTAGES OF MONOVARIETAL  
CROATIAN WINES**

**Jasenka Piljac<sup>1</sup>, Sanja Martinez<sup>2</sup>, Lidija Valek<sup>2</sup>,  
Tamara Stipčević<sup>3</sup>, Karin Kovačević-Ganić<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Dept. of Mol. Biology, Ruđer Bošković Institute, Bijenička c. 54,  
PO Box 180, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Dept. of Electrochemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,  
University of Zagreb, Savska c. 16/I, PO Box 177, Zagreb, Croatia

<sup>3</sup>Dept. of Molecular Med., RB Institute, Bijenička c. 54, PO Box 180, Zagreb, Croatia

<sup>4</sup>Dept. of Food Technology, Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of  
Zagreb, Pierottijeva 6, Zagreb, Croatia

Post E1

The concentrations of phenolic antioxidants and antioxidant activities were determined for three different vintages of red varietal *Plavac mali* wines (Grgić), white varietal *Pošip* wines (Grgić) and white varietal *Žlahtina* wines (Gršković). The mentioned three grape varieties are high quality cultivars (*Vitis vinifera* L.), and are well-exploited in vineyards along the Croatian coast.

Two different tests, the spectrophotometric Folin-Ciocalteu test and redox derivative potentiometric titration with electrogenerated chlorine, were used to quantify phenolic antioxidants and express them in gallic acid equivalents. The trend of wines obtained by the two methods, ranked according to the increasing phenolic content, was comparable. Among all the tested wines, Grgić *Plavac mali* 2003 vintage showed the highest phenol content of ~5 g/L. As expected, due to lack of anthocyanins and other pigments present in red wines, all six white wines showed approximately 10x smaller phenolic levels in comparison to the red wines, averaging between 190-380 mg/L. This study demonstrates the utilization of quick and reliable analytical techniques, spectrophotometry and derivative potentiometric titration, in quantification of wine phenolics.

The change in free radical scavenging ability of the same set of wines was evaluated according to the Brand-Williams assay. The results showed, on the average, 8x greater free radical scavenging ability of red wines. The oldest 2001 vintage of Grgić *Plavac mali* exhibited the highest antioxidant activity. Also, a slight decrease was observed in the free radical scavenging ability of older white wines, while the antioxidant activities of red wines slightly increased with time, due to formation of potent condensed tannins.

**MULTIELEMENTNO ODREĐIVANJE METALA U  
POVRŠINSKIM VODAMA METODOM HR ICPMS  
(MASENA SPEKTROMETRIJA VISOKE REZOLUCIJE  
S INDUKTIVNO SPREGNUTOM PLAZMOM)**

**MULTIELEMENTAL DETERMINATION OF METALS  
IN SURFACE WATERS BY HR ICPMS (HIGH  
RESOLUTION INDUCTIVELY COUPLED PLASMA  
MASS SPECTROMETRY)**

Post E2

**Vibor Roje, Jelena Dautović, Nevenka Mikac, Goran Kniewald**

Centre for Marine and Environmental Research, Rudjer Bošković Institute,  
Bijenička c. 54, Zagreb, Croatia

Metals in natural waters exist in very low concentrations, so, for its determination very sensitive techniques have to be used. Moreover, the techniques which provide multielemental analysis are favourable ones. The inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) is one of the newest techniques which fulfil such criteria.

In this communication, development of the method for determination of *ca.* 30 metals in the surface waters by means of the HR ICPMS (high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry) will be presented and discussed. Sampling, treatment and conservation of water samples, during which an extreme care should be taken to avoid contamination of the samples, will be described. The best choice of the instrumental and analytical parameters (*e.g.* the use of the various internal standards, choosing of appropriate resolution for particular metal determination *etc.*) will be discussed for number of metals and different types of water samples (riverine, estuarine, seawater).

The measurements quality control is performed by the analyses of the standardized referent materials and by the participation in the international intercalibrations, which results will be also presented. Concentrations of number of dissolved metals in the water samples from the Croatian rivers and lakes (Sava, Krka, Kupa, Plitvice *etc.*) will be shown.

## NMR-STUDIJE MEHANIZMA KIRALNOG PREPOZNAVANJA

### NMR STUDIES ON THE MECHANISM OF CHIRAL RECOGNITION

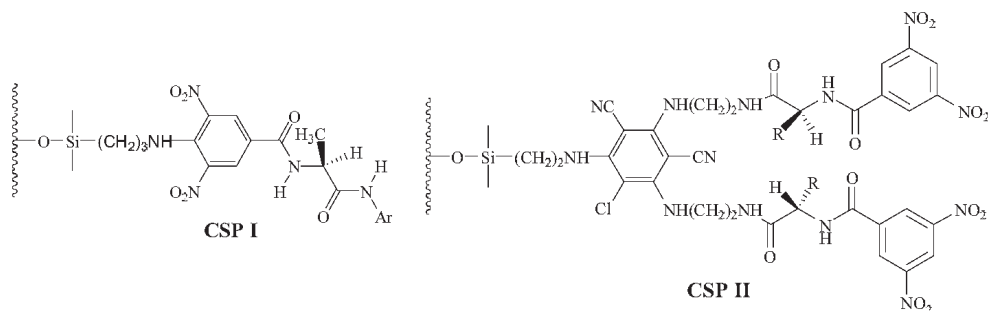
**Marijana Vinković<sup>1</sup>, Ivana Gazić<sup>2</sup>, Goran Landek<sup>2</sup>, Vladimir Vinković<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>NMR center, Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, Zagreb, Hrvatska

Post E3

Enantioseparations by liquid chromatography (LC) have considerably advanced during the past decade not only for determining enantiomeric purity but also for preparative isolation of the pure enantiomers. The preparation of a chiral stationary phase (CSP) capable of effective chiral recognition is the key-step in this separation technique. In the development of new chiral sorbents for LC a comparison of the selectivity displayed by the selector in free solution and immobilized on silica, respectively, is very important. There are not so many options to study chiral interactions free from the support, thus among the various spectroscopic techniques NMR can be the most useful tool in the search for chiral recognition properties of the selector. In both chiral chromatography and chiral NMR the formation of diastereomeric complexes is essential for the observed enantiodiscrimination. An obvious advantage of studying chiral selectors in the solution is that there are no interfering contributions of non-selective interactions from the support. Hence by NMR it is possible to obtain the “true” separation factor and better insight into the mechanistic understanding of chiral recognition between a chiral selector and an analyte.



Recently, the CSPs of general structure **I** based on L-alanine and 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid were reported by our group and used for the liquid chromatography resolution of several racemic dihydropyrimidonic compounds (DHPM), known as biologically active substances. All analyzed DHPM compounds were resolved with reasonable separation factors. Another CSPs, based on amino acid and 1,3-dicyanotetrachlorobenzene (**CSP II**), exhibit the good separations of binaphthol enantiomers. Herein, we report on NMR studies of the soluble chiral selectors that imitate the structures of **CSP I** and **CSP II** against the DHPM compounds or binaphthol, respectively.

**“OBRNUTO” SKENIRANJE KAO IZVOR  
INFORMACIJA U PRAVOKUTNOVALNOJ  
VOLTAMETRIJI**

**REVERSE SCANS AS A SOURCE OF INFORMATION  
IN SQUARE WAVE VOLTAMMETRY**

**Marina Zelić**

Zavod za istraživanje mora i okoliša, Institut Ruđer Bošković,  
Bijenička 54, Zagreb, Hrvatska

Post E4

Zbog načina uzorkovanja struje, tj. dobivanja rezultirajućeg signala u pravokutnovalnoj voltametrij (SWV), reakcije tipa  $\text{Ox}^{z+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Red}^{(z-n)+}$  mogu se pratiti snimanjem elektrodnog odziva kao funkcije potencijala idući od pozitivnih vrijednosti prema negativnim, ali i obrnuto. Ova druga mogućnost se, međutim, vrlo rijetko koristi bez obzira na njenu potencijalnu vrijednost pri izučavanju procesa sa sporim prijelazom elektrona i/ili dodatnim komplikacijama. Karakteristike voltamograma dobivenih ovakvim (“obrnutim”) skeniranjem tj. idući (u otopini reducibilne tvari) od negativnih potencijala prema pozitivnim, posljednjih su godina, više teoretski nego eksperimentalno, obradili Fatouros i Krulic [1-3]. Prema njihovim rezultatima snimanjem odziva na oba načina (tj. iz oba smjera), na relativno jednostavan način mogu se odrediti kinetički parametri ( $\alpha$ ,  $k_s^\circ$  i  $E^\circ$ ) ispitivanog procesa.

Za provjeru navedenih tvrdnji i (eventualno) dobivanje novih informacija o elektrodnoj reakciji  $\text{Eu}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  redukcija otopljenog europija(+3) praćena je, koristeći spomenuti pristup, pri različitim koncentracijama elektrolita (inertnih, površinski aktivnih i kompleksirajućih). Model je izabran zato jer reverzibilnost procesa, a time i karakteristike dobivenog signala (struja, potencijal i poluširina) jako ovise o tome koliko se i kakve soli nalazi u ispitivanoj otopini [4].

[1] N. Fatouros, D. Krulic, *J. Electroanal. Chem.* **520** (2002) 1-5.

[2] N. Fatouros, D. Krulic, *J. Electroanal. Chem.* **549** (2003) 81-90.

[3] N. Fatouros, D. Krulic, Larabi, *J. Electroanal. Chem.* **568** (2004) 55-64.

[4] M. Zelić, *Croat. Chem. Acta* **76** (2003) 241-248 i citirane reference.

## INSPEKCIJA BRODSKIH KONTEJNERA POMOĆU BRZIH NEUTRONA\*

### FAST NEUTRON INSPECTION OF SHIPPING CONTAINER\*

**Vladivoj Valković, Davorin Sudac, Sasha Blagus,  
Jasmina Obhodaš, Dario Matika**

Ruđer Bošković Institute, P. O. Box 180, Zagreb, Croatia

Post E5

Recently a great deal of efforts has been put into the development of the concept of »The Smart Border«: border management system that keeps pace with an expanding trade while protecting from the threats of terrorist attack. The shipping container control system will be an essential building block of the smart border concept. Modern personnel, parcel, vehicle and cargo inspection systems perform fast scanning of containers (few minutes to less than 1 minute) by the use of hard X-rays (300 keV or more) or gamma-rays from radioactive sources providing a high resolution radiograph of the load. Unfortunately, this information is “non-specific”; it gives no information on the elemental composition of objects. The proposed novel technique for explosive and fissile material detection makes use of the peculiar capability of producing a tagged neutron beam to confine the inspection to a pre-determined volume element. A straightforward application is coupling the inspection by tagged neutron beam to a commercial imaging device providing coordinates to the neutron based device for the final “confirmatory” inspection. Tests reported here are performed in two different geometries corresponding to two different ways of realization of the proposed neutron sensor. In geometry #1 the array of gamma detectors is placed on the opposite side of the container with respect to the position of 14 MeV neutron generator. In geometry #2 the array of gamma detectors is placed perpendicularly to the neutron beam axis. The  $\alpha$ - $\gamma$  coincidence spectra were measured with the selection of  $\alpha$ - $\gamma$  coincidences performed by the 100 ns TAC range. The information on the position of the interrogated object was contained in the TAC spectrum, while object’s composition gave rise to characteristic gamma ray spectrum.

Summary of experimental results

Geometry	#1	#2	#2	#2
Position	-	(a)	(b)	(c)
Neutron source distance	212 cm	37 cm	65 cm	150 cm
Neutron flux	$2.4 \times 10^7$ n/s	$1.17 \times 10^7$ n/s	$1.63 \times 10^7$ n/s	$1.32 \times 10^7$ n/s
Exposure	11.253 s	8.530 s	6.127 s	7.573 s
Number of tagged neutrons	$8.3 \times 10^8$	$2.5 \times 10^8$	$2.5 \times 10^8$	$2.5 \times 10^8$
$\gamma$ -detector object distance	87 cm	42 cm	31 cm	90 cm
$N_\gamma$ in object gamma peaks	3.899	38.681	48.914	4.372
$N_{TAC, \min} \leq 3vN_B$	224	346	606	275
$T$ for $N_{TAC, \min}$ for $10^8$ n/s	155 s	9 s	13 s	63 s

\* Supported by NATO SfP- 980526 grant

**ANALIZA PREDMETA KOJI NAVODNO SADRŽI  
»CRVENU ŽIVU«**  
**ANALYSIS OF AN OBJECT ASSUMED TO CONTAIN  
»RED MERCURY«**

**Davorin Sudac, Sasha Blagus, Vladivoj Valković**

Ruđer Bošković Institute, P. O. Box 180, Zagreb, Croatia

Post E6

Reports of the trafficking of “Red Mercury” (claimed to have the composition  $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ) have been circulating for many years. “Red Mercury” was touted as a mediator in nuclear weapons design, particularly as an essential ingredient in pure-fusion weapons, a view expressed most recently in *International Defense Review* (6/94) by Dr. F. Barnaby, a former Director of the Stockholm International Peace Research Institute. What is known about “Red Mercury” is that it was the Russian code name for the production of  $\text{Li}_6\text{D}$  – a legitimate component of thermonuclear weapons, but not some mystical or magical ingredient for other purposes. In recent years “Red Mercury” has been widely discredited, and the “market” for it appears to be diminishing.

In this report the object of analysis was a metal cylinder with rounded ends having following physical characteristics: height – 54.3 mm; base diameter – 19.8 mm; weight – 0.1106 kg; average density of the object –  $6615 \text{ kg/m}^3$ , assumed to contain “Red Mercury”. The cylinder when shaken acted as it was filled with a liquid substance of high density.

Since the unknown suspicious sample was encapsulated within the metallic cylinder we have used two analytical methods to obtain information about the nature of the investigated object: activation analysis with 14.1 MeV neutron and XRF analysis. In such a way one could obtain information about the content of the ampoule and its composition without opening the container itself.

Activation analysis with 14.1 MeV neutrons has shown that the container and its content are characterized by following chemical elements: Hg, Fe, Cr and Ni. By using XRF analysis it was shown that elements Fe, Cr and Ni are constituents of the capsule. Therefore it was concluded that the these three elements are present in the capsule only while the content of unknown sample inside is Hg. Antimony as a hypothetical component of red mercury (assumed composition of red mercury:  $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ) has not been detected.

On the basis of analyses performed it could be stated with certainty that the unknown suspicious material in the ampoule contains mercury. With the method used it is not possible to identify if Hg is present in its elemental form or as a compound with the chemical element which could not be seen by activation with 14 MeV neutrons. This possibility can not be ruled out; therefore a destructive method is suggested in order to obtain more definitive answer to this question.

Work supported in part by IAEA Research Contract RC-12589/R0



## USPOREDBA METODÂ ZA ODREĐIVANJE ŽIVE U BIOLOŠKOM MATERIJALU

## COMPARASION OF METHODS FOR MERCURY DETERMINATION IN BIOLOGICAL MATERIAL

**Tatjana Orct, Maja Blanuša, Marija Ciganović**

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb, Hrvatska

Cilj ovog rada bio je usporediti dvije metode za određivanje žive pri njihovim optimalnim uvjetima i to metodu atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS), koja primjenjuje tehniku razvijanja hladnih para prema Farantu (A) na atomskom apsorpcijskom spektrometru Mercury Monitor, LDC/MILTON ROY, Florida, SAD i metodu analize žive u krutim i tekućim uzorcima bez prethodne pripreme uzoraka (B) na Advanced Mercury Analyser 254 (ALTEC Ltd, Praha, Czech Republic, Version 5.0.2), gdje se nakon termičkog razlaganja uzorka živa skuplja na zlatnom amalgamatoru. Nakon otpuštanja živa se određuje selektivnom AAS metodom na silicijskom UV-detektoru. Za usporedbu dviju metoda korišteni su potvrđeni referentni uzorci i otopine standarda, koji su u svakoj od metoda analizirani pod istim uvjetima.

Post E7

Za metodu A utvrđen je linearan odziv detektora u području od 2 do 20 ng Hg. Određena je granica detekcije od 0,3 ng Hg i granica određivanja od 0,8 ng Hg. Ponovljivost metode izražena kao relativna standardna devijacija (RSD) određena na referentnom uzorku s nižom koncentracijom žive (konjski bubreg, H8, IAEA, Austrija) iznosila je 7 %, a na uzorku s višom koncentracijom (mišić morskog psa, DORM-2, NRC, Kanada) bila je nešto bolja s RSD vrijednošću od 5 %. Mjerenjem žive u oba potvrđena referentna uzorka određena je točnost metode.

Za metodu B potvrđeno je sa standardnom otopinom žive mjerno područje instrumenta od 0,05 do 30 ng Hg i od 40 do 500 ng Hg. Određena je granica detekcije od 0,02 ng Hg i granica određivanja od 0,04 ng Hg. Ponovljivost metode određena je na tri referentna uzorka te je iznosila < 1 % za uzorke H8 i DORM-2 u slučaju kada su uzorci bili prethodno digestirani, a < 1,5 % u slučaju kada je živa određena direktno iz praškastog uzorka. U referentnom uzorku pune krvi (Seronorm<sup>TM</sup> Trace Elements, Norway, MR9067 ) živa je određena direktno i RSD je iznosio 1 %. Mjerenjem žive u sva tri referentna uzorka i usporedbom rezultata mjerenja sa potvrđenim referentnim vrijednostima određena je točnost metode i preciznost mjerenja između dana.

Rezultati su pokazali da je metoda B jednostavnija, brža i osjetljivija uz veću točnost, ponovljivost i preciznost od metode A.

**NAPREDAK U ODREĐIVANJU ALUMINIJA  
U BIOLOŠKOM MATERIJALU ATOMSKOM  
APSORPCIJSKOM SPEKTROMETRIJOM**

**IMPROVED DETERMINATION OF ALUMINIUM IN  
BIOLOGICAL MATERIAL BY ELECTROTHERMAL  
ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY**

**Maja Lazarus, Maja Blanuša, Đurđica Breški**

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb, Hrvatska

Post E8

Pouzdana kvantitativna analitička metoda određivanja aluminijskog (Al) u biološkom materijalu postaje sve važnija. Razina Al kontrolira se u tekućinama za dijalizu te serumu pacijenata na dijalizi, u medicinskim pripravcima za intravensku primjenu te raznim cjepivima. Najčešće korištena metoda je elektrotermička atomska apsorpcijska spektrometrija (ET-AAS) zbog svoje pristupačnosti i niskih granica detekcije.

Svrha ovog rada bila je usporediti osnovne kriterije analitičke pouzdanosti u uzorcima biološkog materijala izmjerenih na dva instrumenta [Perkin Elmer AAnalyst 600 (A); Varian SpectrAA-300 (B)] za atomsku apsorpcijsku spektrometriju koji koriste različite načine korekcije pozadinskog zračenja [Zeeman-ova korekcija (A) prema deuterijskoj korekciji (B)]. Svi uzorci razrijeđeni su s 0,5 % HNO<sub>3</sub>, a Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> korišten je kao modifikator matrice u koncentraciji od 1,7 g/L kojemu je dodano 0,14 % Triton TX-100. Točnost je provjerena mjerenjem standardnih referentnih uzoraka seruma i urina (Seronorm<sup>TM</sup> Trace Elements) te humanog albumina (BRP, European Pharmacopoeia). Za svaki referentni uzorak optimiziran je temperaturni program.

Osim korekcije pozadine, drugačija konstrukcija grafitne kivete i same peći spektrometra (A) doprinijela je nižoj granici detekcije [0,209 μg/L (A); 0,444 μg/L (B)] izraženoj kao 3SD najmanje 20 očitavanja slijepe probe, nižoj granici kvantifikacije [0,696 μg/L (A); 1,48 μg/L (B)] izraženoj kao 10SD, većim rasponom linearnosti [do najmanje 200 μg/L (A); do 13 μg/L (B)], većoj točnosti te boljoj ponovljivosti i preciznosti.

**MOLIBDEN U PUNOJ LJUDSKOJ KRVI – USPOREDBA  
REZILTATA DOBIVENIH DPASV I ICP-MS-METODOM**

**HUMAN WHOLE BLOOD MOLYBDENUM – THE  
RESULTS OF A DOUBLE BLIND COLLABORATIVE  
COMPARISON OF DIFFERENTIAL PULSE STRIPPING  
VOLTAMMETRY (DPASV) AND INDUCTIVELY  
COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY (ICP-MS)**

**Nikola Ivičić<sup>1</sup>, Nevenka Kopjar<sup>1</sup>, Andrey Grabeklis<sup>2</sup>,  
Anatoliy V. Skalny<sup>2</sup>, Berislav Momčilović<sup>1</sup>**

Post E9

<sup>1</sup>Institute for Medical Research and Occupational Health,  
Ksaverska cesta 2, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Center for Biotic Medicine, Zemlyanoj Val, 46/48, Moscow, Russia

Recently, we developed the DPASV method to analyze the human whole blood (WB) molybdenum [1]. The aim of this research was to compare the results of the WB Mo analysis by two different analytical techniques; ICP-MS and DPASV. The WB samples were collected from 10 registered nurses employed at the Oncology ward of a Clinical Hospital in Zagreb, during their regular annual medical health control check up. The venous blood was drawn to the Vacutainer and distributed to two separately coded sets of carefully clean-washed 5 ml plastic vials with the cup. One ml of WB from every coded sample was dry-ashed at 450 °C over 24 h in a Muffle furnace. The resulting white ash was dissolved in 2.5% HNO<sub>3</sub>. One set of the coded samples was analyzed at IMI by DPASV (using  $\mu$ Autolab type II, Eco Chemie, Electrode unit 663 VA Stand Metrohm) and the other at CBM by the ICP-MS (Perkin Elmer). We used Certified Seronorm<sup>TM</sup> Trace Elements liophilized WB Mo standards Level 1 (OK0036), Level 2 (MR9076) and Level 3 (OK0337) containing 0.56, 6.0, and 11.3  $\mu$ g Mo/L (SERO AS, Norway), respectively, to assure the adequate analytical quality control. The average WB Mo (n=10) was 3.02 (range 0.3 – 16.3) and 3.18 (range 0.45 – 17.54)  $\mu$ g/L for DPASV and ICP-MS, respectively. The sample distribution was highly skewed; the Median values were 1.0 and 1.29 ng/L for DPASV and ICP-MS, respectively. The double-blind codes were broken and the subsequent plot of the corresponding DPASV vs ICP-MS concentrations of Mo showed a high correlation ( $r^2 = 0.956$ ) and a slope very significantly different from 0 ( $p < 0.0001$ ). Incidentally, the two highest values of Mo were found in the corresponding samples for both DPASV and ICP-MS. A low throughput DPASV is an accurate and sensitive method for the human WB Mo analysis and can be used for a quality control of a high throughput ICP-MS analytical data.

[1] B. Momčilović, N. Ivičić, *4<sup>th</sup> Intl SympTrace Element in Human* (Ermidou-Pollet S and Pollet S, eds.), Entyposis, Athens, Greece, 2003, 1339-1349.

**POSTOJI LI POVEZANOST IZMEĐU ENTALPIJE  
TALJENJA I POTENCIJALNE ENERGIJE  
U KRISTALNOJ REŠETKI METALNIH  
TRIS(ACETILACETONATNIH) KOMPLEKSA?**

**IS THE ENTHALPY OF FUSION OF  
TRIS(ACETYLACETONATO)METAL(III)  
COMPLEXES AFFECTED BY THEIR POTENTIAL  
ENERGY IN THE CRYSTAL STATE?**

Post E10

**Jasmina Sabolović<sup>1</sup>, Željko Mrak<sup>2</sup>, Sanja Koštrun<sup>3</sup>, August Janeković<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2,  
Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Ante Kovačića 1,  
Zagreb, Hrvatska

<sup>3</sup>Pliva d.d. Istraživački institut, Baruna Filipovića 29, Zagreb, Hrvatska

Entalpije taljenja i tališta metalnih tris(acetilacetonatnih) kompleksa,  $M(\text{acac})_3$  ( $M = \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ), dobivene su iz rezultata termokemijskih mjerenja upotrebom diferencijalnog pretražnog kalorimetra s viskokotlačnih posudicama da bi se smanjio utjecaj hlapljenja spojeva. Novo izmjerene vrijednosti uspoređene su s vrijednostima pronađenim u literaturi.

Da bi se ispitala hipoteza o povezanosti entalpija taljenja kompleksa  $M(\text{acac})_3$  i njihovih potencijalnih energija u kristalnom stanju, predložen je molekularno mehanički model za navedenu klasu spojeva radi računanja potencijalnih energija u simuliranom kristalnom okruženju [1]. Devet eksperimentalnih kristalnih struktura  $M(\text{acac})_3$  pronađenih u literaturi ( $M = \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ) izabrano je za modeliranje i određivanje empirijskih parametara funkcija potencijalne energije, tj. polja sila. Dvije skupine empirijskih parametara su određene ovisno o nabojima upotrijebljenim za konstrukciju polja sila. Upotrijebljeni su naboji izračunati kvantno-kemijskim pristupom i to metodom podešavanja elektrostatskog potencijala (ESP) i metodom analize prirodnih orbitala (NPA). Konačna polja sila nazvana su FF-ESP i FF-NPA. Obje vrste polja sila dobro reproduciraju eksperimentalne molekularne i kristalne strukture od devet kompleksa  $M(\text{acac})_3$  kao i od tris(3-metil-2,4-pentanedionato-*O,O*)kobalta(III) [1]. Međutim, jedino potencijalne energije u kristalu izračunate s FF-NPA imaju značajniju linearnu korelaciju (korelacijski koeficijent iznosi -0.71) s izmjerenim entalpijama taljenja. Regresijski pravac omogućuje predviđanje entalpije taljenja za  $\text{Co}(\text{acac})_3$ , čija eksperimentalna vrijednost do sada nije određena zbog istovremenog raspada i taljenja spoja.

[1] J. Sabolović, Ž. Mrak, S. Koštrun, A. Janeković, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 8479-8489.

**PRIMJENA TEMPERATURNNO-VREMENSKE  
ANALOGIJE NA PREDVIĐANJE VISKOELASTIČNIH  
SVOJSTAVA POLIMERA KROZ DULJI VREMENSKI  
PERIOD**

**APPLICATION OF TIME-TEMPERATURE  
SUPERPOSITION PRINCIPLES FOR PREDICTION OF  
VISCOELASTIC PROPERTIES OF POLYMER DURING  
THE LONG TIME PERIOD**

**Sanja Matečić Mušanić, Muhamed Sućeska, Maša Rajić Linarić**

Brodarski institut, Av. V. Holjevca 20, Zagreb, Hrvatska

Post E11

Dinamičkim mehaničkim mjerenjima pri različitim frekvencijama ili primjenom testova puzanja pri različitim temperaturama, uz primjenu principa temperaturno-vremenske analogije, moguće je iz vremenski ograničenih laboratorijskih mjerenja predvidjeti viskoelastična svojstva polimera kroz dulji vremenski period.

Princip temperaturno-vremenske analogije temelji se na ekvivalentnosti vremena (ili frekvencije) i temperature. Drugim riječima, vrijednosti viskoelastičnih funkcija zabilježene pri jednoj temperaturi, moguće je pomicanjem jedne od krivulja po vremenskoj (ili frekvencijskoj) osi, preklopiti s vrijednostima dobivenim pri drugoj temperaturi.

U ovom radu su konstruirane «master» krivulje polikarbonata na temelju testova puzanja i na temelju dinamičkih mjerenja pri nekoliko različitih frekvencija u području 0,01 do 1 Hz). Za matematičko opisivanje stupnja horizontalnog pomaka po vremenskoj osi, odnosno faktora pomaka, primijenjena je Williams-Landel-Ferry-jeva jednadžba.

Nađeno ja da WLF konstante iznose  $C_1$  od -23,55 do -35,93,  $C_2$  od -91,66 do -122,9. Dobiveni rezultati su pokazali da su vrijednosti WLF konstanti dobivene pomakom krivulja modula pohrane i modula gubitka približno jednake, što je u skladu s teorijom prema kojoj vrijednosti WLF konstanti nisu ovisne o tipu viskoelastičnih funkcija iz kojih se formiranjem master krivulje određuju.

## **PRIMJENJIVOST DINAMIČKE MEHANIČKE ANALIZE NA IZUČAVANJE PROCESA STARENJA DVOBAZNIH RAKETNIH BARUTA**

### **APPLICABILITY OF DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS TO STUDYING AGEING PROCESS OF DOUBLE BASE ROCKET PROPELLANTS**

**Sanja Matečić Mušanić, Muhamed Sućeska, Maša Rajić Linarić**

Brodarski institut, Av. V. Holjevca 20, Zagreb, Hrvatska

Post E12

Tijekom procesa starenja dvobaznih raketnih baruta pod djelovanjem različitih atmosferskih uvjeta kao što su temperatura, vlaga i kemijski agensi prisutni u atmosferi ( $\text{SO}_2$ , dušičnih plinovi,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  i dr.), migracija niskomolekulskih tvari (plastifikator i sl.), te vanjskih i unutrašnjih naprezanja nastalih pri procesu proizvodnje i skladištenja, dolazi do promjene njihovih kemijskih i mehaničkih svojstava. Utjecaj degradacije mehaničkih svojstava raketnih baruta na stabilnost raketnih baruta slabo je istražen, iako je praksa pokazala da su upravo ona u većini slučajeva odlučujuća pri procjeni stabilnosti baruta.

Starenjem baruta uslijed kemijskih reakcija jednako kao i zbog fizikalnih procesa mijenjaju se sljedeća mehanička svojstva: zatezna čvrstoća, otpornost na zatezanje, udarna žilavost, modul elastičnosti, modul smicanja, morfologija i termomehanička svojstva (kao što je temperatura staklastog prijelaza), a promjene koje pri tome nastaju mogu uzrokovati eksploziju raketnog motora pri lansiranju rakete.

U ovom radu je primjenom dinamičke mehaničke analize proučavana promjena karakterističnih dinamičkih mehaničkih svojstava dvobaznog raketnog baruta u uvjetima umjetnog starenja pri povišenim temperaturama (90, 95 i 100 °C).

Dobiveni rezultati su pokazali da starenjem baruta dolazi do značajnih promjena njihovih dinamičkih mehaničkih svojstava, pri čemu je promjena pojedinog svojstva brža što je temperatura starenja viša. Na osnovi dobivenih rezultata može se reći da je dinamičko mehanička analiza prikladna tehnika za praćenje promjene mehaničke stabilnosti raketnih baruta, ocjenu njegova trenutnoga stanja te procjenu stabilnosti baruta tijekom vremena.

**POTENCIOMETRIJSKO  
I SPEKTRFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE  
CISTEINA I AŠKORBINSKE KISELINE PRIMJENOM  
PROTOČNE ANALIZE INJEKTIRANJEM**

**POTENTIOMETRIC AND SPECTROPHOTOMETRIC  
DETERMINATION OF CYSTEINE AND ASCORBIC  
ACID BY USING FLOW INJECTION ANALYSIS**

**Anita Martinović<sup>1</sup>, Štefica Cerjan-Stefanović<sup>2</sup>, Njegomir Radić<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Pedagoški fakultet Sveučilišta u Mostaru, Matice hrvatske bb, Mostar, BiH

<sup>2</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,  
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

<sup>3</sup>Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Teslina 10/V, Split, Hrvatska

Post E13

Cilj ovog rada je primjena protočnog sustava usmjerena prema razvoju metode određivanja cisteina (cis) i askorbinske kiseline (AK) iz istog uzorka bez prethodnog razdvajanja. Oda-  
birom parametara sustava omogućeno je slijedno mjerenje analita uz primjenu dvaju para-  
lelno smještenih detektora na bazi potenciometrije i spektrofotometrije.

Uz odabrani protok od 6 mL/min injektiraju se u struju osnovne otopine (acetatni pufer,  
pH=2,8) naizmjenično stalni volumeni (volumen injekcijske petlje 1,0 mL) cis, AK te  
smjese cis i AK, a potom se injektirani uzorak, nakon miješanja s otopinom reagensa,  
usmjerava prema jednom od dva detektora.

Spektrofotometrijska metoda određivanja temelji se na redoks reakciji cis ili/i AK s Fe(III)-  
fenantrolin kompleksom kod čega nastaje narančastocrveni Fe(II)-fenantrolin kompleks  
koji apsorbira pri valnoj duljini od 510 nm. Linearnost između zabilježene apsorbancije i  
koncentracije analita ostvarena je u koncentracijskom području od  $1,0 \times 10^{-4}$  do  $1,0 \times 10^{-3}$  M  
za cis te od  $8,0 \times 10^{-6}$  do  $8,0 \times 10^{-5}$  M za AK. Primjenom samo spektrofotometrijskog detek-  
tora nije moguće pojedinačno određivanje AK i cis ako se nalaze u istom uzorku, jer oba  
analita doprinose zabilježenom signalu.

Za potenciometrijsko određivanje cis korištena je protočna "slap" ćelija s komercijalnom  
jodid ion selektivnom elektrodom i referentnom elektrodom s dvostrukim punjenjem. Kao  
reagens korištena je otopina  $\text{AgNO}_3$  ( $1,0 \times 10^{-6}$  M) pripremljena u acetatnom puferu, pH =  
2,8. Reakcijom između cisteina i  $\text{Ag}^+$  nastaje slabo topljiv talog, smanjuje se slobodna  
koncentracija  $\text{Ag}^+$  iona, što uzrokuje promjenu potencijala rabljenog elektrokemijskog član-  
ka. Pri odabranim eksperimentalnim uvjetima AK ne utječe na spomenutu reakciju i odziv  
potenciometrijskog senzora. Za cis je ostvarena linearnost između promjene potencijala i  
koncentracije analita u koncentracijskom području od  $1,0 \times 10^{-5}$  do  $1,0 \times 10^{-3}$  M.

Uzastopnim injektiranjem uzoraka (cis + AK) te usmjeravanjem reakcijske zone naizmje-  
nično prema potenciometrijskom i spektrofotometrijskom detektoru moguće je odrediti oba  
analita iz istog uzorka bez prethodnog odvajanja.

**OPTIČKE TEST VRPCE ZA MJERENJE  
ANTIOKSIDATIVNOG KAPACITETA POMOĆU  
IMOBILIZIRANOG SLOBODNOG RADIKALA  
2,2-DIFENIL-1-PIKRILHIDRAZILA (DPPH)**

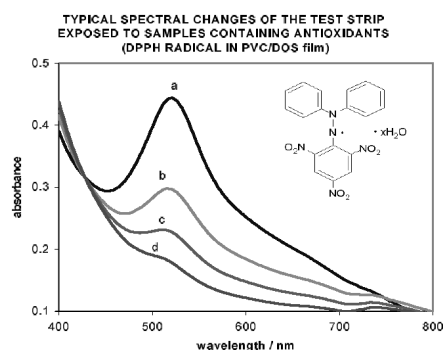
**OPTICAL TEST STRIPS FOR ANTIOXIDATIVE  
CAPACITY BASED ON  
2,2-DIPHENYL-1-PICRYLHYDRAZYL (DPPH)  
FREE RADICAL**

Post E14

Ivana Murković Steinberg, Stjepan Milardović

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

The feasibility of developing optical test strips based on immobilised chromogenic free radicals for the assessment of antioxidative capacity has been studied. A stable lipophilic chromogenic radical DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical) was immobilised in plasticised PVC films and screened for suitability as indicator of antioxidative capacity. The free radical DPPH is reduced by hydrogen donating antioxidant (AH) to the corresponding hydrazine, and changes its colour from purple to yellow. The reaction between stable chromogenic radical DPPH $\cdot$  and antioxidants is monitored spectrophotometrically at 520 nm.



The spectrophotometric characterisation of the polymer films containing immobilised free radicals was performed, and the response of the immobilised free radicals toward standard antioxidants was studied. It has been demonstrated that the immobilised radicals retain their reactivity towards antioxidants. Polymer films containing immobilised DPPH $\cdot$  radical respond to standard antioxidants in water solutions by changing colour irreversibly from purple (absorption maximum at 520 nm) to yellow. The initial slopes of the response curves to different concentrations of the phenolic antioxidant gallic acid (50 mM to 0.1 mM) gave a linear calibration plot in a 1 minute exposure cuvette test. The polymer films demonstrated sensitivity to beverage and food samples known to contain antioxidants, such as black and green tea, coffee, red wine, fruit juice, olive oil and sunflower oil.



**AMPEROMETRIJSKA METODA  
MJERENJA ANTIOKSIDATIVNOG KAPACITETA  
UZ PRIMJENU SLOBODNOG RADIKALA  
2,2-DIFENIL-1-PIKRILHIDRAZILA**

**AMPEROMETRIC DETERMINATION  
OF ANTIOXIDATIVE CAPACITY BY  
2,2-DIPHENYL-1-PICRYLHYDRAZYL FREE RADICAL**

**Stjepan Milardović<sup>1</sup>, Damir Iveković<sup>2</sup>, Vlatko Rumenjak<sup>3</sup>,  
Irena Kereković<sup>1</sup>**

Post E15

<sup>1</sup>Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,  
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet,  
Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska

<sup>3</sup>Zavod za medicinsko laboratorijsku dijagnostiku i transfuziologiju,  
Opća Bolnica »Sveti duh«, Zagreb, Hrvatska

Izuzetno velika pažnja zadnjih desetak godina poklanja se proučavanju oksidacije lipida u hrani. Radi oksidacije lipida hrana gubi na nutritivnim vrijednostima, gubi boju, okus i izgled. Dodatkom antioksidanasa koji mogu donirati vodikov atom oksidacija lipida se inhibira, te se zadržava potrebna kvaliteta prehrambenih proizvoda. Također je poznato da prehrana bogata antioksidansima pomaže u prevenciji malignih i kardiovaskularnih bolesti, te nekih bolesti živčanog sustava. Posljedica toga bio je velik porast interesa za razvoj analitičkih metoda za određivanje antioksidativnih svojstava hrane i bioloških tekućina. Postojeće metode određivanja antioksidativnog kapaciteta uzorka temelje se na primjeni kromogenih radikala poput 2,2'-azinobis(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonata) (ABTS) i 2,2-difenil-1-pikrilhidrazila (DPPH) koji neposredno reagiraju s antioksidansima, a rezultat se najčešće mjeri spektrofotometrijski. U ovom radu prikazana je brza elektrokemijska metoda mjerenja antioksidativnog kapaciteta uzorka koja za razliku od spektrofotometrijskih metoda može biti primijenjena na netransparentne i lipemične uzorke. Reakcijom DPPH s antioksidansom dolazi do redukcije oksidiranog oblika DPPH što rezultira smanjenjem redukcijske struje. Smanjenje struje proporcionalno je količini prisutnih antioksidanasa u mjernom uzorku. Kao radna elektroda uporabljena je elektroda od staklastog ugljika, a mjerenja su provedena u klasičnoj troelektrodnoj ćeliji pri potencijalu od 140 mV prema Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/3 M KCl elektrodi. Kao osnovni elektrolit uporabljena je otopina etanola ( $\phi = 40\%$ ) koja sadrži i 0,033 M KCl, puferirana na pH 7,40 fosfatnim puferom. Metodom se mogu mjeriti koncentracije antioksidansa u području od 0,05  $\mu$ M do 30  $\mu$ M. Testirani su vodo-topljivi antioksidansi (vitamin C, reducirani glutation, Trolox, L-cistein, galna kiselina, mokraćna kiselina) i alkoholno topljivi polifenoli (katehin, sinapična kiselina, ferulična kiselina, kvercetin). Rezultati dobiveni amperometrijskom metodom uspoređeni su s rezultatima dobivenim spektroskopskim mjerenjem ( $\lambda = 518$  nm). Izmjerene koncentracije antioksidanasa jednom i drugom metodom uspoređene su s koncentracijom Troloxa i izražene kao Trolox ekvivalenti, a postignut koeficijent korelacije  $R^2 = 0,9984$  upućuje na dobro slaganje rezultata mjerenja.

**ODREĐIVANJE ANTIOKSIDATIVNE AKTIVNOSTI  
POMOĆU ANALIZE UBRIZGAVANJEM U PROTOK  
S BIAMPEROMETRIJSKOM DETEKCIJOM**

**ANTIOXIDANT ACTIVITY DETERMINATION  
BASED ON FLOW INJECTION ANALYSIS WITH  
BIAMPEROMETRIC DETECTION**

**Damir Iveković<sup>1</sup>, Stjepan Milardović<sup>2</sup>, Božidar S. Grabarić<sup>1</sup>**

Post E16

<sup>1</sup>Laboratorij za opću i anorgansku kemiju i elektroanalizu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Zavod za opću i anorgansku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

Epidemiološke studije provedene u posljednjih desetak godina pokazale su da prehrana bogata antioksidansima pomaže u prevenciji malignih, kardiovaskularnih i neurodegenerativnih oboljenja. Posljedica tih saznanja bio je velik porast interesa za razvoj analitičkih metoda određivanja antioksidativne aktivnosti pojedinačnih spojeva te kompleksnih realnih uzoraka, kao što su hrana ili tjelesne tekućine. Postojeće metode određivanja antioksidativne aktivnosti uzorka uglavnom su spektrofotometrijske, a temelje se na mjerenju inhibicije oštećivanja biološkog supstrata u prisutnosti antioksidansa, ili na izravnom mjerenju smanjenja koncentracije stabilnog slobodnog radikala uslijed reakcije s antioksidansom. Velik nedostatak postojećih metoda je dugotrajnost i ručno izvođenje analize, što ih čini nepodesnima za brze i rutinske analize velikog broja uzoraka.

U ovom radu prikazan je razvoj elektrokemijske metode određivanja antioksidativne aktivnosti koja se temelji na reakciji antioksidansa s 2,2'-azinobis(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonat) (ABTS) radikal-kationom, te na biamperometrijskom mjerenju smanjenja koncentracije ABTS radikal-kationa na interdigitaliziranoj elektrodi. Da bi se izbjegla potreba za posebnom pripremom reagensa koji sadrži ABTS radikal-kation prije izvođenja analize, te time skratilo ukupno vrijeme potrebno za analizu, ABTS radikal-kation generiran je elektrokemijskom oksidacijom otopine ABTS-a u protočnoj elektrokemijskoj ćeliji. Primjenom biamperometrijske detekcije ABTS radikal-kationa značajno je povećana selektivnost elektrokemijskog mjerenja u kompleksnim realnim uzorcima koji sadrže velik broj elektroaktivnih komponenata. Integriranjem svih stupnjeva analize (generiranje ABTS radikal-kationa, njegovo miješanje s uzorkom te elektrokemijska detekcija smanjenja koncentracije ABTS radikal-kationa) u sustav za analizu ubrizgavanjem u protok, dobivena je brza, jednostavna i pouzdana metoda određivanja antioksidativne aktivnosti, koja omogućuje analizu više od 30 uzoraka na sat. Primjenjivost razvijene metode ispitana je određivanjem antioksidativne aktivnosti većeg broja čistih spojeva i realnih uzoraka, pri čemu je postignuto vrlo dobro slaganje s referentnom spektrofotometrijskom TEAC (*Trolox Equivalent Antioxidant Capacity*) metodom.

**ELEKTROKEMIJSKA ODREĐIVANJA  
POLIFENOLA U VINIMA**  
**ELECTROCHEMICAL DETERMINATION  
OF POLYPHENOLS IN VINES**

**Mario Roboz, Damir Iveković, Božidar S. Grabarić**

Laboratorij za opću i anorgansku kemiju i elektroanalizu,  
Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska

Polifenoli su sekundarni biljni metaboliti koji se nalaze u gotovo svim prehrambenim namirnicama biljnog podrijetla. Njihov doprinos antioksidativnom kapacitetu čajeva i vina je dobro istražen.

Određeni su ukupni polifenoli u crnim vinima voltametrijom i diferencijalnom pulsnom voltametrijom na grafitnoj elektrodi, te amperometrijski pomoću biosenzora s polifenol oksidazom. Rezultati ovih mjerenja uspoređeni su s mjerenjima dobivenim standardnom spektrofotometrijskom Folin-Ciocalteauovom metodom.

Post E17

**POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE NISKIH  
KONCENTRACIJA ANIONIJSKIH TENZIDA  
U INDUSTRIJSKIM OTPADNIM VODAMA UPORABOM  
NOVOG POTENCIOMETRIJSKOG SENZORA**

**POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF LOW  
LEVELS OF ANIONIC SURFACTANTS IN INDUSTRIAL  
EFFLUENTS USING A NEW POTENTIOMETRIC  
SENSOR**

Post E18

**Ružica Matešić-Puač<sup>1</sup>, Milan Sak-Bosnar<sup>2</sup>, Božidar S. Grabarić<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Prehrambeno-tehnološki fakultet, F. Kuhača 18, Osijek, Hrvatska

<sup>2</sup>Metaport AG, Laettenweg 24, Adlikon-Zurich, Švicarska

<sup>3</sup>Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska

Široka primjena anionskih tenzida u najrazličitijim područjima ima za posljedicu i zagađivanje površinskih voda, što iziskuje i obvezu njihovog analitičkog određivanja. Najčešće korištena metoda za njihovo određivanje je titracija u dvije faze [1], čiji su najozbiljniji nedostaci vizuelna detekcija završne točke, uporaba toksičnih otapala, brojne kemijske interferencije i dr. Korištenje ionsko-selektivnih elektroda kao indikatora u potencijometrijskoj titraciji anionskih tenzida nadilazi te nedostatke [2,3].

U ovim ispitivanjima korištena je elektroda s tekućom membranom, koja kao tenzidno osjetljivi materijal sadrži novi sintetizirani ionski par tetraheksadecilamonij-dodecilsulfat inkorporiran u PVC matricu i ugrađen u tijelo Philipsove elektrode IS-561. Elektroda pokazuje Nernstovski odziv u koncentracijskom području nižem od  $10^{-4}$  mol/L za dodecylbenzensulfonat (58,5 mV/dekada) i dodecilsulfat (60,8 mV/dekada) i upotrijebljena je za detekciju završne točke titracije anionskih tenzida. Otopine anionskih tenzida čija je koncentracija niža od  $10^{-5}$  mol/L uspješno su titrirane sa 1,3-didecil-2-metilimidazolij-kloridom kao standardnim kationskim titransom.

Senzor je upotrijebljen za potencijometrijsko određivanje niskih koncentracija anionskih tenzida u čistim sustavima, modelnim sustavima otpadnih voda, te industrijskim otpadnim vodama.

Dobiveni rezultati pokazuju zadovoljavajuću podudarnost s rezultatima standardne MBAS metode [4].

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

[2] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, J. Baro-Roma, J. Sanchez, M. Del Vale, *Analyst* **119** (1994) 2319-2322.

[3] R. Matešić-Puač, M. Sak-Bosnar, B. S. Grabarić, *Sens. Actuators B*, in press.

[4] *Standard Methods for Examination of Waters and Wastewaters*, American Public Health Association, Baltimore, Maryland, 19th edn, 1995, 5540c.

**ANTIOKSIDACIJSKA AKTIVNOST FENOLNIH  
EKSTRAKATA JAGODA PRIMJENOM  
BRIGGS-RAUSCHEROVE REAKCIJE****ANTIOXIDANT ACTIVITY OF FENOL EXTRACTS  
OF STRAWBERRIES USING BRIGGS-RAUSCHER  
REACTION****Jasenka Gajdoš Kljusurić, Senka Đaković, Ivan Kruhak,  
Verica Dragović-Uzelac, Branka Levaj, Želimir Kurtanjek**

Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska

Post E19

Briggs-Rauscherova reakcija se u nizu publikacija pokazala kao vrlo uspješna i lako primjenjiva metoda za određivanje antioksidacijske aktivnosti. Briggs-Rauscherova otopina se sastoji od bezbojnih otopina koje reakcijom mijenjaju boju od bezbojne preko žute do tamno plave te ponovno do bezbojne, zahvaljujući oscilacijama koncentracija I<sub>2</sub> i I<sup>-</sup> prema sljedećim jednadžbama:



U oscilacijskoj reakciji se dodatkom uzorka koji sadrži slobodne radikale prekidaju oscilacije koje se nakon iscrpljivanja slobodnih radikala ponovno nastavljaju. Vrijeme prekida oscilacija se naziva vrijeme inhibicije (IT) koje je proporcionalno antioksidacijskoj aktivnosti ispitivanog uzorka [1, 2]. Oscilacije se prate promjenama potencijala. Specifičnost Briggs-Rauscherove metode je što je pH otopine oko 2, a to je i pH u želucu, te rezultati mogu realnije pokazati djelotvornost antioksidansa u čovjekovom tijelu.

U radu su ispitani fenolni ekstrakti 9 sorti jagoda primjenom Briggs-Rauscherove metode. U navedenim ekstraktima određeni su ukupni fenoli, flavonoidi i neflavonoidi primjenom metode koja se bazira na kolornoj reakciji Folin-Ciocalteu reagensa s fenolima. Rezultati ukupnih fenola, flavonoida i neflavonoida izraženi su kao ekvivalent galne kiseline (mg GAE/L). Korelacije između flavonoida, neflavonoida i ukupnih fenola i vremena inhibicije kreću se od 0,88 do 0,92. Model koji uključuje promatrane flavonoide, neflavonoide i ukupne fenole kao ulazne veličine, a vrijeme inhibicije kao izlaznu veličinu koja ukazuje na antioksidacijsku aktivnost, pokazuje korelaciju od 0,98.

[1] K. Höner, R. Cervellati, C. Neddens, *Eur. Food Res. Tech.* **214** (2002) 356-360.

[2] K. Höner, R. Cervellati, *European Eur. Food Res. Tech.* **215** (2002) 437-442.

**POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE  
MIKROMOLARNIH KONCENTRACIJA  
ETOKSILIRANIH NEIONSKIH TENZIDA  
U OTPADNIM VODAMA**

**POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF  
MICROMOLAR LEVEL OF ETHOXYLATED  
NONIONIC SURFACTANTS IN EFFLUENTS**

Post E20

**Dubravka Madunić-Čačić<sup>1</sup>, Milan Sak-Bosnar<sup>2</sup>, Zorana Grabarić<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Saponia, M. Gupca 2, Osijek, Hrvatska

<sup>2</sup>Metaport AG, Laettenweg 24, Adlikon-Zurich, Švicarska

<sup>3</sup>Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska

Neionski tenzidi nalaze se na drugom mjestu ukupne svjetske proizvodnje tenzida s udjelom od oko 35 %. Polietoksilirani alkoholi na koje se najčešće misli pod pojmom neionskih tenzida na trećem su mjestu na listi svih tenzida koji se koriste u industriji deterdženata, odmah iza sapuna i alkilbenzensulfonata (LAS). Iako nisu klasificirani kao visoko toksične tvari, oni mogu biti prekursori spojeva koji su daleko toksičniji. Porast ekološke svijesti nameće potrebu njihovog analitičkog određivanja i motrenja u okolišu.

Gotovo sve analitičke metode za određivanje etoksiliranih neionskih tenzida zasnivaju se na formiranju soli tetrafenilborata i pseudokationskog spoja neionskog tenzida s metalnim kationom (najčešće barijem). Ova taložna reakcija iskorištena je i za određivanje koncentracije etoksiliranih neionskih tenzida potenciometrijskom titracijom.

U radu je za određivanje završne točke korištena komercijalna NIO elektroda tvrtke Metrohm, Švicarska. Utrošak u točki ekvivalencije računat je derivacijom krivulje dobivene iz titracijskih podataka modificiranom metodom Savitzky-Golay-a [1]. Kao titrant je korišten natrijev tetrafenilborat različitih koncentracija. Cilj je bio odrediti najnižu koncentraciju titranta koja još uvijek daje analitički upotrebljivu titracijsku krivulju. Serije odabranih etoksiliranih neionskih tenzida sa 5 do 11 EO grupa titrirane su u području različitih koncentracija tenzida (do  $10^{-6}$  mol/L). Vrijednosti za stehiometrijske faktore dobro se slažu s podacima iz literature [2, 3]. Niske koncentracije etoksiliranih neionskih tenzida određivane su u modelnim i industrijskim otpadnim vodama. Točnost i preciznost određivane je metodom poznatog dodatka. Sadržaj neionskih tenzida u industrijskim otpadnim vodama računat je kao koncentracija Tritona X-100 koji se najčešće uzima kao referentni neionski tenzid u analitici otpadnih voda.

[1] P. Barak, *Anal. Chem.* **67** (1995) 2758-2762.

[2] K. Vytras, V. Dvorakova, I. Zeman, *Analyst* **114** (1989) 1435-1441.

[3] R. D. Gallegos, *Analyst* **118** (1993) 1137-1141.

## TLC-INTERAKCIJE FENOLNIH KISELINA S NESTEROIDNIM PROTUUPALNIM LIJEKOVIMA I VITAMINIMA C I E

### TLC INTERACTIONS OF PHENOLIC ACIDS WITH NSAIDs AND VITAMINS C AND E

**Marica Medić-Šarić, Ivona Jasprica, Ana Mornar**

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

Post E21

Fenolne kiseline su, uz flavonoide, jedna od najpoznatijih i najviše istraživanih skupina biljnih polifenola. Njima je pripisan niz farmakoloških djelovanja – antimikrobno, anti-tumorsko i antioksidativno. Sastavni su dio niza biljnih preparata (npr. propolisa) te se u sklopu istih u vrijeme prehlade i gripe često koriste u kombinaciji s vitaminima i nesteroidnim protuupalnim lijekovima.

U ovom radu korištena je metoda tankoslojne kromatografije (TLC) za ispitivanje kemijskih interakcija između fenolnih kiselina (kavena, ferulična, *o*-hidroksikumarinska, *m*-hidroksikumarinska, *p*-hidroksikumarinska, cimetna kiselina) i nesteroidnih protuupalnih lijekova (acetilsalicilna kiselina, paracetamol, ibuprofen, ketoprofen, diklofenak) te vitamina C i E.

Za ispitivanje interakcija korištene su TLC silikagel 60 ploče 20 cm x 10 cm s fluorescentnim indikatorom (Merck) koje su nakon nanošenja uzoraka razvijane u staklenim kromatografskim komorama prethodno zasićenim pokretnom fazom kloroform:metanol:mravlja kiselina, 44:3,5:2,5 v/v. Sve standardne otopine pripremljene su u 96 % etanolu (Kemika), osim acetilsalicilne kiseline (vodeni standard).

Ovisno o prethodno određenim  $R_F$  vrijednostima ispitivanih supstancija, izabrano je mjesto nanošenja pojedine fenolne kiseline i lijeka na ploču. Nakon kromatografiranja i sprejanja s 1 % etanolnom otopinom  $AlCl_3$  sve supstancije su identificirane pod kratkovalnim (254 nm) i dugovalnim (366 nm) UV svjetlom. Izrazita vizualizacija nastalih kemijskih interakcija postiže se nanošenjem fenolnih kiselina u obliku linije, a otopina ispitivanih lijekova i vitamina u obliku točke (za nanošenje uzoraka korištena je Hamilton igla od 10  $\mu$ l). U slučaju pojave kemijske interakcije, linija ispitivane fenolne kiseline se deformira pod utjecajem određenog lijeka.

Metoda tankoslojne kromatografije prikladna je metoda za utvrđivanje ovakve vrste interakcija, čime se djelomično može predvidjeti i ponašanje ispitivanih supstancija u ljudskom organizmu.

**SPEKTROFLUORIMETRIJSKO ODREĐIVANJE  
ZLATA(III) U TRAGOVIMA PRIMJENOM  
3-HIDROKSI-1-FENIL-2-METIL-4-PIRIDONA  
SPECTROFLUORIMETRIC DETERMINATION  
OF GOLD(III) TRACES USING  
3-HYDROXY-2-METHYL-1-PHENYL-4-PYRIDONE**

**Vlasta Vojković, Katarina Krpan, Dijana Maljevac**

Zavod za analitičku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,  
Strossmayerov trg 14, Zagreb, Hrvatska

Post E22

Studirana je ekstrakcija zlata(III) s 3-hidroksi-1-fenil-2-metil-4-piridonom (HX) u kloroform ili diklormetan.

Optimalni uvjeti za ekstrakciju  $\text{Au}^{\text{III}}$ -HX kompleksa iz vodenih otopina koje sadrže  $2 \times 10^5$  mol  $\text{dm}^{-3}$  zlata(III) su: pH=2–4 (podešeno dodatkom  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) i  $c(\text{HX}) = (1,2-10) \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ .

Nastali bezbojni kompleks ima fluorescentna svojstva ( $\lambda_{\text{ex}} = 368$  nm i  $\lambda_{\text{em}} = 475$  nm). Linearna ovisnost relativnog intenziteta fluorescencije o koncentraciji metala postoji u području od  $5 \times 10^{-6}$  do  $2,3 \times 10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{Au}^{\text{III}}$ , koeficijent korelacije je 0,998 a RSD  $\pm 1,1$  %.

Na osnovi dobivenih rezultata može se pretpostaviti da je u ekstrahiranoj kompleksnoj vrsti odnos komponenata  $\text{Au}^{\text{III}} : \text{HX} = 1:1$ .

Pogodnost ove metode je što se zlato može odrediti u prisutnosti srebra do koncentracijskog omjera  $c(\text{Ag}) / c(\text{Au}) = 50$ .



## ODREĐIVANJE ZNAČAJKI BAKROVIH PATINA CHARACTERIZATION OF COPPER PATINAS

**Astrid Gojmerac Ivšić<sup>1</sup>, Ana Mikleušević<sup>2</sup>, Dubravka  
Matković-Čalogović<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Zavod za analitičku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu,  
Strossmayerov trg 14, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Vanjska suradnica Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta  
Sveučilišta u Zagrebu,

<sup>3</sup>Zavod za opću i anorgansku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet  
Sveučilišta u Zagrebu, Ulica kralja Zvonimira 8, Zagreb, Hrvatska

Post E23

Na površini čistog bakra izloženog vlažnom zraku nastaje žutoružičasti sloj koji postupno postaje smeđi da bi konačno prešao u privlačnu zelenu boju. Nastali zeleni sloj se obično naziva patina, a sastoji se od korozijskih produkata bakra koji se zadržavaju na površini bakrenih predmeta. Vrijeme potrebno za stvaranje zelene bakrove patine varira od 6 do 50 godina, a ovisi o sastavu i vlažnosti zraka koji okružuje bakar.

Korozija bakra i nastanak patine može se ubrzati kemijskim putem, izlaganjem bakrenih predmeta djelovanju kemijskih tvari koje izazivaju koroziju bakra i ubrzavaju nastajanje zelene bakrove patine.

U ovom radu opisano je patiniranje bakrenih limova različitim postupcima. Dobiveni produkti kao i uzorci prirodnih patina različite starosti analizirani su metodom difrakcije rendgenskih zraka na polikristalnom uzorku, metodom fluorescencije X-zraka te infra-crvenom spektroskopijom.

Svrha rada je pronalaženje prikladnog kemijskog postupka koji daje bakrenu patinu odgovarajućih značajki, a koji se može primijeniti pri restauraciji kupola, krovova i skulptura načinjenih od bakra i bakrovih legura.

**FT-IR I FT-RAMAŃOVI SPEKTRI U PROSUDBI  
SASTAVA MJEŠAVINA JESTIVIH ULJA**  
**FT-IR AND FT-RAMAN SPECTRA IN THE ANALYSIS  
OF EDIBLE OILS MIXTURES**

**Vlasta Allegretti Živčić<sup>1</sup>, Tomislav Biljan<sup>1</sup>,  
Tomislav Smolić<sup>2</sup>, Zlatko Meić<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Zavod za analitičku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Strossmayerov trg 14, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Zvijezda d.d., M. Čavića 1, Zagreb, Hrvatska

Post E24

Vibracijska se spektroskopija sve više primjenjuje u analizi jestivih ulja i prehrambenih proizvoda koji ih sadrže kao jednu od glavnih komponenata. Od posebne su danas važnosti različita maslinova ulja, koja se na tržištu mogu pojaviti kao istinska maslinova ulja različitog podrijetla i preradbe, ili mješavine s različitim udjelima drugih nejestivih ili sjemen-skih jestivih ulja.

Analizi su podvrgnuta različita maslinova ulja, suncokretovo, repičino i sojino ulje, te neke njihove mješavine. Snimani su FT-IR spektri. Neke od mješavina imaju pomak u zabilježenim frekvencijama ovisan o sastavu. Istražen je utjecaj vremena miješanja ulja mikrovalnom kupelji na povišenje temperature i na pomak valnog broja nekih maksimuma. Odabrano je vrijeme miješanja od 5 minuta, gdje ne dolazi do pomaka maksimuma, a temperatura ostaje u granicama sobne. Ponovljivost mjerenja je u svim istraživanim mješavinama bila zadovoljavajuća. Ponajbolja linearna ovisnost promjene valnog broja osnovnog ulja o masenom udjelu dodanoga postignuta je za maksimum koji se pojavljuje oko 3005 do 3015 cm<sup>-1</sup>, što odgovara rastezanju veze =C-H. Istraživanje je provedeno i pri drugim valnim brojevima. Ta se informacija može dobro kombinirati s opažanjem postojanja razlika u izgledu spektara čistih uljnih komponenata i njihovih međusobnih mješavina u području nižih valnih brojeva (890-930 cm<sup>-1</sup>).

Snimljeni su i FT-Ramanovi spektri svih navedenih sustava. U njima je također promatran pomak valnog broja u odnosu na sastav mješavina.

Zbog kompleksnosti problematike određivanja pojedinih ulja u smjesama prišlo se kometrijskoj obradi rezultata infracrvene i Ramanove spektroskopije. Napravljena je multivarijantna analiza, a najprikladnijom za kvantitativnu primjenu se pokazala PLS metoda. Dobiveni rezultati blisko su podudarni s onima dobivenim analizom infracrvenih spektara.

Iako se vibracijska spektroskopija pokazala nedovoljno osjetljivom metodom za općenitu rutinsku analizu, dobiveni rezultati upućuju na mogućnost njezine primjene kako za kvalitativnu, tako i za kvantitativnu analizu nekih uljnih mješavina.

**KARAKTERIZACIJA REKOMBINANTNOG PROTEINA  
SPEKTROSKOPSKIM METODAMA  
I SPEKTROMETRIJOM MASA**

**CHARACTERISATION OF RECOMBINANT PROTEIN  
BY SPECTROSCOPIC METHODS AND MASS  
SPECTROMETRY**

**Nives Galić<sup>1</sup>, Ariana Peić<sup>1</sup>, Zlatko Meić<sup>1</sup>, Mario Cindrić<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Zavod za analitičku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Strossmayerov trg 14, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Pliva-Istraživanje i razvoj, Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Hrvatska

Post E25

Rekombinantni protein *rHuINF  $\alpha$ -2b* visoke čistoće (98 %) i očuvanosti proučavan je spektroskopskim metodama i spektrometrijom masa kao modelni sustav za karakterizaciju cijele skupine proteina koji djeluju na rad imunog sustava.

Analizom intaktne molekule interferona  $\alpha$ -2b metodom cirkularnog dikroizma naden je udio  $\alpha$ -uzvojnice od 56 %. Metodom fluorescencijske spektroskopije promatrane su konformacijske promjene proteina u ovisnosti o pH vrijednosti otopine i koncentraciji denaturanta gvanidin-hidroklorida. Protein *rHuINF  $\alpha$ -2b* pobuđen pri 280 nm emitira zračenje pri 340 nm što odgovara fluorescenciji triptofana smještenog na površini proteina. Fluorescencija fenilalanina i tirozina nije uočena.

Spektrometrijom masa analizirani su triptički fragmenti proteina *rHuINF  $\alpha$ -2b*. U radu je korišten instrument MALDI-TOF uz reflektrom. Analizom triptičkih fragmenata potvrđeno je 95 % aminokiselinskog slijeda u *rHuINF  $\alpha$ -2b*. Redoslijed nastajanja triptičkih fragmenata praćen je u određenim vremenskim intervalima.

Prema rezultatima digestije *in silico* kao pogodne za cijepanje *rHuINF  $\alpha$ -2b* odabrane su uz tripsin proteinaze Glu-C te Lys-C. Analizom proteina nakon cijepanja s ove dvije proteinaze spektrometrijom masa u potpunosti je potvrđen aminokiselinski slijed, te je dobivena potvrda specifičnosti cijepanja sve tri proteinaze.

## ESI-MS/MS-ANALIZA SPOJEVA IZ GRUPE PTERIDINA ESI-MS/MS STUDIES OF SERIES OF PTERIDINES

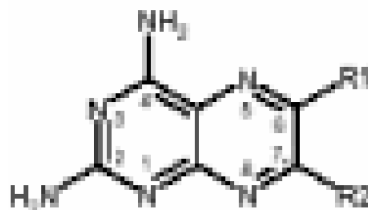
Dubravka Gembarovski<sup>1</sup>, Vesna Gabelica<sup>1</sup>, Zrinka Ivezić<sup>1</sup>,  
Saša Kazazić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Pliva-Resarch Institute Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Croatia

Post E26

Series of novel synthesized pteridines was analyzed and their molecular masses were confirmed by full scan mass spectra. All compounds have a basic pteridine structure with amino groups at positions C-2 and C-4.



Our goal was to examine the correlation of different substituents and fragmentation pathway of each compound from this group of pteridines.

Tandem mass spectrometry with collision-induced dissociation (CID) is a useful tool to study fragmentation pathway, and to identify characteristic product ions and fragmentation processes. Molecular related species (MH)<sup>+</sup> were used as precursor ions for MS<sup>n</sup> experiments, in positive ionization mode.

Depending on substituents R1 and R2 on C-6 and C-7 positions, fragmentation pathways are slightly different but they confirm a way of dissociation.

**RAZVOJ I USPOREDBA LC/UV- I LC/MS-METODA  
U ANALIZAMA PERMEABILNOSTI**  
**DEVELOPMENT AND COMPARISON OF LC/UV AND  
LC/MS METHODS FOR PERMEABILITY TESTING**

**Vladimir Radić**

Pliva – Research and Development Ltd., Prilaz Baruna Filipovića 29, Zagreb, Hrvatska

The Biopharmaceutic Classification System (BCS) [1], sets the criteria for allowing a drug substance in an immediate release form to circumvent a bioequivalence study. To be considered for a biowaiver, the drug substance must be classified as being highly soluble, highly permeable, and having a new formulation with a similar dissolution profile to the original. Costly and time-consuming *in vivo* studies may be replaced by fast and low cost *in vitro* tests. HPLC DAD/UV and HPLC/MS system can be an efficient analytical tool for biowaiver studies due to automation of the testing procedure and biowaiver calculations. Good reliability of permeability studies requires sampling and analytical methods to ensure the comparability of day-to-day experiments. In this work LC-UV/DAD analysis was evaluated in comparison to the electrospray ionization (ESI) LC/MS method.

Post E27

The main aims of the present study were as follows: (1) to develop fast and reliable LC/MS and LC-UV methods for the simultaneous analysis of a selected set of reference compounds used in permeability studies as a means to increase throughput, and (2) to evaluate the applicability of LC/MS in comparison to an LC-UV method in the quantitative analysis of permeability samples.

- [1] CDER, (August 2000) Guidance for Industry. Waiver of *in vivo* bioavailability and bioequivalence studies for immediate-release solid dosage forms based on Biopharmaceutic Classification System. Rockville: FDA.

**HPLC-DAD/MS/ELSD-METODE ANALIZE PROCESNE  
KONTROLE SINTEZE  $\alpha$ -AMINOLAKTONA  
KLARITROMICINA**

**IN-PROCESS CONTROL IN THE CLARITHROMYCIN  
 $\alpha$ -AMINO-LACTONE PRODUCTION BY  
HPLCDAD/MS/ELSD METHODS**

**Snježana Dragojević<sup>1</sup>, Dubravka Gembarovski<sup>1</sup>, Ines Fistrić<sup>1</sup>,  
Eugen Marčelić<sup>2</sup>, Ksenija Bartoš<sup>3</sup>, Lin Bai<sup>4</sup>**

Post E28

<sup>1</sup>Pliva-Research Institute Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Pliva-Croatia Ltd., Prilaz baruna Filipovića 25, Zagreb, Croatia

<sup>3</sup>Pliva-Research and Development Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

<sup>4</sup>GlaxoSmithKline, 709 Swedeland road, P. O. BOX 1539, King of Prussia, PA 19406

In-process analytical chemistry possesses a crucial role in synthesis of active pharmaceutical ingredients. The main goal is to monitor and, if appropriate, to adjust the process and/or to ensure that the intermediate or API conforms to its specifications [1].

Today, HPLC is a method of choice for the in-process control of generic drugs. However, synthesis of NCE in preclinical phases requires more careful and detailed analytical approach. Various detectors, such as DAD, ELSD or MS, have different application and allow us much better insight of organic reaction and more accurate identification of product.

In this paper, LC method of analyses with various detectors DAD, MS, ELSD was applied for the in process control in a complex multistep process of clarithromycin  $\alpha$ -amino-lactone production, which was used as precursor in preclinical development phase.

[1] ICH Harmonised Tripartite Guideline Q7 A, Good Manufacturing Practices for Active Pharmaceutical Ingredients, 10. Nov. 2000.

**MEHANIZAM KIRALNOG PREPOZNAVANJA  
1,4-DIHIDROPIRIDINA NA POLISAHARIDNIM  
KIRALNIM NEPOKRETNIM FAZAMA**

**CHIRAL RECOGNITION MECHANISM OF  
1,4-DIHIDROPYRIDINES ON POLYSACCHARIDE  
CHIRAL STATIONARY PHASES**

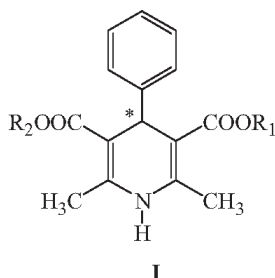
Vinka Drušković<sup>1</sup>, Mladen Litvić<sup>1</sup>, Anamarija Bartolinčić<sup>1</sup>,  
Anita Šporec<sup>1</sup>, Vladimir Vinković<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Belupo lijekovi i kozmetika, Radnička cesta 224, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Post E29

Pretpostavka mehanizma kiralnog prepoznavanja na polisaharidnim kiralnim nepokretnim fazama ovisi kako o mjestu kiralnog prepoznavanja na pojedinom analitu, tako i o mjestu kiralnog prepoznavanja na polimernom selektoru. Naročita vrijednost ovakvih istraživanja je što razjašnjenje kiralnog prepoznavanja može pomoći i u objašnjenju aktivnosti određenih lijekova u organizmu, odnosno o načinu međudjelovanja biološki aktivnih spojeva i receptora. Ovaj rad bavi se grupom kiralnih 1,4-dihidropiridinskih spojeva (1,4-DHP) opće strukture I. 1,4-DHP lijekovi zauzimaju veoma značajno mjesto u liječenju hipertenzije i ostalih bolesti krvožilnog sustava.



$R_1, R_2 =$  različite esterske skupine

I

Hantzshovom kondenzacijom pripremljeni su brojni 1,4-DHP derivati s elektron donorskim ili akceptorskim skupinama u *orto*, *para* ili *meta* položaju fenilne skupine, te različiti *N*-supstituirani 1,4-DHP derivati. Od esterskih skupina izabrana je cijanoetilna pošto je ona prekursor u pripravi značajnih tzv. 1,4-dihidropiridin karboksilnih kiselina. Metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti ispitani su uvjeti odjeljivanja racemata navedene skupine spojeva. Variranjem kromatografskih uvjeta na nizu kupovnih kolona s polisaharidnim kiralnim nepokretnim fazama utvrđeni su polisaharidni kiralni selektori koji pokazuju najbolje kiralno prepoznavanje za većinu ispitivanih spojeva. Variranjem sastava i polarnosti mobilne faze na odabranim kolonama određeno je kako polarnost i sastav mobilne faze utječe na vrijeme zadržavanja pojedinog enantiomera, na njihov redoslijed izlaženja i na enantioselektivnost nepokretne faze. Na temelju svih podataka bit će ponuđen općeniti mehanizam kiralnog prepoznavanja 1,4-DHP spojeva.

## ENANTIOSELEKTIVNA HPLC-ANALIZA CITALOPRAMA

### ENANTIOSELECTIVE HPLC ANALYSIS OF CITALOPRAM

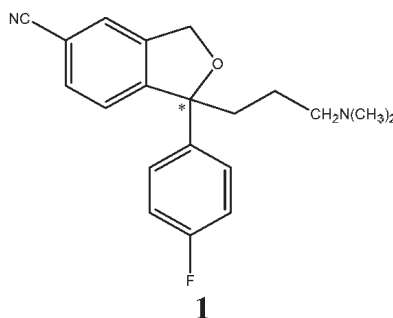
Anamarija Bartolinčić<sup>1</sup>, Vinka Drušković<sup>1</sup>,  
Anita Šporec<sup>1</sup>, Vladimir Vinković<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Belupo lijekovi i kozmetika d. d., Služba istraživanja, Radnička c. 224, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Post E30

Citalopram (**1**) je selektivni inhibitor ponovne pohrane serotonina, s blagim ili gotovo zanemarivim popratnim pojavama. Citalopram je u obliku racemata uveden na tržište u srpnju 1998. godine (Cipramil, Lunbeck). Farmakološka ispitivanja provedena na čistim enantiomerima su pokazala da je samo (*S*)-enantiomer aktivan, nakon čega je u kolovozu 2002. godine na tržište stavljen enantiomerno čisti oblik citaloprama, tzv. Escitalopram (Cipralex, Lundbeck).



Ispitali smo mogućnost enantioselektive analize citaloprama metodom HPLC na brojnim komercijalno dostupnim kiralnim nepokretnim fazama (Chiralcel, Chiralpac, Ovomukoid...). Optimirani su sastav i udio otapala u pokretnoj fazi (udio i vrsta organskog otapala; vrsta, ionska jakost i pH pufera), vrsta kolone, temperatura i valna duljina detekcije. Najbolja metoda je validirana, a pri validaciji su ispitani sljedeći parametri: linearnost i točnost metode, ponovljivost mjerenja i pripreve uzoraka, selektivnost, stabilnost mjerenih otopina, granica kvantifikacije i detekcije.



**ODREĐIVANJE TOPLINSKE VRIJEDNOSTI LOŽIVIH  
ULJA KALORIMETROM**  
**DETERMINATION OF CALORIC VALUES OF FUEL  
OILS WITH A CALORIMETER**

**Štefica Podolski, Ljubica Juranić**

INA-Industrija nafte, d. d., PF Korporativnih procesa, Lovinčićeva bb,  
Zagreb, Hrvatska

Post E31

Loživa ulja se upotrebljavaju za proizvodnju topline pomoću odgovarajućih peći u domaćinstvu, poljoprivredi, industriji i kao pogonska goriva, te u metalurškim pećima. Izbor ulja za loženje ovisi o konstrukciji peći i karakteristikama sistema za raspršivanje i sagorijevanje goriva, te od namjene s tehnološkog gledišta. Tako se loživa ulja klasificiraju prema kvaliteti i njihovim karakteristikama, te prema namjeni od ekstra lakog do teških.

Toplinska vrijednost je značajna karakteristika loživih ulja. Određivanje toplinskih vrijednosti loživih ulja propisanih INA normom br. 02-015 / 1998 provedena je izravno kalorimetrom PARR 1356 po metodi ASTM D "240 / 2000. Ova metoda se primjenjuje za određivanje toplinske vrijednosti tekućih ugljikovodičnih goriva u rasponu od hlapivih preko destilata do teških ostatnih goriva.

Spaljivanjem tekućih goriva u kalorimetrijskoj kisikovoj bombi uz stalan volumen, mjeri se porast temperature. Automatskom obradom podataka sagorijevanja dobije se gornja toplinska vrijednost. Da bi se dobila donja toplinska vrijednost potrebno je odrediti sadržaj vodika i sumpora u uzorku ulja. Vodik i sumpor se određuju pomoću LECO CHNS 932 elementarnog analizatora, prema metodi ASTM D" 5291/96./02. Količine vodika i sumpora se upisuju u metodu na kalorimetru i automatski se dobije donja toplinska vrijednost analiziranog uzorka loživog ulja.

Spaljivanjem standarda benzojeve kiseline provjerena je ponovljivost rezultata, određena je relativna standardna devijacija i mjerna nesigurnost. Dobiveni rezultati zadovoljavaju vrijednosti propisane metodom. Za razliku od računске metode ova metoda direktnog određivanja toplinske vrijednosti loživih ulja brza je i pouzdana, te daje prave toplinske vrijednosti loživih ulja.

## PRIRODNI PLIN – PROŠIRENA ANALIZA NATURAL GAS – EXTENDED ANALYSIS

**Slavica Čadež, Irma Belamarić**

INA-Industrija nafte d. d., Sektor istraživanja i razvoja, Lovinčićeva b. b, Zagreb, Hrvatska

Sastav prirodnog plina mijenja se ovisno o primarnom izvoru crpljenja, a naročito je promjenjivog i vrlo različitog sastava prirodni plin koji je produkt termodinamičkih testova ležišnih fluida odnosno plinskog kondenzata i nafte.

Post E32

Fizikalno kemijske karakteristike prirodnog plina kao što su toplinska vrijednost, Wobbeov index, gustoća, molekulska masa, faktor kompresibilnosti itd., direktno su ovisni o sastavu plina. Toplinska vrijednost prirodnog plina, prema kojoj se određuje cijena plina, značajno ovisi o prisutnosti viših ugljikovodika. Stoga veliku važnost ima identifikacija i kvantitativno određivanje viših ugljikovodika. Sastav, molekulska masa i gustoća prirodnog plina važni su čimbenici u interpretaciji sastava ležišnih fluida na temelju termodinamičkih testova pri različitim uvjetima tlaka i temperature, jer se koriste u daljnjim matematičkim proračunima. Matematički modeli ležišta i simulacije razrade zahtijevaju izvrsne analitičke podatke, koji se mogu osigurati proširenom analizom plina.

Plinsko kromatografski sustav koji se sastoji od plinskog kromatografa (model HP 6890) s dvije analitičke kolone, detektora toplinske vodljivosti i plameno-ionizacijskog detektora, pneumatskih ventila i elektronske kontrole protoka te programske podrške za praćenje svih potrebnih uvjeta analize, kalibraciju, proračun sastava i fizikalno kemijskih karakteristika, omogućava određivanje ugljikovodika od C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> te inertnih komponenata N<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub> u prirodnom plinu.

Proširena kromatografska analiza prirodnog plina potpuno zadovoljava zahtjev proizvodnje ležišnih ugljikovodika i karakterizaciju plina za komercijalne svrhe.

**ULOGA KROMATOGRAFSKIH I VEZANIH SUSTAVA  
U ANALIZI BIOMARKERA****THE ROLE OF CHROMATOGRAPHIC AND  
HYPERENATED TECHNIQUES IN BIOMARKER  
ANALYSES****Nada Uzorinac<sup>1</sup>, Snježana Blažeković<sup>1</sup>, Sanda Telen<sup>1</sup>, Tatjana Tomić<sup>1</sup>,  
Nikola Šegudović<sup>1</sup>, Anđa Alajbeg<sup>2</sup>**<sup>1</sup>INA, SIR, Lovinčićeva b. b., Zagreb, Hrvatska<sup>2</sup>INA, SSP, Lovinčićeva b. b., Zagreb, Hrvatska

Post E33

Biomarkeri su kompleksni molekularni fosili nastali iz jednom živućih organizama. Oni su sastavni dio sirove nafte kao i matičnih stijena iz kojih nafta potječe. Njihovim poznavanjem omogućuje se određivanje porijekla nafte i matičnih stijena te njihova korelacija, zrelost nafte te osnovne karakteristike nafte [1]. Postoji cijeli niz biomarkera pretežito parafinskog karaktera (fitan, pristan) do složenih pentocikličkih (sterani) i mono- i poli-aromatskih struktura (steroidi), ponekad s inkomponiranim hetero-atomom, npr. sumporom. Određivanje biomarkera nezamislivo je bez ekstrakcijskih odnosno kromatografskih i složenih kromatografskih tehnika [2]. Počevši od uzoraka sirove nafte (bitumena), prvi korak je izdvajanje dijela topivog u *n*-alkanima (maltena) od netopivog dijela (asfaltena) koji se odijele filtriranjem. Maltenski dio se zatim tehnikom tekućinske kromatografije odvoji u nekoliko karakterističnih klasa ugljikovodika: zasićeni (parafini, isoparafini, nafteni), aromati (mono, di-, tri- i više) te polarni spojevi. Ovako pripremljene klase analiziraju se pomoću vezanog sustava plinska kromatografija/spektroskopija masa. U analitičkom radu tome prethodi kapilarna plinska kromatografija.

U radu su korišteni uzorci sirove nafte različitog porijekla i različitih karakteristika. Za određivanje pojedinih klasa ugljikovodika odnosno grupnog sastava nafte korištena je tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti normalnim fazama (NP HPLC) u analitičkom, polupreparativnom i preparativnom području. Pojedine grupe ugljikovodika analizirane su pomoću kapilarne plinske kromatografije, a za određivanje biomarkera korišten je vezani sustav plinska kromatografija/spektrometrija masa.

Određeni su omjeri pojedinih biomarkera. Na osnovu dobivenih rezultata definirani su: porijeklo i zrelost nafte te osnovne karakteristike nafte.

[1] K. E. Peters, J. M. Moldowan, *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*, Prentice Hall, XVI Englewood Cliffs, New Jersey, 1993., str. 363.

[2] Y. Li, R. Michels, L. Manusy, S. Fleck, P. Faure, *Fuel* **81** (2002) 747.

**STARENJE TALJENIH UZORAKA U  
SPEKTROMETRIJI X-ZRAKA I t-TEST**  
**MELTED SAMPLE AGEING IN X-RAY EMISSION  
SPECTROMETRY AND t-TEST**

**Nikol Radović<sup>1</sup>, Vjera Novosel-Radović<sup>2</sup>, Katica Dužić<sup>2</sup>, Franjo Šafar<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Geodetski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 26, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Željezara Sisak, M. Cvetkovića 2, Sisak, Hrvatska

Post E34

Istražen je utjecaj vremena starenja standardnih uzoraka, pripremljenih tehnikom taljenja [1] na vrijednosti mjerenih relativnih intenziteta spektrometrijom emisije rendgenskih zraaka, uz uporabu t-testa. Za istraživanje su uporabljeni modelni uzorci, pripremljeni od certificiranog uzorka sintera BSC 380. Usitnjeni (5 minuta u WC karbidnom priključku) i homogenizirani (25 minuta u polietilenskom priključku) uzorci (u mlinu za usitnjavanje i homogenizaciju, tipa Spex) smjesom topitelja ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{NaNO}_3$ ; 100 : 10 : 5 : 2,5) u omjeru 1 : 100 su taljeni u komornoj peći 1000°C/ 25 minuta i lagano hlađeni na zraku. Za taljenje je uporabljen grafitni lončić [2], vlastite izrade. Istovremeno je pripremljeno više skupina uzoraka perli. Svaka skupina perli je sadržavala po pet uzoraka. U svakom uzorku relativni intenzitet: SiK, CaK i FeK je sukcesivno mjeren pet puta. Sva mjerenja su izvršena na poluautomatskom rentgenskom spektrometru, tipa Philips (anoda Cr, 20 mA/45KV). Uzorci perle dobre protaljivosti/pozitivnog t-testa[3] pohranjeni su u eksikator i mjereni nakon 1, 10, 20, 30, 60, 90, 180, 360, 720, 1080 i 1440 dana stajanja.

Rezultati mjerenja, upućuju na promjenu izmjerenih vrijednosti relativnih intenziteta analitičkih linija SiK, CaK i FeK s vremenom stajanja. Tako nakon 1440 dana stajanja uzorka perle vrijednost izmjerenih relativnih intenziteta analitičkih linija u odnosu na početnu (0 dana stajanja) se smanjuje za 35 % SiK, 20 % CaK i 8% FeK<sub>α</sub>. Prema literaturnim podacima [4, 5] nastale promjene u vrijednostima izmjerenih relativnih intenziteta vjerojatno su posljedica mikrostrukturnih promjena uzrokovanih stajanjem uzorka.

[1] R. V. Grieken, A. A. Markowicz, *Handbook of X-Ray Spectrometry, Sample Preparation for X-Ray Fluorescence*, Marcel Dekker, Inc. New York, 2002, pp. 933-976.

[2] Vj. Novosel-Radović, Da. Maljković, N. Nenadić, *X-Ray Spectrometry* **12** (1984) 8-10.

[3] P. S. Mann, *Introductory Statistics*, John Wiley & Sons, New York, 2001, pp. 440-445.

[4] K. Ohles, *Z. Anal. Chem.* **286** (1977) 36-40.

[5] Vj. Novosel-Radović, Da. Maljković, N. Nenadić, *X-Ray Spectrometry* **13** (1984) 148-150.

**SASTAV MASNIH KISELINA NEUTRALNIH  
I POLARNIH FRAKCIJA LIPIDA TKIVA JETRE  
I MESA FRATRA, *DIPLODUS VULGARIS***

**NEUTRAL AND POLAR LIPID FRACTIONS FATTY  
ACID COMPOSITIONS OF *DIPLODUS VULGARIS*  
LIVER AND MUSCLE TISSUE**

**Jadranka Varljen<sup>1</sup>, Lara Batičić<sup>1</sup>, Gordana Sinčić-Modrić<sup>1</sup>,  
Neven Varljen<sup>1</sup>, Miljenko Kapović<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Department of Chemistry and Biochemistry,

<sup>2</sup>Department of Biology, Faculty of Medicine, University of Rijeka,  
Braće Branchetta 20, Rijeka, Croatia

Post E35

The liver and muscle tissue of the common two-banded seabream, *Diplodus vulgaris* from the North Adriatic have been analysed. Total lipids were extracted from the samples according to Folch *et al.* [1]. The total lipid content amounted to  $1.1 \pm 0.3$  % in the edible muscle tissue and  $4.5 \pm 1.0$  % in the liver. Neutral (triacylglycerols) and polar (phosphatidylinositol, phosphatidylserine, phosphatidylcholine, phosphatidylethanolamine) lipid fractions were separated from the total lipid extract by thin-layer chromatography [2]. The fatty acid compositions of neutral and polar lipid fractions were determined by gas chromatography of the corresponding methyl esters. There have been identified 16 different fatty acids. The major constituents of the total fatty acids in both analyzed samples were saturates: palmitic (20.8–43.4 %) and stearic acid (6.3–33.7 %); monoenes: oleic (10.0–33.6 %) and palmitoleic acid (2.1–11.0 %); polyunsaturates: arachidonic acid 1.5– 8.6 %, docosatrienoic acid (0.8–11.6 %), eicosapentaenoic (1.1–5.5 %) and docosahexaenoic acid (1.5–9.9 %).

Statistically significant difference in the relative ratios of the eicosapentaenoic acid was found in phosphatidylethanolamine when comparing muscle and liver tissue ( $p < 0.01$ ). The relative ratio of the docosahexaenoic acid was statistically significantly higher in liver triacylglycerols ( $p < 0.0005$ ) and phosphatidylcholine ( $p < 0.05$ ) when comparing with the muscle tissue. It has been shown that the fish liver contains more n-3 polyunsaturated fatty acids, which are well known for their beneficial role in human health and diseases [3].

[1] J. Folch, M. Lees, G. H. Sloane-Stanley, *J. Biol. Chem.* **226** (1957) 497-509.

[2] R. J. Hamilton, S. Hamilton, *Lipid Analysis*, Oxford University Press, 1992, pp. 1-147.

[3] C. H. Ruxton, S. C. Reed, M.J. Simpson, K.J. Millington, *J Hum Nutr Diet.* **17** (2004) 449-459.

## RAZVOJ I VALIDACIJA HPLC-METODE ZA IDENTIFIKACIJU I SADRŽAJ SRODNIH SUPSTANCIJA U TIMOLOL-MALEAT KAPIMA ZA OČI

### DEVELOPMENT AND VALIDATION OF HPLC METHOD FOR IDENTIFICATION AND DETERMINATION OF RELATED SUBSTANCES IN TIMOLOL MALEATE EYE DROPS

Danijela Štanfel, Maša Safundžić

“JADRAN” Galenski Laboratorij d. d., Pulac b. b., Rijeka, Hrvatska

Post E36

S ciljem dobivanja točne i prikladne metode za identifikaciju i određivanje sadržaja srodnih supstancija u gotovom proizvodu, timolol maleat kapima za oči, razrađena je i validirana HPLC metoda. Izabrana HPLC metoda za identifikaciju i određivanje sadržaja srodnih supstancija u gotovom proizvodu, timolol maleat kapima za oči, je validirana, a rezultati validacije pokazuju zadovoljavajuću prikladnost kromatografskog sistema. Pri validaciji su ispitani sljedeći parametri: selektivnost, ponovljivost mjerenja, pouzdanost pripreve otopina, međupouzdanost, linearnost, točnost, područje rada, granica detekcije i kvantifikacije, stabilnost mjernih otopina te otpornost uz sljedeće uvjete:

- mobilna faza: 0,02 mol dm<sup>-3</sup> natrij oktansulfonat : metanol = 60 : 40 uz gradijentni program
- $\lambda = 295$  nm
- protok 1 cm<sup>3</sup>/min
- kolona: NUCLEOSIL 100 C-18, 250x4,0 mm I. D., 5 m Machery-Nagel
- HPLC sustav: Agilent 1100 Series

te sljedeće rezultate:

- ponovljivost mjerenja (za morfolin derivat: RSD=1,52%; za izomer: RSD=0,41%; za dimer: RSD=0,15%)
- pouzdanost pripreve otopine (za morfolin derivat: RSD=3,31%; za izomer: RSD=0,82%; za dimer: RSD=0,83%)
- međupouzdanost (za morfolin derivat: RSD=1,88%; za izomer: RSD=0,72%; za dimer: RSD=2,37%)
- linearnost (za morfolin derivat:  $R^2=0,9954$ ; za izomer:  $R^2=0,9993$ ; za dimer:  $R^2=0,993$ )
- točnost (za morfolin derivat: RSD=2,54% i povrat=101,66%; za izomer: RSD=1,16% i povrat=101,42%; za dimer: RSD=1,39% i povrat=101,35%)
- područje rada (za sve srodne supstancije: 50-200% s obzirom na zahtjev 0,2%)
- granica detekcije (za morfolin derivat: 0,0096%; za izomer: 0,0094%; za dimer: 0,0085%)
- granica kvantifikacije (za morfolin derivat: 0,0208%; za izomer: 0,0187%; za dimer: 0,0187%)
- stabilnost otopine ispitana unutar 24 sata (za morfolin derivat: RSD=0,94%; za izomer: RSD=1,46%; za dimer: RSD=0,90%)

## PRIPRAVA BAKAR ISE S POLI(VINIL-KLORIDOM) KAO INERTNOM MATRICOM

### PREPARATION OF COPPER ISE WITH PVC AS INERT MATRIX

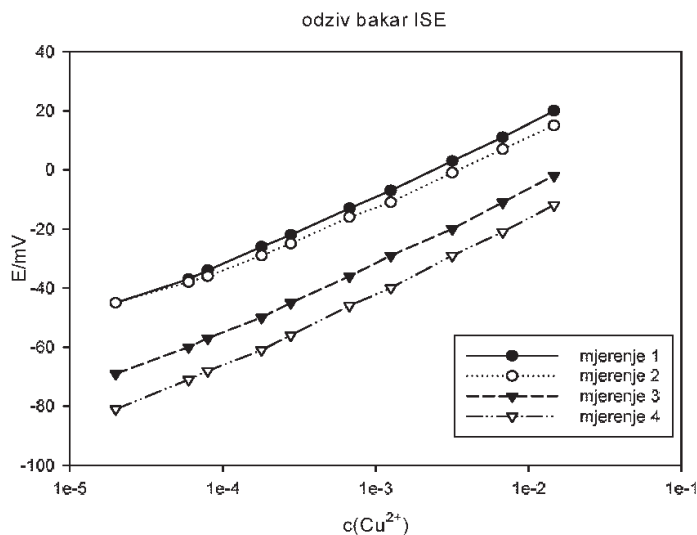
Marijo Buzuk, Slobodan Brnić, Marija Bralić, Filipa Caktaš

Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, Split, Hrvatska

Prpripravljena su dva osnovna materijala za izradu ISE na bakrove(II) ione. Dobiveni su miješanjem PVC-a sa smjesom sulfida i to: a) smjesa sulfida dobivena odvojenim taloženjem CuS i Ag<sub>2</sub>S; b) smjesa sulfida dobivena njihovim sutaloženjem (Cu<sub>x</sub>Ag<sub>y</sub>S). Elektrode pripravljene iz odvojeno istaloženih sulfida nisu pokazale nikakvu osjetljivost na [Cu<sup>2+</sup>], bez obzira na njihovu izvedbu, te se takve elektrode ne mogu koristiti kao ISE za bakrove (II) ione.

Sve elektrode pripravljene iz materijala dobivenog iz sutaloženih sulfida pokazale su osjetljivost na promjenu koncentracije bakrovih(II) iona. Elektrode membranske izvedbe dobivene miješanjem Cu<sub>x</sub>Ag<sub>y</sub>S s PVC-om daju linearni odziv kako u slučaju kada je upotrijebljen unutarnji mokri kontakt, tako i u slučaju kada je upotrijebljen unutarnji suhi kontakt. Područje linearnosti nalazi se između  $2 \times 10^{-1} \dots 1 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ .

Post E37



Najbolje rezultate prema kriterijima područja linearnosti i granice detekcije dale su elektrode kod kojih je membrana lijepljena na plastično tijelo. Manji dodatak PVC (s 5 na 2,5 %) skraćuje vrijeme za koje elektroda gubi odziv. Vremenom membranske elektrode gube odziv što se može pripisati promjenama u sastavu na površini membrane, tj. vjerojatnoj oksidaciji Cu(I) u Cu(II) ione.

## STATISTIČKA OBRADA ANALIZE ORTO-FOSFATA U GRADSKOJ OTPADNOJ VODI

## STATISTIC ELABORATION OF ANALYSIS OF ORTHO-PHOSPHATES IN CITY WASTE WATER

**Filipa Caktaš, Marija Bralić, Slobodan Brinić, Marijo Buzuk**

Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, Split, Hrvatska

Post E38

Određivanje fosfora kao i drugih nutritivnih tvari u uzorcima otpadne vode je od velikog značaja za kemiju okoliša. Koncentracija fosfata u vodama mora biti ispod 0,01 mg/L za vrlo čiste vode, te do nekoliko mg/L u otpadnim vodama [1]. Opterećenost otpadnih voda nutrientima ukazuje na moguću pojavu eutrofikacije, s tim u svezi važan je odnos koncentracija dušika i fosfora [2]. Analizirana je gradska otpadna voda koja je pročišćavana samo mehanički te kao takova ispuštana u prirodni recipijent (more). Korištena je spektrometrijska metoda uz kositrov (II) klorid kao reducens. Standardna metoda koja uključuje formiranje fosfomolibdenovog kompleksa prilagođena je određivanju fosfata u otpadnim vodama.

Za procjenu točnosti analize korištena je statistička obrada podataka, obrađeni su slijedeći parametri: srednje koncentracijske vrijednosti ( $\bar{x}$ ), standardno odstupanje ( $s$ ), minimalne koncentracijske vrijednosti ( $\min$ ), maksimalne koncentracijske vrijednosti ( $\max$ ), medijan, te koeficijent odstupanja tj. varijacije (KV). Raspon izmjerenih vrijednosti koncentracija fosfata je velik i kreće se između 11 i 17 mg/L, medijan uglavnom iznosi od 5-6 mg/L te ne odstupa mnogo od prosječnih vrijednosti, dok koeficijent varijacije ima visoke vrijednosti.

[1] A. Munoz, F.M. Torres, J.M. Estela, V. Cerda, *Anal. Chim.* **350** (1997) 21.

[2] A. Kontas, F. Kucuksezgin, O. Altay, E. Uluturhan, *Environ. Int.* (2003) 1.



## ODREĐIVANJE FLAVONOLA U VOĆU HPLC-METODOM

### DETERMINATION OF FLAVONOLS IN FRUITS BY HPLC METHOD

Lidija Jakobek, Marijan Šeruga

Zavod za fundamentalnu i primijenjenu kemiju, Prehrambeno tehnološki fakultet,  
Sveučilišta J. J. Strossmayera, Kuhačeva 18, Osijek, Hrvatska

Post E39

Flavonoli su dio velike grupe polifenolnih spojeva (sekundarnih biljnih metabolita). Pojavljuju se u obliku *O*-glikozida, a najčešći šećerni ostatak je D-glukoza. U posljednje vrijeme privukli su značajnu pažnju zbog mnogih pozitivnih utjecaja na zdravlje ljudi, djelujući kao antioksidansi i antikancerogeni. Osim toga, prirodni antioksidansi sve više zamjenjuju sintetičke antioksidanse u prehrambenim proizvodima, zbog strogih sigurnosnih standarda koje moraju zadovoljiti prehrambeni proizvodi. Stoga postoji trajni interes za određivanje flavonola u različitim prehrambenim proizvodima i hrani.

U ovom radu određivani su flavonoli (kvercetin, miricetin i kempferol) u različitim vrstama voća (crni ribiz, crveni ribiz, borovnica, bazga, aronija, kupina, malina, jagoda, višnja, trešnja). Voće je ubrano na području Slavonije i smrznuto do analize. Glikozidi flavonola su ekstrahirani i hidrolizirani u aglikone pomoću 50 %-tne (v/v) vodene otopine metanola koja sadrži HCl (1,2 M). Ekstrakcija i hidroliza provedena je u trajanju od 2 sata na temperaturi od 85 °C. 20 ml ekstrakta ispareno je na temperaturi od 35 °C do suha, a ostatak je otopljen u 2 ml metanola, filtriran kroz membranski filter veličine pora 0,45 μm (VariSep PTFE, Varian) i injektiran u HPLC sustav. Aglikoni flavonola određeni su reverzno faznom HPLC metodom. Korištene su dvije pokretne faze: pokretna faza A (0,1 % otopina H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) i mobilna faza B (100 % metanol). Provedena je gradijentna elucija: od 0-30 min s 95 % A na 20 % A; održavanje uvjeta od 30-33 min na 20 % A; od 33-35 min s 20 % A na 95 % A. Analiza je provedena na HPLC analitičkom sustavu (Varian, USA), sastavljenom od Pro-Star 230 ternarne gradijentne pumpe, 310 UV/Vis detektora i ProStar 330 PDA detektora, te OmniSpher C18 kolone (dimenzija 250 x 4,6 mm, veličine čestica punjenja 5 μm) s ugrađenom predkolonom (ChromSep 1 cm x 3 mm).

Kvercetin je nađen i kvantificiran u svim analiziranim uzorcima voća, u količini od 2,67-143,67 mg/kg svježe mase voća. Miricetin je identificiran u crvenom i crnom ribizlu, u količini od 1,74-21,26 mg/kg svježe mase voća. Kempferol je nađen u višnji i jagodi, u količini 0,84-5,20 mg/kg svježe mase voća. Dobiveni rezultati u skladu su s ranije objavljenim literaturnim podacima. U postupku validacije predložena HPLC metoda pokazala se kao brza, precizna i selektivna metoda za određivanje flavonoida u raznim vrstama voća i voćnim sokovima.

**KEMOMETRIČKA ANALIZA USPJEŠNOSTI  
RAZLIČITIH MLAZNICA NAMIJENJENIH ZA  
KEMIJSKU ZAŠTITU NA PLANTAŽI JABUKA**

**CHEMOMETRICAL EVALUATION OF  
EFFECTIVENESS OF DIFFERENT NOZZLES USED  
FOR CHEMICAL PROTECTION OF APPLE  
PLANTATIONS**

Post E40

**Katja Serdt<sup>1</sup>, Mitja Kolar<sup>1</sup>, Mario Lešnik<sup>2</sup>,  
Aleksandra Lobnik<sup>3</sup>, Cvetka Pintar<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering,  
17 Smetanova, Maribor, Slovenia

<sup>2</sup>University of Maribor, Faculty of Agriculture, 30 Vrbanska, Maribor, Slovenia

<sup>3</sup>University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering,  
17 Smetanova, Maribor, Slovenia

<sup>4</sup>Agricultural College of Ptuj, 25 Volkmerjeva, Ptuj, Slovenia

A comparison of data gathered during application of pesticides containing copper against some apple pests with standard versus drift-reducing nozzles was made in trials in two intensive orchards in Slovenia. Effectiveness of standard and drift-reducing nozzles was evaluated by treatment of copper content measurements during the growth period at seven defined distances.

The concentration of copper was determined by atomic absorption spectroscopy. The samples were collected on filter paper plates that were stored in 25% HNO<sub>3</sub>. For covering the whole concentration range three calibration curves were always prepared fresh in the same matrix solution as samples.

Several chemometrical tools were used for the evaluation of the data gathered: cluster analysis (CA), factor means analysis, regression lines, principal component analysis (PCA) and ANOVA.

The result of the study shows the connection between concentration of copper and use of different nozzles. Also, influences of other factors and conditions were considered: distance of gathering vessels, wind, sequence of spraying, quantity of leaves and orchard location.

[1] M. Lešnik, C. Pintar, A. Lobnik, M. Kolar, *Crop Protection* **24** (2004) in press.

[2] *STATGRAPHICS Plus*, Manugistics Inc., Rockville, MD, U.S.A., 2001.

[3] R. G. Brereton, *Chemometrics*, J. Wiley & Sons, University of Bristol, 2002.

**KLASIFIKACIJA I KARAKTERIZACIJA RAZLIČITIH  
VRSTA BIJELOG VINA UPOTREBOM  
MULTIVARIJANTNE ANALIZE PODATAKA****CLASSIFICATION AND CHARACTERIZATION  
OF VARIETAL WHITE WINES BY MULTIVARIATE  
DATA ANALYSIS****Katja Serdt<sup>1</sup>, Darinka Brodnjak-Vončina<sup>1</sup>, Jan Mocak<sup>2</sup>**<sup>1</sup>University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering,  
Smetanova 17, Maribor, Slovenia<sup>2</sup>University of St. Cyril and Metod, Faculty of Natural Sciences, Nam. J. Herdu 2,  
Trnava, Slovakia

Post E41

Forty-six varietal white wines (*Welsch Riesling*, *Grüner Veltliner* and *Chardonnay*), produced by two important Slovak wine producers in 1999 and 2000, were characterized by (1) standard chemical and physical properties of wine (concentrations of free SO<sub>2</sub>, total SO<sub>2</sub>, total acids, volatile acids, citric acid, malic acid, tartaric acid, lactic acid, sugar by Shoorle, glucose, fructose, alcohol, polyphenols, total extract, extract without sugar, plus ash, pH, and density as further measured variables), (2) concentrations of thirty-five volatile compounds (mostly esters, alcohols, and carboxylic acids), identified and determined by GC-MS, (3) sensorial quality (taste, colour, bouquet, total points – as the sum given for taste, colour, bouquet and clarity of the sample) evaluated by a panel of seven experts.

Several multivariate methods of data analysis were used for assessment of interrelations among the selected variables (the wine properties specified above) as well as for the classification of the studied wine samples: principal component analysis, correlation analysis, cluster analysis (hierarchical methods and K-Means procedure), discriminant analysis (linear, quadratic and regularized), logistic regression (two-group as well as multinomial), accompanied by various kinds of ANOVA.

The following classification criteria were used: (a) wine variety, (b) vintage, (c) producer, (d) wine quality according to comprehensive sensorial evaluation – total points, (e) taste of wine, (e) wine bouquet. In the last three cases either 2 classes of wine samples were established using the median of the given points or 3 classes were defined according to the lower and upper terciles (33,3 and 66,7 % of the ranked data). A variable reduction was performed in discriminant analysis and logistic regression using backward as well as forward feature reduction procedures; in this way a successful wine classification, usually close to the 100 % limit, was obtained with a smaller set of the most effective variables. The most successful was classification according to vintage, producer and variety, classification by sensorial criteria was less successful but still very efficient. More details will be given mainly for the mutual dependence between sensorial and chemical/physical variables and the ways of wine samples classification by sensorial variables.

**POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE  
KONCENTRACIJE SLOBODNIH KLORIDNIH  
IONA U BETONU**

**POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF FREE  
CHLORIDE IONS IN CONCRETE**

**Mitja Kolar<sup>1</sup>, Kurt Kalcher<sup>2</sup>, YiJung Grosse-Eschedor<sup>2</sup>, Franc Švegl<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, University of Maribor,  
Smetanova 17, Maribor, Slovenia

<sup>2</sup>Karl Franzens Universität Graz, Heinrichstrasse 28, Graz, Austria

<sup>3</sup>Slovenian National Building and Civil Engineering Institute, Dimičeva 12,  
Ljubljana, Slovenia

Post E42

Chloride ions dissolved in pore water of concrete represent permanent danger for corrosion of steel of reinforcement. The concentration profile of free chloride ions was detected *in-situ* that enables calculation of diffusion coefficients and prediction of durability and lifetime of reinforced concrete structures.

Direct potentiometric measurement of chloride ions in pore water of cement mortar samples was performed on specially designed 32-channel potentiometric measuring system equipped with microprocessor which enables full automation. Detection of free chloride ions in pore water was accomplished with Ag/AgCl/polymer membrane ion-selective electrodes (ISE). The chloride selective polymer membrane was composed of about 16 % methyltriethyl ammonium chloride, 31 % PVC and 53 % 2-nitrophenyl octyl ether. W/WO<sub>x</sub> electrodes were used as internal reference electrodes. The ingress of chloride ions into mortar sample equipped with more than 30 sensor elements was monitored over three months period.

The diffusion parameters for chloride ions were calculated from concentration-time and concentration-depth profiles.

**KROMATOGRAFSKO ODREĐIVANJE  
I ULTRAZVUČNA EKSTRAKCIJA GLIFOSATA IZ TLA  
CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION  
AND ULTRASONIC EXTRACTION OF GLYPHOSATE  
FROM THE SOIL**

**Anita Zelenika<sup>1</sup>, Sandra Babić<sup>2</sup>, Marija Kaštelan-Macan<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Faculty of Agriculture, University of Mostar, Kralja Zvonimira 14, Mostar,  
Bosnia and Herzegovina

<sup>2</sup>Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb,  
Marulićev trg 19, Zagreb, Croatia

Post E43

Glyphosate belongs to group of organ-phosphorous pesticides and has very huge application. In this paper qualitative determination of glyphosate in two types of different soils are presented. The procedure consists of ultrasonic extraction, thin-layer chromatography and videodensitometric detection. Silanized silica was used as stationary phase, and mixture ethanol/water/acetic acid in volume ratio 6:3,5:0,5 was used as solvent system. The soil A is contains 1.9 % of organic matter, while soil B contains 4.3 % of organic matter. From both of soils glyphosate was extracted using 0.1 mol L<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> solution, and it was detected by spraying with 0.3% ninhydrine solution in ethanol. Mineral composition of soils was determined and interaction among glyphosate and soil ingredients was discussed.

**BUTIRILTIOKOLINSKI ENZIMSKI SENZOR  
ZA DETEKCIJU INHIBITORA KOLINESTERAZE  
U REALNOM UZORKU**

**BUTYRYLTHIOCHOLINE ENZYME SENSOR  
FOR DETECTION OF CHOLINESTERASE INHIBITORS  
IN REAL SAMPLE**

**Ismet Tahirović<sup>1</sup>, Kurt Kalcher<sup>2</sup>, Aida Šapčanin<sup>3</sup>, Zdravko Pujić<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institute for Biochemistry, Faculty of Natural Sciences, Zmaja od Bosne 33-35,  
Sarajevo, Bosnia and Herzegovina

<sup>2</sup>Institute for Analytical Chemistry, Karl-Franzens University, Universitaetplatz 1,  
Graz, Austria

<sup>3</sup>Institute for Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Čekaluša 90,  
Sarajevo, Bosnia and Herzegovina

Post E44

The detection of inhibitors of cholinesterases using an amperometric sensor based on carbon paste modified with Co (II)-phtalocyanine with free butyrylcholinesterase (BchE) in solution was investigated. Butyrylthiocholine was used as a substrate. The released thiocholine was detected at + 250 mV (vs. Ag/AgCl reference electrode) after hydrolysis. The resulting current (in the absence of inhibitors in the solution) was used as a measure of BchE activity (blank). Phosalone-PESTANAL® as a BchE inhibitor, an organophosphorus pesticide, was studied. The relative inhibition (RI) was evaluated and used for establishing calibration curves. In this way, 40 µg L<sup>-1</sup> of phosalone can be detected in 5 minutes. Potato from supermarket was used as a real sample and had about 30 % of RI.

**VOLTAMMETRIJSKO ODREĐIVANJE TRAGOVA METALA U VODOTOKU RIJEKE IBAR****VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF TRACE METALS IN WATERCOURS OF IBER RIVER****Tahir Arbneshi, Hilmi Hasimja, Mujë Rugova**Kemijski odsjek, Prirodoslovno-Matematički Fakultet, Sveučilište u Prištini,  
Nëna Tereze, nr. 5, Prishtinë, Kosovë

Post E45

Prirodne vode sadrže praktički sve kemijske elemente u vrlo širokom koncentracijskom rasponu. Ekotoksični metali su u prirodnim vodama vrlo razrijeđeni. Tragovi metala nisu biorazgradivi, te se koncentriraju u sedimentu i bioti tijekom biogeokemijskog ciklusa. Tijekom proteklih desetljeća razvijeni su novi analitički postupci za određivanje koncentracija i kemijskih oblika otopljenih tragova metala u vodi. Ukupne koncentracije metala dobivaju se mjerenjima zakiseljenih uzoraka vode. Suvremeni razvoj elektrokemijskih tehnika omogućava osjetljive, specifične i reproducibilne analize velikog broja uzoraka vode i to na razinama znatno manjim od  $10^{-9}$  M. Voltometrija s anodnim otapanjem (ASV) jedna je od najviše korištenih elektrokemijskih metoda za određivanje otopljenih tragova metala [1].

U ovom radu analizirani su uzorci filtrirane vode rijeke Ibar. Metodom dodatka standarda u uzorcima riječne vode diferencijalnom pulsnom voltametrijom anodnog otapanja (DPASV) određivane su koncentracije metala Pb, Cu, Zn i Cd. Voltametrijsko određivanje tragova metala (Pb, Cu, Zn i Cd) u prirodnim vodama prihvaćeno je zbog pouzdanosti, točnosti, jednostavnosti pripreme uzorka i brzine određivanja [2].

Istraživanja su pokazala da su koncentracije metala varijabilne i iznose 0,15 – 1,0 mg/L za olovo, 0,01 – 0,08 mg/L za bakar, 0,05 – 1,2 mg/L za cink i 0,002 – 0,01 mg/L za kadmij. Povišene koncentracije olova i cinka zabilježene su u uzorcima iz mjerne postaje na izlasku rijeke Ibar iz grada Mitrovice (mjesto gdje se spajaju rijeke Ibar i Sitnica).

Dobiveni rezultati poslužit će za procjenu sadašnjeg stanja vode rijeke Ibar na lokaciji Suhodol, Zhabare i na izlazu rijeke Ibar iz grada Mitrovice. Istraživanje je provedeno da se utvrdi odnos dobivenih rezultata DPASV metodom prema rezultatima dosadašnjih istraživanja drugim metodama, te da se ustanove mogućnosti primjene metode u okviru budućih istraživanja ekosustava rijeke Ibar [3].

- [1] D. Omanović, Ž. Peharec, T. Magjer, M. Lovrić, M. Branica, *Electroanalysis* **6** (1994) 1029.
- [2] DIN 38406 Teil 16, Deutsche Norm, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser und Schlammuntersuchung, 1990.
- [3] M. Rugova, S. Jusufi, T. Gjeçbitriqi, H. Hasimja, *Bilten Jug. društva za zaštitu voda* **82-84** (1989) 34-38.





F

REAKCIJSKO INŽENJERSTVO  
REACTION ENGINEERING



# F

## Usmena priopćenja Oral Presentations



## OPTIMIZACIJA PROCESA TERPOLIMERIZACIJE I SVOJSTAVA POLIMERA NA TEMELJU STIRENA I ALKIL-METAKRILATA U OTOPINI

## OPTIMIZATION OF STYRENE AND ALKYL METHACRYLATE TERPOLYMERIZATION PROCESS AND POLYMER PROPERTIES IN SOLUTION

Zvonimir Janović<sup>1</sup>, Ante Jukić<sup>1</sup>, Elvira Vidović<sup>1</sup>,  
Jakov Romano<sup>2</sup>, Ankica Barišić<sup>3</sup>, Meri Picek<sup>3</sup>

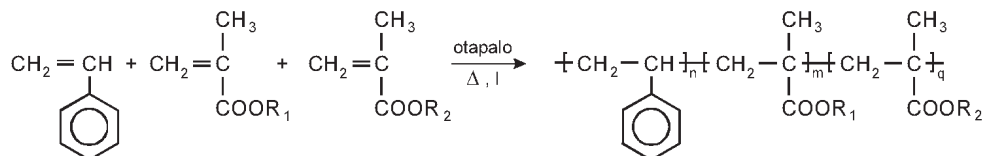
<sup>1</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu,  
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>INA, Sektor istraživanja i razvoja, Zagreb, Hrvatska

<sup>3</sup>Maziva Zagreb d.o.o., Zagreb, Hrvatska

Usm F1

Proveden je postupak optimizacije procesa polimerizacije smjese triju monomera, stirena, dodecil-metakrilata i oktadecil-metakrilata i primjenskih svojstava dobivenih terpolimera – aditiva za poboljšanje reoloških svojstava mineralnih mazivih ulja. Procesi polimerizacije provedeni su u šaržnom kotlastom reaktoru uz promjenljiv sastav smjese monomera, u otopini ksilena, odnosno baznog mineralnog ulja pri izotermnim uvjetima (100 °C).



Na temelju Alfrey-Goldfingerove jednadžbe terpolimerizacije i poznatih kinetičkih veličina, omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti monomernih parova, izračunati su pojedinačni i binarni azeotropni sastavi monomernih sastavnica. Za opis procesa primijenjen je teorijski kinetički model preinačene šaržne polimerizacije sa stalnim, jednolikim dodavanjem otopine inicijatora. Pripravljenim terpolimerima određena je strukturna građa, raspodjela i prosječne veličine molekularnih masa metodom kromatografije isključenja po veličini (SEC), te reološka svojstva otopina u ulju, kinematička viskoznost na 40 i 100 °C, indeks smične stabilnosti, indeks viskoznosti i stinište, normiranim metodama.

Ustanovljena je funkcijska povezanost strukturnih svojstava pripravljenih terpolimera, posebice parametara raspodjele molekularnih masa te primjenskih svojstava aditiva izraženih indeksima smične stabilnosti i viskoznosti.

[1] Z. Janović, *Polimerizacije i polimeri*, HDKI – Kemija u industriji, Zagreb, 1997.

[2] K. H. Reichert, *Polymer Reaction Engineering*, Technische Universität, Berlin, 1998.

[3] A. Jukić, M. Rogošić, K. Sarić, Z. Janović, *Kemija u industriji* **52** (2003) 473.

**UTJECAJ DIFUZIJE NA ZNAČAJKE  
MONOLITNOG REAKTORA**  
**INFLUENCE OF DIFFUSIONAL PHENOMENA ON  
PERFORMANCE OF A MONOLITH REACTOR**

**Jasna Horvat<sup>1</sup>, Jeromé Le Cunff<sup>1</sup>, Andrea Katović<sup>2</sup>  
Anastasia Macario<sup>2</sup>, Vesna Tomašić<sup>1</sup>, Zoran Gomzi<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb,  
Marulićev trg 19, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Lab. di Chimica Industriale, Dip. Ingegneria Chimica e dei Materiali,  
Università della Calabria, Ponte P. Bucci, Cubo 45 A, Rende (CS), Italia

Usm F2

Monolithic or structured catalyst supports and reactors are widely used for gas treatment applications, such as cleaning of automotive exhaust gases and industrial off-gases [1].

This work describes the development and validation of a heterogeneous two-dimensional model of a catalytic monolith reactor, which accounts for inter- and intra-phase diffusional limitations. Direct decomposition of nitric oxide (NO) was used as a model reaction. A home-made monolith reactor was based on Cu/ZSM-5 as the main catalytic material. The prepared monolith samples were characterized by several techniques. Laboratory scale activity tests were carried out in an integral monolith reactor, operating under atmospheric pressure at different temperatures and at various space times. The catalyst activity for NO removal was evaluated by conversion of NO into N<sub>2</sub>, when the reaction reached steady state. The details about the experimental apparatus and procedures for the reaction product analysis are given elsewhere [2].

The proposed model was validated by comparing the experimental data and values predicted by the reactor model. NO decomposition kinetics was described by LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) type of rate equation. The kinetic parameters were estimated from the experimental data using the modified differential method and Nelder-Mead method of non-linear optimization. The interphase mass transfer coefficients were derived from the concentration gradients, applying appropriate boundary conditions. Additional validation of the reactor model was based on independent experimental measurement of the effective diffusion coefficient of NO in the catalytic layer. For this purpose a modified Wicke-Kallenbach diffusion cell was used.

[1] A. Cybulski, J. A. Moulijn, *Structured Catalysts and Reactors*, Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 1-14.

[2] V. Tomašić, S. Zrnčević, Z. Gomzi, *Catal. Today* **90** (2004) 77-83.

F

Posteri  
Posters





## NASTAJANJE BIURETA PRI PROIZVODNJI UREE BIURET FORMATION IN THE UREA PRODUCTION

**Hana Prigorec<sup>1</sup>, Robert Fabek<sup>1</sup>, Ljubica Matijašević<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Petrokemija d. d., Aleja Vukovar 4, Kutina, Hrvatska

<sup>2</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska cesta 16, Zagreb, Hrvatska

Komercijalna proizvodnja uree ostvaruje se iz amonijaka i ugljičnog dioksida putem egzotermne reakcije stvaranja amonijevog karbamata koji dehidracijom prelazi u ureu. Tijekom procesa proizvodnje, osim reakcije stvaranja amonijevog karbamata i uree, odvija se i sporedna reakcija stvaranja biureta. S obzirom da se najveći dio proizvedene uree koristi u poljoprivredne svrhe, sadržaj biureta u urei je od velike važnosti zbog njegovog štetnog utjecaja na biljke.

U ovom radu opisana je simulacija rada reaktorske sekcije korištenjem ChemCAD programskog paketa, te je prikazana usporedba rezultata dobivenih ChemCAD-om i industrijskih parametara. Nadalje, ispitan je utjecaj promjene N/C molarnog omjera te tlaka pare u plaštu kondenzatora na količinu biureta koja nastaje u reaktorskoj sekciji.

Post F1

[1] C. E. Redemann, F. C. Riesenfeld, F. S. La Viola, *Ind. Eng. Chem.* **50** (1958) 633-636.

[2] C. S. Roderick, *Agricult. Food Chem.* **7** (1959) 762-763.

[3] P. J. C. Kaasenbrood, P. J. Van Den Berg, L. J. Revallier, *Agricult. Food Chem.* **11** (1963) 39-43.

## MODELIRANJE I OPTIMIRANJE PROCESA KONTINUIRANE VULKANIZACIJE

## MODELING AND OPTIMIZATION OF THE CONTINUOUS VULCANIZATION PROCESS

Vanja Kosar, Zoran Gomzi

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu  
Savska cesta 16, Zagreb, Hrvatska

Post F2

U postupku proizvodnje kabela umreženje polietilenske izolacije je važan proces o kome najvećim dijelom zavisi kvaliteta dobivenog proizvoda. Ako proces nije dobro vođen dolazi do značajnog sniženja kvalitete kabela.

Pri proizvodnji kabela s izolacijom od elastomernih smjesa ili od umreživog polietilena najčešće se upotrebljava kontinuirani postupak s tlačnom parom ili dušikom. Prednost kontinuirane vulkanizacije u parnoj cijevi je u mogućnosti proizvodnje velikih dužina kabela bez deformacije, pa i onih kod kojih je pojava povećane plastičnosti prije umreženja jako izražena. Umreženjem izolacije suhim postupkom (*dry cured vulcanisation*) u dušiku dobiva se kvalitetan i čvrst spoj između izolacije i vodljivih slojeva bez mogućnosti odvajanja pri ciklusima grijanja i hlađenja kabela u radu. Modeliranjem procesa kontinuiranog umrežavanja, uzimajući pri tome u obzir istovremenu reakciju očvršćivanja i prijenos topline, moguće je uz pomoć računala predvidjeti konačne značajke proizvoda.

Matematički model opisan je bilancom topline i bilancom tvari za istraživani sustav, koji u suštini predstavlja cijevni reaktor (jed. 1 i 2). U vulkanizacijskoj cijevi toplina se prenosi konvekcijom i vođenjem. Pri tome je potrebno uzeti u obzir i toplinu oslobođenu kemijskom reakcijom. Bilanca topline i tvari su međusobno povezane brzinom reakcije te predstavljaju sustav parcijalnih diferencijalnih jednačbi koje je potrebno riješiti uz zadane rubne uvjete.

$$u_z \rho(T) c_p(T) \frac{\partial T}{\partial z} = \lambda(T) \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + H_r \rho r_A \quad (1)$$

$$-u_z \frac{\partial c_A}{\partial z} = r_A \quad (2)$$

Uz predloženi model, simuliranjem proizvodnog postrojenja odredit će se optimalni procesni parametri, odnosno radna temperatura i brzina prolaza kabela pri kojima se dobivaju proizvodi zadovoljavajućih primjenskih svojstava prema odgovarajućim standardima.

## VOĐENJE BIOKEMIJSKIH REAKTORA METABOLIČKIM MODELOM

### METABOLIC MODEL BASED BIOCHEMICAL REACTOR CONTROL

Želimir Kurtanjek

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

Matematički modeli biokemijskih reaktora su osnova za optimalno dinamičko upravljanje biokemijskih reaktora. Zadatak optimalnog upravljanja je manipulacija intracelularnih reakcija i rasta populacije mikroorganizama u dinamički promjenljivim uvjetima. Osnovni izbor indirektnih manipulativnih veličina su pritoci makronutrienata i specifičnih aktivnih tvari (prekursora metabolita), ali i mogućnosti direktne manipulacije metabolizma primjenom genetičkog inženjerstva. Nestacionarnost uvjeta metaboličkih reakcija zahtjeva primjenu strukturnih modela kojima se odvojeno definiraju veličine stanja abiotičke faze (bilance tvari u reaktoru) i biotičke faze (bilance tvari u stanici mikroorganizma) [1]. Modeli metabolizma imaju izuzetnu kompleksnost (nelinearnost i višerazinsku regulaciju) i veliku dimenziju (varijabli stanja i parametara). Osnovni metodološki postupci analize složenih metaboličkih modela su MFA (*metabolic flux analysis*) i MCA (*metabolic control analysis*).

Post F3

U radu su pokazani rezultati simulacije složenog dinamičkog modela metabolizma bakterije *Escherichia coli* u uvjetima aerobnog uzgoja [2, 3]. Pretpostavljen je homogeni model populacije uz uvjete idealnog miješanja sastava nutrienata u reaktoru. Modelom su obuhvaćeni osnovne anaboličke reakcije glikolize, fosfatno-pentoznog puta, ciklusa limunske kiseline (TCA), i brzine rasta biomase. Dinamičke značajke ispitane su simulacijom odaziva impulsnih poremećaja izvora ugljika (glukoze). Dobiveni rezultati su osnova za primjenu postupaka redukcije dinamičkih modela primjenom kriterija teorije optimalnog upravljanja. Konačni rezultati prikazani su kao struktura definirana sintezom prijenosnih funkcija zasebnih reakcijskih podsustava (blokova) osnovnih metaboličkih puteva. Dobiveni rezultat ima za cilj primjenu optimalnog programa prihranjivanja genetički modificirane populacije mikroorganizama tijekom proizvodnje.

- [1] J. Nielsen, J. Villadsen, G. Liden, *Bioreaction Engineering Principles*, Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York, 2003, str. 119-186.
- [2] M. A. Hoque, K. Z. Siddiquee, K. Shimizu, *Biochem. Eng. J.* **19** (2004) 53-59.
- [3] D. Degenring, C. Froemel, G. Dikta, R. Takors, *J. of Process Control* **14** (2004) 729-745.

**MODELIRANJE DEAKTIVACIJE KATALIZATORA  
U DIFUZIJSKOM PODRUČJU**  
**MODELLING OF CATALYST DEACTIVATION UNDER  
DIFFUSION CONTROL CONDITIONS**

**Sandra Svilović, Davor Rušić**

Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, Split, Hrvatska

Za deaktivaciju katalizatora koja se zbiva usporednim mehanizmom, ( $A \rightarrow$  produkti,  $P \rightarrow P \downarrow$ ), predložen je kinetički model za difuzijsko područje.

Post F4

$$r_A^*(t)_{t \geq 0} = f(T, C_A(r_i, t))_{t \geq 0} g(T, q(t)/q(\tau))_{t \geq 0} \text{ za } t \in [0, \tau] \text{ i } 0 \leq r \leq R$$

koji je razvijen je uz pretpostavku da brzina reakcije ovisi o trenutačnoj pokrivenosti aktivne površine katalizatora molekulama otrova,

$$g(T, q(t)/q(\tau))_{t \geq 0}$$

i trenutačnoj koncentraciji molekula reaktanta unutar pora čestica katalizatora,

$$f(T, C_A(r_i, t))_{t \geq 0}$$

Koncentracija tvari kao funkcija temperature i vremena,  $f(T, C(t))_{t \geq 0}$  nalazi se rješavanjem jednačbe za kvazistacionarno stanje:

$$D_A \nabla^2 C_A = a(t)_{t \geq 0} r_A,$$

dok je aktivnost katalizatora dana omjerom:

$$a(t)_{t \geq 0} = r_A^*(t)_{t \geq 0} / r_A^*(t)_{t=0}$$

Valjanost modela provjerena je testiranjem s eksperimentalnim podacima dobivenim za deaktivaciju Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> katalizatora valjkastog oblika tiofenom u reakciji hidriranja benzena. Nađeno je dobro slaganje između teorijski izračunatih i eksperimentalno određenih kinetičkih parametara.

**MODELIRANJE RASPODJELE VREMENA  
ZADRŽAVANJA U BIOREAKTORU S URONJENOM  
MEMBRANOM SA ŠUPLJIM VLAKNIMA ZA OBRADU  
OTPADNIH VODA**

**MODELLING OF HYDRAULIC RESIDENCE TIME  
DISTRIBUTION (HRTD) IN A HOLLOW FIBER  
SUBMERGED MEMBRANE BIOREACTOR (HFSMBR)  
FOR WASTEWATER TREATMENT**

**Mirjana Čurlin, Helena Korajlija, Marin Matošić,  
Ivan Mijatović, Želimir Kurtanjek**

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

Post F5

In this work the modelling of hydrodynamic characteristics of a submerged hollow fibre membrane bioreactor (HFSMBR, a part of a wastewater treatment pilot plant) is described. The reactor studied was a 40 L Zenon (ZW 10) hollow-fiber submerged micro filtration membrane bioreactor; HRT (hydraulic residence time) functions were determined experimentally in the liquid flow rate range of  $7.2 - 36 \text{ L h}^{-1}$  and at the gas flow rate of  $3.4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ . The experimental determination of residence time distribution curves was performed by tracer tests with NaCl solution. The theoretical evaluation of residence time distribution was done for various combinations of perfectly stirred vessels (cascade model) and ideal plug flow in tubes (dispersion model). Average liquid residence times,  $\bar{\tau}$ , were derived as functions of the superficial liquid velocity,  $v_L$ , superficial gas velocity,  $v_G$ , and position of injection of the tracer  $h$ . The model parameters were determined by the nonlinear regression of experimental liquid residence time data. The obtained models will be used for the scale up and optimisation of the membrane bioreactor wastewater treatment plant in a real system.

- [1] B. Newell, J. Bailey, A. Islam, L. Hopkins, P. Lant, *Wat. Sci. Tech.* **37** (1998) 43-47.
- [2] M. L. Rodde-Pellegrin, C. Wisniewski, A. Grasmick, A. Tazi-Pain, H. Buisson, *Biochem Eng. J.* **11** (2002) 2-12.
- [3] S.H Yoon., H.S. Kim, I.T. Yeom, *Wat. Res.* **38** (2004) 37-46.
- [4] S. G. Lu, T. Imai, M. Ukita, M. Sekine, T. Higuchi, M. Fukagawa *Wat. Res.* **35** (2001) 2038-2048.

**ODREĐIVANJE RASPODJELE VREMENA  
ZADRŽAVANJA I VRIJEMENA MIJEŠANJA  
U BIOREAKTORU S OKVIRNOM PLOČASTOM  
MEMBRANOM ZA OBRADU OTPADNIH VODA**

**DETERMINATION OF HYDRAULIC RESIDENCE TIME  
DISTRIBUTION AND MIXING TIME IN A PLATE  
FRAME MEMBRANE BIOREACTOR FOR  
WASTEWATER TREATMENT**

Post F6

**Helena Korajlija, Mirjana Čurlin, Marin Matošić,  
Želimir Kurtanjek, Ivan Mijatović**

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

Proučavana je hidrodinamika bioreaktora s okvirnom pločastom membranom koji se koristi u obradi otpadnih voda. Injektiranjem inertne tvari (*tracer test*) eksperimentalno su određene raspodjele vremena zadržavanja i vremena miješanja u 20-litarskom Kubota membranskom bioreaktoru s mikrofiltracijskom okvirnom pločastom membranom.

Eksperimenti su provedeni za protoke kapljevite faze od  $7,5 - 18 \text{ L h}^{-1}$  i protoke zraka od  $1 - 4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ . Dobiveni rezultati pokazatelji su neidealnosti strujanja u realnom bioreaktoru, a odstupanja od idealnosti opisana su usporedbom s modelima idealnog protočnog kotlastog reaktora, odnosno idealnog cijevnog reaktora.

Rezultati pokazuju da istraživani sustav pokazuje malo odstupanje od idealnog protočnog kotlastog reaktora, te relativno veliko odstupanje od idealnog cijevnog reaktora. Stečena saznanja koristit će se za optimizaciju procesa u realnim uvjetima obrade otpadne vode.

- [1] B. Newell, J. Bailey, A. Islam, L. Hopkins, P. Lant, *Wat. Sci. Tech.* **37** (1998) 43-47.  
[2] L. J. Burrows, A. J. Stokes, J. R. West, C. F. Forster and A. D. Martin, *Wat. Res.* **32** (1999) 367-374.  
[3] M. Gavrilescu, R. Z. Tudose, *Chem.Eng. and Processing* **38** (1999) 225-238.

## IONSKA IZMJENA $Pb^{2+}$ NA PRIRODNOM ZEOLITU – MODELIRANJE PROCESA U KOLONI

## ION EXCHANGE OF $Pb^{2+}$ ON NATURAL ZEOLITE – COLUMN ION EXCHANGE MODELLING

**Nediljka Vukojević Medvidović, Jelena Perić, Marina Trgo**

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

Istraživana je ionska izmjena  $Pb^{2+}$  u koloni s nepokretnim slojem prirodnog zeolita – udio klinoptilolita 80 %. Eksperimenti su provedeni u staklenoj koloni unutarnjeg promjera 12 mm i visine 500 mm, ispunjenoj uzorkom zeolita granulacije 0,6-0,8 mm do visine 115 mm. Pomoću vakuum pumpe održavan je konstantan protok otopine  $Pb^{2+}$  i kompaktnost zeolitnog sloja.

Eksperimenti su provedeni pri izotermnim uvjetima ( $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), uz variranje protoka otopine kroz kolonu, odnosno volumne brzine ( $V=4,6-13,9\text{ BV/h}$ , *bed volume per hour*;  $v=0,53-1,59\text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ ) i početne koncentracije  $Pb^{2+}$  ( $\gamma_0=212,5-520,5\text{ mg/L}$ ). Proces izmjene je praćen određivanjem koncentracije  $Pb^{2+}$  u izlaznoj otopini u odabranim vremenskim intervalima. Ciklus izmjene ponavljan je osam puta, nakon provedbe regeneracije otopinom za regeneraciju koncentracije  $\gamma(\text{NaNO}_3) = 15\text{ g/L}$ .

Grafičkim prikazom ovisnosti  $\gamma/\gamma_0=f(\text{BV})$  dobivene su krivulje proboja tipičnog S-oblika. S povećanjem početne koncentracije  $Pb^{2+}$  i protoka otopine kroz kolonu skraćuje se vrijeme postizanja točke proboja, dok su iskoristivi kapaciteti  $K_i$  i ukupni kapaciteti  $K_u$  za sve eksperimentalne uvjete ostali gotovo konstantni.

Eksperimentalni rezultati su obrađeni primjenom teorijskog modela Bohart-Adams-Thomasa (BAT):

$$\ln\left(\frac{\gamma}{\gamma_0 - \gamma}\right) = k_1 \cdot \gamma_0 \cdot t - \frac{k_1 \cdot K_i \cdot m}{V} = k_1 \cdot \gamma_0 \cdot \left(t - \frac{K_i \cdot m}{\gamma_0 \cdot V}\right) = k \cdot (t - \tau)$$

Grafičkim prikazom  $\ln[\gamma/(\gamma_0 - \gamma)] = f(t)$  dobivena su izvrsna slaganja eksperimentalnih rezultata s pravcem ( $R^2 = 0,944-0,996$ ), što ukazuje da primijenjeni teorijski model dobro opisuje proces izmjene. Izračunati su parametri BAT modela  $k$  i  $\tau$ , gdje  $\tau$  predstavlja vrijeme izmjene u kojem se postiže  $\gamma = \gamma_0/2$ , te su nacrtane teorijske krivulje proboja. BAT model je primijenjen za simuliranje krivulja proboja za različite uvjete izmjene (početna koncentracija, protok, dimenzije kolone, visina i volumen sloja zeolita) u intervalu ispitivanih početnih koncentracija i volumne brzine. Dobiveni rezultati su pokazali da se BAT model može uspješno primijeniti za modeliranje procesa izmjene i izbor optimalnih radnih uvjeta.

[1] S. H. Lin, C. D. Kiang, *Chem. Eng. J.* **92** (2003) 193-199.

Post F7

## KINETIKA ELEKTRODNIH PROCESA U VODIK-KISIK GORIVNOM ČLANKU

### KINETICS OF THE ELECTRODE PROCESSES IN THE HYDROGEN-OXYGEN FUEL CELL

**Franjo Jović, Ranko Babić, Mirjana Metikoš-Huković**

Faculty of Chemical Engineering, University of Zagreb, Croatia

Post F8

The fuel cells have been emerging as a power supply for vehicular, portable and stationary systems, because of several advantages such as high power density, compactness, and silent work. The most important problem with fuel cell application is stable and efficient catalysts. Platinum and platinum-base alloys have been suggested as possible anodes for H<sub>2</sub> oxidation, and cathodes for O<sub>2</sub> reduction due to their superior catalytic activity.

The aim of the present work was to study the oxygen reduction and hydrogen oxidation at Pt and Ru electrodes in HClO<sub>4</sub> aqueous solution.

Kinetics of oxygen reduction was investigated using a rotating ring-disk voltammetry. A Tafel slope and rate constants corresponding to a simple Damjanovic model were determined and discussed. The oxygen reduction on the investigated catalysts proceeds primarily by a direct 4-electron reduction pathway, with no significant amounts (up to 6%) of hydrogen peroxide.

Kinetics of hydrogen oxidation was investigated using a rotating disk electrode over the temperature range from 276 to 313 K. The reaction is kinetically controlled at low overpotential values. The exchange current densities were determined by conducting measurements in the vicinity of the equilibrium potential often referred to as the "micropolarization region" or the "linear-current potential region". At higher overpotentials H<sub>2</sub> oxidation current densities exhibit a diffusion-limited behaviour. The temperature dependence of the under-potential deposition of hydrogen was investigated using cyclic voltammetry. An analysis of the temperature dependence of the CV profile for the platinum catalyst enables to estimate the thermodynamic state functions of the process, namely  $\Delta G_{ad}$ ,  $\Delta S_{ad}$  and  $\Delta H_{ad}$  [1]. Hydrogen adsorption on platinum follows the Frumkin isotherm.

[1] A. Zolfaghari, G. Jerkiewicz, *J. Electroanalytical Chem.* **467** (1999) 177-185.



## KATALITIČKA MOKRA OKSIDACIJA FENOLA PEROKSIDOM NA KATALIZATORU Cu-ZSM-5

### CATALYTIC WET PEROXIDE OXIDATION OF PHENOL OVER Cu-ZSM-5 CATALYSTS

Dražen Božić<sup>1</sup>, Zoran Gomzi<sup>2</sup>, Stanka Zrnčević<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Pliva d. d., Ulica grada Vukovara 49, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup> Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,  
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

Fenol i njegovi supstituirani derivati upotrebljavaju se u velikim količinama za proizvodnju cijelog niza tehnički važnih proizvoda (smole, lijekovi, poliuretani, pesticidi, boje, uljni i naftni derivati), pa je zamjetno i njihovo postojanje u otpadnim vodama tih procesa. Za smanjenje koncentracije fenola i njegovih spojeva primjenjuju se različiti fizikalni, biološki i kemijski postupci. Izbor odgovarajućeg postupka ovisi o koncentraciji i izvoru fenola, količini otpadne vode, stupnju redukcije fenola koji se želi postići kao i o ekonomskim čimbenicima. Najčešće se maseni udjel fenola u otpadnim vodama kreće od 50 do 20000 ppm, što je prekoncentrirano za biološku obradu, ali i prerazrijeđeno za neki od fizikalnih postupaka obrada. U takvim slučajevima potrebno je primijeniti neku od kemijskih metoda, primjerice mokru oksidaciju peroksidom (WPO, *wet peroxide oxidation*). Uporabom katalizatora [1, 2] moguće je oksidaciju fenola provoditi pri blažim uvjetima (atmosferski tlak i  $T \leq 323$  K) ako se kao oksidans rabi vodikov peroksid (CWPO, *catalytic wet peroxide oxidation*).

Stoga je u ovom radu proučavana oksidacija fenola vodikovim peroksidom na Cu-ZSM-5 katalizatoru. Reakcija je provedena u kotlastom reaktoru pri temperaturama od 323 do 353 K te koncentracijama vodikovog peroksida od 0,01 do 0,10 mol dm<sup>-3</sup>, dok je koncentracija fenola bila konstantna i iznosila je 0,01 mol dm<sup>-3</sup>. Na osnovi eksperimentalnih podataka nađeno je da indukcijski period opada, a brzine oksidacije fenola i raspada vodikovog peroksida rastu s porastom temperature i početne koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nađeno je da se brzina raspada fenola može se prikazati empirijskim kinetičkim izrazom:

$$-\frac{dC_{Ph}}{dt} = k_1 C_{Ph}^n C_{HP}$$

a energije aktivacije, zavisno o početnoj koncentraciji vodikovog peroksida, kreću se od 83,35 do 113,24 kJ mol<sup>-1</sup>.

[1] Z. Barjaktarović, S. Zrnčević, *Kem. Ind.* **51** (2002) 259.

[2] S. Zrnčević, Z. Gomzi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, u tisku.

Post F9

**RAZGRADNJA DUŠIKOVA MONOKSIDA  
NA NANOSTRUKTURIRANIM KATALIZATORIMA  
DECOMPOSITION OF NITROGEN MONOXIDE OVER  
NANOSTRUCTURED CATALYSTS**

**Lidija Zrnčević<sup>1</sup>, Anna Białas<sup>2</sup>, Mieczysława Najbar<sup>2</sup>,  
Vesna Tomašić<sup>1</sup>, Stanka Zrnčević<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Jagiellonian University, Cracow, Poland

Post F10

Preparation and characterization of novel nanostructured materials and catalysts belong to an emerging and rapidly growing field of research. The use of nanoscaled catalysts opens up many possibilities of improving catalytic activity and selectivity in various processes. In heterogeneous catalysis this is largely influenced by surface properties of such materials.

This study was aimed at developing catalytic nanomaterials with well-defined structure and promising activity for NO removal from the exhaust streams. The investigation included the preparation, characterization and application of several types of nanostructured catalysts, such as mixed-metal oxide V-O-W/Ti(Sn)O<sub>2</sub> (r) and different metal containing zeolites ZSM-5 (Cu/ZSM-5, Fe/ZSM-5).

The Ti,Sn rutile supported V-O-W catalyst was prepared by the sol-gel method from isopropoxide substrates, as described elsewhere 1. Copper containing ZSM-5 was prepared by ion exchange of copper ions into Na/ZSM-5 using aqueous solution of copper acetate 2. Fe/ZSM-5 was prepared by the solid-state ion exchange method using NH<sub>4</sub>/ZSM-5 and FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O. Different characterization methods, e.g. XRD analysis, SEM, surface measurements, EPR and DSC/TG, were used in studying these materials, to discuss correlation between physico-chemical and catalytic properties. Catalytic activity of the prepared catalysts was compared using catalytic decomposition of NO as a model reaction. The reaction was performed in the isothermal plug flow reactor under atmospheric pressure at different temperatures (473-773 K) and space times.

Experimental data were tested with simple empirical and three mechanistic kinetic models. It was found that the rate of NO decomposition over V-O-W/Ti(Sn)O<sub>2</sub> (r) catalyst can be described with kinetic model based on the assumption of NO adsorption on the active sites as the rate determining step. On the other hand, a mechanistic kinetic model, which assumed bimolecular surface reaction as the slowest step in the overall reaction rate, described better the reaction rate over zeolite catalysts.

[1] M. Najbar, F. Mizukami, P. Kornelak, A. Weselucha-Birczyńska, B. Borzęcka-Prokop, E. Bielańska, A. Białas, J. Banaś, D. Su, *Catal. Today* **90** (2004) 93-102.

[2] V. Tomašić, Z. Gomzi, S. Zrnčević, *Appl. Catal. B.* **18** (1998) 233-240.

**KATALITIČKO KREKIRANJE PLINSKIH ULJA –  
MODELIRANJE KINETIKE PRIMJENOM TESTA  
MIKROAKTIVNOSTI**

**CATALYTIC CRACKING OF GAS OILS – KINETIC  
MODELING USING MICROACTIVITY TEST**

**Maja Fabulić-Ruszkowski<sup>1</sup>, Katica Sertić-Bionda<sup>2</sup>,  
Zoran Gomzi<sup>2</sup>, Marko Mužić<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>INA-Industrija nafte d. d., Sektor za istraživanja i razvoj,  
Lovinčičeva b. b., Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,  
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

Post F11

Katalitičko krekiranje (FCC) plinskih ulja je jedan od najvažnijih procesa koji se provode u modernoj rafineriji sa svrhom ostvarivanja maksimalne proizvodnje visoko oktanskog benzina. Također se njime plinska ulja i ostaci prevode u vrijedne proizvode kao što su ukapljeni naftni plin i lagani olefini. Katalitičko krekiranje ugljikovodika je vrlo kompleksan proces uslijed odvijanja mnogo reakcija i vrlo brzog mijenjanja aktivnosti katalizatora tijekom reakcija. Plinsko ulje koje se koristi u FCC procesu kao sirovina, kao i produkti krekiranja, su kompleksne smjese različitih spojeva. Međudjelovanja sirovine, procesnih parametara i toplinskih učinaka kompliciraju kinetičku analizu katalitičkog krekiranja. Modeliranjem kinetike glavnih reakcija moguće je predvidjeti raspodjelu produkata FCC procesa. U radu je proučavano katalitičko krekiranje plinskih ulja u standardnom MAT (*microactivity test*) reaktoru. Raspodjela produkata krekiranja mjerena je pri četiri različite temperature i za dvije različite sirovine. Na temelju eksperimentalnih podataka primijenjen je složeni kinetički model. Kinetičke konstante su procijenjene sekvencijalnom metodom kinetičke analize. Rezultati simulacije se dobro slažu s eksperimentalnim podacima. Predložen je izotermni pseudostacionarni model za MAT reaktor s nepokretnim slojem katalizatora. Procijenjen je utjecaj primijenjene sirovine i reaktorske temperature na ukupnu konverziju i raspodjelu frakcija produkata.



G

MEHANIČKI, TOPLINSKI  
I SEPARACIJSKI PROCESI

MECHANICAL, THERMAL  
AND SEPARATION PROCESSES



# G

## Usmena priopćenja Oral Presentations





**POTPUNA SUSPENZIJA PLUTAJUĆIH ČESTICA  
U MIJEŠALICI S RAZLIČITIM KOMBINACIJAMA  
DVAJU TURBINSKIH MJEŠALA**

**COMPLETE SUSPENSION OF FLOATING SOLIDS  
IN MIXING VESSEL PROVIDED WITH DIFFERENT  
TYPES OF MULTIPLE IMPELLERS**

**Nenad Kuzmanić, Edita Mitrović-Kessler, Marija Akrap**

Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Zavod za kemijsko inženjerstvo,  
Teslina 10/V, 21000 Split

Postupak suspendiranja plutajućih čestica (PEHD) u miješalici provodio se uz uporabu različitih kombinacija dvaju turbinskih mješala na zajedničkoj osovini. Tijekom rada korišteno je turbinsko mješalo s četiri ravne lopatice, te turbinsko mješalo s četiri ravne lopatice nagnute pod kutem od 45°.

U prvom dijelu rada sagledavao se utjecaj masene koncentracije, veličine čestica, te utjecaj razlike gustoća između kontinuirane i suspendirane faze na minimalan broj okretaja mješala potreban za postizanje stanja potpune suspenzije, izražen bezdimenzijskom Froudovom značajkom,  $Fr_{JS}$ . Ispitivana je i ovisnost  $Fr_{JS}$  o promjeru korištenih mješala, njihovoj udaljenosti od dna posude za miješanje kao i o međusobnoj udaljenosti mješala.

Stanje potpune suspenzije plutajućih čestica određivano je vizualnom Joostenovom metodom. Na osnovi eksperimentalnih rezultata dobivena je sljedeća ovisnost analiziranih veličina:

gdje je  $S$  bezdimenzijska veličina određena geometrijom mješala, odnosno omjerima  $D/T$ ,  $c/H$  i  $s/H$ . Primjenom programskog paketa *VisiMix 2000 Turbulent* prikazana je i simulacija hidrodinamičkih zbivanja u ispitivanim sustavima.

$$Fr_{JS} = S(\gamma)^{0,06} \left[ \frac{\Delta\rho}{\rho_L} \right]^{1,39} \left[ \frac{d_p}{D} \right]^{0,28}$$

- [1] N. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow, *Mixing in Process Industries*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997, pp. 364-392.  
[2] K. Takahashi, S. Sasaki, *J. Chem. Eng. Japan* **32** (1999) 40.  
[3] N. Kuzmanić, B. Ljubičić, *Chem. Eng. J.* **84** (2001) 325.

Usm G1

## KRISTALIZACIJA KCl U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU

### THE CRYSTALLIZATION OF KCl IN THE BATCH CRYSTALLIZER

**Jasna Prlić Kardum, Antun Glasnović, Aleksandra Sander**

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

Jedan od najvažnijih razloga primjene šaržne kristalizacije je mogućnost dobivanja monodisperznog produkta kristalizacije.

U ovom radu istraživana je utjecaj brzine miješanja i hlađenja na proces necijepljene kristalizacije KCl u šaržnom kristalizatoru.

Usm G2

Eksperimenti su provedeni u laboratorijskom šaržnom kristalizatoru, uz četiri kontrolirane brzine hlađenja i različite brzine miješanja. Brzina miješanja mijenjala se od 100 do 500 o/min.

U uvjetima slabog intenziteta miješanja kristali su izloženi nepovoljnim hidrodinamičkim uvjetima, a kao posljedica toga dobivene su raspodjele većeg stupnja disperznosti i sitniji kristali. Kod velikih brzina miješanja postižu se povoljni hidrodinamički uvjeti i na taj način bolji prijenos tvari. Nastaju veći kristali, pravilnog oblika i raspodjela veličina kristala se približava monodisperznom sustavu.

Određen je utjecaj brzine hlađenja na veličinu nastalih kristala. Kod manjih brzina hlađenja održava se konstantna vrijednost visoke prezasićenosti u kristalizatoru što osigurava veliku pokretačku silu kroz dulje vrijeme, dakle bolji prijenos tvari, te se dobivaju krupniji kristali.

Na temelju provedenih istraživanja, zaključuje se da poznavanje utjecaja procesnih parametara na proces necijepljene kristalizacije, omogućuje vođenje procesa u cilju dobivanja produkta željenih karakteristika.

# G

## Posteri Posters



**UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA  
NA EKSTRAKCIJU UKUPNIH POLIFENOLA  
IZ SJEMENKI GROŽĐA**

**INFLUENCE OF THE PROCESS PARAMETERS  
ON THE EXTRACTION OF TOTAL POLYPHENOLS  
FROM GRAPE SEEDS**

**Ana Bucić, Srećko Tomas, Mirela Planinić, Mate Bilić, Darko Velić**

Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, F. Kuhača 18, Osijek, Hrvatska

Cilj ovog rada je utvrđivanje utjecaja temperature i omjera kruto-kapljevito na prinos ekstrakcije polifenola, te ispitivanje utjecaja veličine čestica na kinetiku ekstrakcije polifenola iz sjemenki grožđa koje su zaostale kao otpadni produkt u proizvodnji bijelog vina.

Ekstrakcija polifenola iz usitnjenih sjemenki grožđa provedena je 50%-tnom vodenom otopinom etanola pri različitim temperaturama (25, 40, 50, 60, 70, 80 °C) te pri različitim omjerima količina kapljevite (otapalo) i krute faze (sjemenke) (10, 20, 30, 40 ml/g). Kinetika ekstrakcije polifenola istraživana je na četirima klasama veličina čestica: 0,125-0,16 mm; 0,16-0,4 mm; 0,4-0,63 mm i 0,63 mm.

Koncentracija ukupnih polifenola određena je spektrofotometrijski, uz Folin-Ciocalteuov reagens. Galna kiselina korištena je kao standard te je koncentracija ukupnih ekstrahiranih polifenola izražena u ekvivalentima galne kiseline (mg GAE/g sjemenki grožđa).

Eksperimentalni podaci testirani su matematičkim modelom za koji je nađeno da dobro opisuje kinetiku ekstrakcije i daje mogućnost izračunavanja inicijalne brzine i dosega ekstrakcije u odnosu na veličinu čestica.

Dobiveni rezultati pokazuju da koncentracija ukupnih ekstrahiranih polifenola raste s povišenjem temperature i s povećanjem omjera kruto-kapljevito, a smanjenjem veličine čestica povećava se inicijalna brzina ekstrakcije kao i koncentracija ukupnih ekstrahiranih polifenola.

Post G1

## AUTOMATIZIRANJE POSTUPKA ODREĐIVANJA ŠIRINE METASTABILNE ZONE

### AUTOMATING OF THE PROCEDURE FOR THE DETERMINATION OF THE METASTABLE ZONE WIDTH

Zrinka Mastelić, Ivica Grebenar

Pliva-Research & Development Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Croatia

Post G2

As a part of the investigation of the crystallization process of an active pharmaceutical ingredient (API), the metastable zone width is determined. It is defined as a width between the curves of solubility and supersolubility (Figure 1). The determination of the metastable zone width is necessary for the development of a procedure for recrystallization of raw API. The polythermal method is used for obtaining the necessary data (solubility and nucleation points) for the construction of solubility and supersolubility curve – a suspension is heated at a fixed rate until all crystals are dissolved, the obtained solution is then cooled at a fixed rate until first crystals appear. All experiments are carried out in a 500 ml glass reactor with a jacket connected to the thermostat unit controlled by a computer. The process of crystallizing/dissolving is monitored by the inserted laser probe, Lasentec-FBRM (Focused Beam Reflectance Measurement, Figure 2).

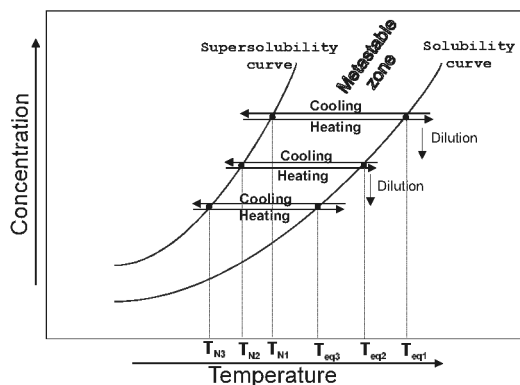


Figure 1. Metastable zone width

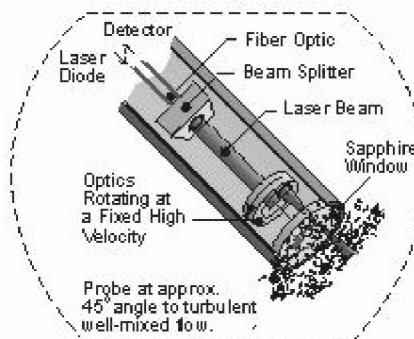


Figure 2. Cutaway of the laser probe

The probe provides “on-line” monitoring of the crystal size distribution of undissolved crystals and therefore, successful automatic detection of presence/absence of disperse phase, *i.e.* the determination of the solubility temperature,  $T_{eq}$ , and the nucleation temperature  $T_N$ . After obtaining both points,  $T_{eq}$  and  $T_N$ , the suspension is diluted and the procedure is repeated for a new concentration.

The described methodology is successfully used for determining the metastable zone width for a given substance and solvent system (ethanol-water mixture) and the influence of different water content on the position and width of metastable zone is investigated.

## KROMATOGRAFIJA SA SUPERKRITIČNIM FLUIDIMA CHROMATOGRAPHY WITH SUPERCRITICAL FLUIDS

**Petra Kotnik, Maja Škrinjar, Željko Knez**

Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Smetanova 17, Maribor, Slovenia

Chromatography is a separation process where a mixture of substances is transported by a carrier, called mobile phase, which may be a gas (gas chromatography), a liquid (liquid column chromatography) or a supercritical fluid (supercritical fluid chromatography – SFC).

Composition of the mobile phase can substantially influence the separation in SFC. Retention times of substances may be very much different due to polarity or other physico-chemical properties of the components of the mobile phase. Gases applied in SFC are mostly unpolar. The most common used mobile phase for SFC is carbon dioxide. The polarity of carbon dioxide at low densities is comparable to that of *n*-hexane and at higher densities to that of methylene chloride.

The advantages of SFC according to liquid column chromatography are easy separation of mobile phase from separated compounds by reducing the pressure and allowing the fluid to evaporate under ambient laboratory conditions. The advantage is also the amount of used mobile phase for separation. A disadvantage is that strongly polar and ionic molecules are not dissolved by supercritical gases, which can be advantageously used in SFC.

SFC can be used as an analytical (quantitative and qualitative determination) and preparative method, mostly for separation and isolation of various nutraceuticals from natural materials and purifying of pharmaceutical substances.

Post G3

## USITNJAVANJE DOLOMITA U LABORATORIJSKOM PLANETARNOM MLINU

### DOLOMITE COMMINUTION IN LABORATORY PLANETARY BALL MILL

**Gordana Matijašić, Krunoslav Žižek, Marin Hraste**

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

Simulacija procesa usitnjavanja zasniva se na modelu populacijskih bilanci. Rješavanje populacijske bilance neophodno je za predviđanje karakteristika nastalog produkta (raspodjela veličina čestica). Raspodjela veličina čestica produkta usitnjavanja ovisi o nizu faktora: karakteristikama ulaznog materijala, broju okretaja mlina, vrsti, veličini i broju tijela za usitnjavanje, raspodjeli veličina tijela za usitnjavanje i sl.

Post G4

U ovom radu analizirana je kinetika usitnjavanja dolomita u laboratorijskom planetarnom mlinu. Analiziran je utjecaj veličine čestica monodisperznog sastava ulaznog materijala i broja okretaja mlina na raspodjelu veličina čestica nastalog produkta usitnjavanja. Određene su funkcije selekcije i funkcije raspodjele produkata loma za pojedine slučajeve. Dobiveni rezultati dokazuju da je kinetika suhog usitnjavanja dolomita u planetarnom mlinu prvoga reda te se zaključuje da je red kinetike procesa neovisan o veličini čestica i procesnim parametrima, a ovisan samo o svojstvima materijala. Nadalje, dobivene vrijednosti funkcije raspodjele produkata loma pokazuju da se svojstva produkta, kao što je bilo i očekivano, mijenjaju s promjenom navedenih parametara. Ocijenjena je mogućnost opisivanja dobivenih rezultata već postojećim literaturnim modelima.

Kao konačni cilj ovakvog pristupa nameće se korelacija koja bi objedinjavanjem utjecaja navedenih faktora omogućila predviđanje svojstava nastalog produkata, a time i primjenu laboratorijskih rezultata na industrijska mjerila.



**IZOLACIJA LUTEINA IZ KADIFICE  
(*TAGETES ERECTA*)**

**ISOLATION OF LUTEIN FROM MARIGOLD  
(*TAGETES ERECTA*)**

**Maša Hojnik<sup>1</sup>, Majda Hadolin<sup>2</sup>, Mojca Škerget<sup>1</sup>,  
Željko Knez<sup>1</sup>, Davorin Bauman<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering,  
Smetanova 17, Maribor, Slovenia

<sup>2</sup>Vitiva d. o. o, Nova vas 98, Markovci, Slovenia

The principal natural colorants used in modern manufacture are anthocyanins, betalains, carotenoids, chlorophylls, riboflavin and caramel. Carotenoids are responsible for the yellow, orange and red pigments in a large variety of plants and animals, including carrots, red tomatoes, butter, cheese, paprika, palm oil, corn kernels, marigold petals and red salmon. Marigold is a stout branching annual with large yellow to orange flower heads which prefers a warm, low humidity climate and is widely cultivated in Mexico and United States. Its flower petals are an excellent and most important source of carotenoids, the yellow carotenoids such as carotenes ( $\alpha$ - and  $\beta$ -carotene) and xanthophylls (lutein, zeaxanthin) as well as red carotenoids as capsanthin, canthaxanthin and astaxanthin.

Lutein is one of the major constituent of green vegetable, orange fruits and egg yolk, where it exists in its free – nonesterified form. The most important source (more than 20-times higher amount) are flower petals of marigold, where lutein is chemically bound to various types of fatty acids such as lauric, myristic and palmitic acids. Upon saponification of the marigold extract, the lutein fatty acids esters are converted to free lutein. However, the resulting lutein is still contaminated with a number of chemical impurities that should be removed and purified.

Commercially, lutein isolated from marigold flowers (*Tagetes erecta*) was first used in chicken feed to provide a yellow colour to the skin of broilers and yolks of layers. Its field of application has been as an excellent antioxidant enlarged on nutritional, cosmetic and pharmaceutical industry. The risk of chronic disease, such as heart disease, cancer and age – related eye diseases, has been significantly reduced by diets rich in lutein.

The aim of the research was to present the influence of different process parameters on the total yield and concentration of isolated lutein; first, from oleoresin by basic hydrolysis of lutein esters and further purification of obtained extract, and second, from marigold petals by conventional extraction as well as hydrolysis and purification. At the end of this work, the study of the extraction kinetics of lutein isolation from *Tagetes erecta* is presented. Experimental extraction curves were analysed with mathematical model derived from Fick's second law, and diffusion coefficients of antioxidant under different operating conditions were determined.

Post G5

**MODELIRANJE ELEKTROSTATSKIH  
MEĐUDJELOVANJA U VODENOM DVOFAZKOM  
SUSTAVU TIPA VODA – POLIMER – SOL****MODELLING OF ELECTROSTATIC FORCES IN A  
WATER – POLYMER – SALT AQUEOUS TWO-PHASE  
SYSTEM****Petar Gršković**Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

Post G6

Vodeni dvofazni sustavi (engl. *aqueous two – phase systems*, ATPS) osnovnu primjenu nalaze u biotehnologiji u procesu ekstraktivne separacije kemijski i fizikalno osjetljivih biomolekula. Dizajn i provođenje procesa ekstrakcije osniva se na poznavanju fazne ravnoteže kapljevine – kapljevine te zahtijeva prikladan termodinamički model. U ovom je radu kao osnova za modeliranje primijenjen modificirani NRTL model Wu i suradnika [1, 2], a razmatrani su različiti pristupi modeliranju elektrostatskih međudjelovanja koja potječu od prisutnih ionskih čestica nastalih disocijacijom soli. Za opis tih međudjelovanja dugog doseg a odnosno njihovog doprinosa neidealnosti sustava, Wu i suradnici primjenjuju prošireni Debye – Hückel izraz Fowlera i Guggenheima [3]. U ovom je radu kao alternativa razmotrena primjena Pitzerovog proširenog Debye-Hückelova izraza [4]. Nadalje, kako autori u svom modelu ne uzimaju u obzir ovisnost fizičkih svojstava (dielektrične konstante) o sastavu miješanog otapala kojeg čine voda i polimer, a sastav bitno utječe na vrijednost dielektrične konstante, također je razmotrena primjena dvaju modela uz uvažavanje ovisnosti dielektrične konstante o sastavu. Modeli su nadopunjeni Bornovim izrazom koji je povezan s promjenom Gibbsove energije pri prijelazu ionske čestice iz referentnog stanja miješanog otapala u referentno stanje čiste vode te Brønsted – Guggenheim izrazom [5] kojim se nastoji kompenzirati neprikladnost modela za sustave s miješanim otapalom. Različiti pristupi modeliranju uspoređeni su na primjeru proračuna ravnoteže para – kapljevine i kapljevine – kapljevine za sustav voda(1) – polietilenglikol(2) – amonijev sulfat(3) pri atmosferskom tlaku i temperaturi 25°C.

[1] Y.-T. Wu, D.-Q. Lin, Z.-Q. Zhu, *Fluid Phase Equilib.* **147** (1998) 25-43.

[2] Y.-T. Wu, Z.-Q. Zhu, D.-Q., Lin, M. Li, *Fluid Phase Equilib.* **154** (1999) 109-122.

[3] R. H. Fowler, E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, pogl. 9, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1949.

[4] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2902-2906.

[5] E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.* **19** (1935) 588.

## REKONSTRUKCIJA RASHLADNIH TORNJEVA RECONSTRUCTION OF COOLING TOWERS

**Lidija Čosić, Stevo Miletić**

Postrojenje za pripremu, obradu i distribuciju voda, Tvornica gnojiva,  
Petrokemija d. d. Kutina, Kutina, Al.Vukovar 4, Hrvatska

Postrojenje rashladne vode služi za opskrbu svih dijelova Tvornice gnojiva rashladnom vodom tražene količine, temperature i kvalitete. Osnovu sustava čini rashladni toranj. Hlađenje vode postiže se direktnim kontaktom vode i zraka. Izgrađeni rashladni toranj koristi prisilnu cirkulaciju zraka u skladu sa sustavom unakrsnog protoka. Zrak pomoću ventilatora prolazi vodoravno ispunom tornja (raspršivači) gdje se provodi raspršivanje vode i dolazi u kontakt s vodom te, nakon eliminatora kapljica, mijenja smjer kretanja i izlazi u atmosferu kroz difuzor tornja.

Na vrhu tornja nalazi se bazen tople vode u čijem su dnu ugrađene spiralne sapnice za distribuciju vode na raspršivače.

Raspršivači imaju funkciju raspršivanja vode, čime se postiže veća dodirna površina i dulje vrijeme kontakta između vode i zraka, što ima za posljedicu bolji prijenos topline.

Ohlađena voda pada u bazen, odakle se pumpama distribuira potrošačima, a topli zrak preko eliminatora kapljica odlazi u atmosferu.

Rekonstrukcija rashladnog tornja obuhvaća:

- sanaciju betonskih površina,
- ugradnju novog tipa raspršivača kapi i eliminatora kapljica kako u konstrukciji tako i u materijalu.
- Rekonstrukcija je započela 2003. i trebala bi završiti do 2005. Do sada su rekonstruirane 4 ćelije (od postojećih 10) i rezultati govore u prilog daljem provođenju rekonstrukcije:
- povećana je efikasnost hlađenja,
- smanjeni su gubici rashladne vode,
- povećao se stupanj ugušćenja rashladne vode, čime se smanjila i potrošnja dodatne vode za dopunu rashladnog bazena.

Post G7



H

ANALIZA, SINTEZA  
I VOĐENJE PROCESA

ANALYSIS, SYNTHESIS  
AND PROCESS CONTROL



H

Posteri  
Posters





**UTJECAJ KOMBINIRANOG NAČINA ISPIRANJA  
NA SADRŽAJ B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> U MAGNEZIJEVU OKSIDU  
DOBIVENOM IZ MORSKE VODE**

**THE EFFECT OF THE COMBINED RINSING METHOD  
ON THE B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CONTENT IN MAGNESIUM OXIDE  
OBTAINED FROM SEAWATER**

**Vanja Martinac, Miroslav Labor, Nedjeljka Petric**

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

U radu je ispitivan kombinirani način izapiranja taloga magnezijeva hidroksida dobivenog iz morske vode nestehiometrijskim načinom taloženja. Dodatak dolomitnog vapna, kao taložnog reagensa, iznosio je 80 % od stehiometrijski potrebne količine.

Nestehiometrijski način taloženja magnezijeva hidroksida ima znatne prednosti u tzv. "mokroj fazi". Naime, dodatkom nestehiometrijske količine taložnog sredstva dolazi do opadanja koagulacijske (agregacijske) stabilnosti promatranog koloidnog sustava, posljedica čega je pospješene brzine sedimentacije, a time i povećanje kapaciteta taložnika. U prisutnosti viška, tj. neistaloženih Mg<sup>2+</sup> iona smanjuje se elektrokinetički potencijal, a time i ubrzava proces sedimentacije magnezijeva hidroksida. Navedeno se može objasniti modelom čestice Mg(OH)<sub>2</sub>.

Navedenim načinom taloženja povećan je sadržaj B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u produktu, tj. magnezijevu oksidu dobivenom iz morske vode.

Obzirom da svojstva magnezijeva oksida specijalne namjene, tj. visoke čvrstoće znatno ovise o sadržaju bora u produktu, potrebno ga je pogodnim načinom izapiranja taloga magnezijeva hidroksida smanjiti na najmanju moguću mjeru.

Cilj ovog rada bio je utvrditi efikasnost primjene kombiniranog načina izapiranja u svrhu smanjenja sadržaja B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u magnezijevu oksidu iz morske vode. Sredstvo za izapiranje je destilirana voda pH vrijednosti 6,57 i zaluzena destilirana voda 12,50.

Rezultati ispitivanja pokazuju da kombinirani način izapiranja (izapiranje dekantacijom obavljeno 4 puta destiliranom vodom i 2 puta zaluzenom destiliranom vodom) omogućava smanjenje udjela B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u uzorcima MgO (80 %-tno taloženje) do sadržaja 0,1673 mas.%, što je za 26% manje u odnosu na sadržaj B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u uzorcima pripremljenim bez izapiranja taloga magnezijeva hidroksida sa zaluzenom destiliranom vodom (0,2254 mas.%).

Post H1

## EKSTRAKCIJA SUMPORA SULFOLANOM IZ FCC-BENZINA

### THE SULPHUR EXTRACTION BY SULFOLANE FROM FCC GASOLINE

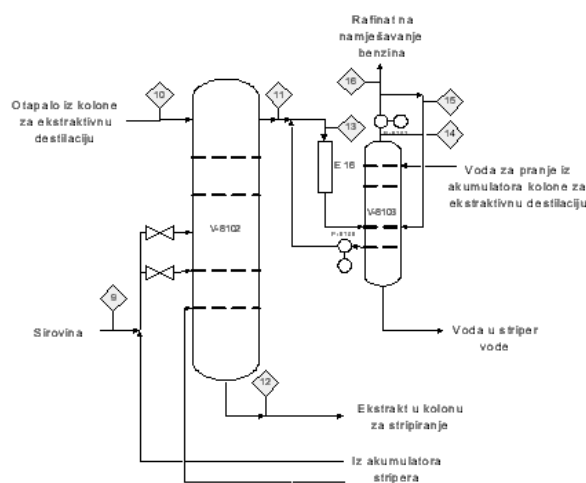
**Gabrijela Kovačić<sup>1</sup>, Igor Dejanović<sup>2</sup>, Ljubica Matijašević<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Ekonerg Holding d. o. o., Ulica grada Vukovara 37, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup> Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska cesta 16, Zagreb, Hrvatska

U radu je provedena simulacija procesa ekstrakcije sumpora sulfolanom iz FCC (*fluid catalytic cracking*) benzina u programskom sustavu ChemCAD. Simulacija je provedena za dio procesa Sulf-X u Rafineriji nafte Sisak, prikazan na slici. Proračunom se nastojalo približiti realnim uvjetima i rezultatima tog procesa. Napravljena je analiza osjetljivosti procesnih parametara (temperature otapala, količine otapala, količine vode za pranje rafinata), na količinu ukupnog sumpora u konačnom produktu za namješavanje benzina.

Post H2



Rezultati simulacije odgovaraju rezultatima realnog procesa kao što se vidi u tablici:

	Sulf-X proces		
	raspon	najbolje	ChemCAD
Parafini + nafteni, vol%	57,9– 67,8	63,5	62,8
Olefini, vol %	30,7– 37,5	35	30,9
Aromati, vol %	1,2– 4,6	1,5	6,3
Ukupni sumpor, ppm	21,2–140	21,2	37,3

Smanjenju količine sumpora najviše pridonosi povećanje omjera otapalo/sirovina, te povećanje količine vode za pranje. Određena odstupanja od realnog procesa javljaju se radi njegove znatnije složenosti. Proces je visoko integriran, što omogućuje bolje iskorištenje procesnih tokova, a time potrebu za njihovim manjim količinama.

## STRIPER H<sub>2</sub>S – ANALIZA OSJETLJIVOSTI H<sub>2</sub>S STRIPPER – SENSITIVITY ANALYSIS

Igor Dejanović<sup>1</sup>, Zoran Adžamić<sup>2</sup>, Katica Sertić-Bionda<sup>1</sup>,  
Ljubica Matijašević<sup>1</sup>

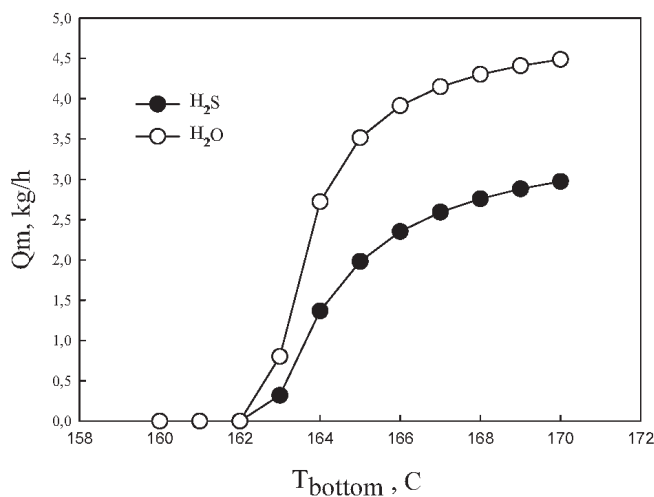
<sup>1</sup> Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska cesta 16, Zagreb

<sup>2</sup> INA Rafinerija nafte Rijeka., Urinj b. b., Rijeka, Hrvatska

Predmet istraživanja u ovom radu je utjecaj ključnih parametara i varijabli na stripiranje H<sub>2</sub>S i vode unutar sekcije hidrodesulfurizacije, postrojenja izomerizacije u Rafineriji nafte Rijeka. Svrha procesa izomerizacije je povećanje oktanskog broja motornih benzina. Proces izomerizacije se bazira na konverziji n-parafina u i-parafine u prisustvu bifunkcionalnih Pt-Al katalizatora. Katalizatori za hidrogenaciju i izomerizaciju su vrlo osjetljivi na vlagu, sumpor i ostale nečistoće pa se naročita pažnja mora posvetiti izlaznom produktu kolone za stripiranje H<sub>2</sub>S i vode.

Napravljena je analiza osjetljivosti rada stripera stvarnog procesa na sljedeće parametre: radni tlak kolone, temperaturu dna, omjer refluksa i protok pare. Projektna temperatura je dovoljna za stripiranje H<sub>2</sub>S, ali je nedovoljna za uklanjanje H<sub>2</sub>O. Radni tlak kolone treba biti viši. Na slici je prikazana ovisnost količine isparenog H<sub>2</sub>S i vode o temperaturi dna kolone.

Post H3



Simulacija procesa je provedena pomoću programskog paketa ChemCAD.

**PROCESNI SIMULATOR KONCENTRIRANJA  
I KRISTALIZACIJE LIMUNSKKE KISELINE**  
**PROCESS SIMULATOR OF CITRIC ACID  
CONCENTRATION AND CRYSTALLIZATION**

**Elvis Ahmetović, Midhat Suljkanović**

JU Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet u Tuzli,  
Univerzitetska br. 8., Tuzla, Bosna i Hercegovina.

U radu je razvijena metodologija za kreiranje procesnog simulatora, kao kompjutersko-potpomognutog alata, pri analizi (simulaciji) i dizajnu (sintezi) procesa koncentriranja i kristalizacije uz isparavanje dijela prisutne vode. Metodologija se sastoji od: formuliranja simulacijskih problema različite namjene (analiza i dizajn); termodinamičkih izračunavanja neophodnih za model; generiranja (sinteze) procesnih struktura; formiranja njihovih matematičkih modela (na osnovi razvijene biblioteke modela) i; verifikacije procesnih struktura.

Post H4

Procesni simulator je višenamjenskog karaktera i nudi opcije simulacije: klasičnog jedno-stupanjskog i višestupanjskog isparavanja; isparavanja s rekompresijom sekundarne pare (mehanička i termička/mlazna) u jednom i više stupnjeva; kombinacije naprijed navedenih procesa uz dodatnu energetska integraciju u sistemu; kristalizacije (izotermna, adijabatska/vakuum/*flash*, kristalizacija preko kontaktne površine) u jednom i više stupnjeva, itd.

Kreirani procesni simulator se uz manje modifikacije može primijeniti pri simulaciji procesa u kojima se provodi koncentriranje, i/ili kristalizacija otopljene tvari iz različitih sistema vodenih otopina.

Mogućnosti procesnog simulatora su prezentirane na ilustrativnim testnim primjerima koncentriranja i kristalizacije limunske kiseline iz njene vodene otopine.

**UTJECAJ ADITIVA NA STABILIZACIJU  
DUŠIČNOG GNOJIVA KAN**  
**THE EFFECT OF ADDITIVES ON NITROGEN  
FERTILIZER KAN STABILIZATION**

**Ana Horak**

Petrokemija d. d., Aleja Vukovar 4, Kutina, Hrvatska

Skladištenjem i manipulacijom mineralnog dušičnog gnojiva KAN (kalcij-amonij nitrat), pod utjecajem vlage i temperaturnih promjena, dolazi do povećanja prašnjavosti (engl. *dusting*) i gubitka čvrstoće. Te se promjene negativno odražavaju na sigurnost i primjenska svojstva KAN-a.

U nastojanju da se očuva prvobitna kvaliteta u KAN se, tijekom proizvodnje, dodaju tvari koje povećavaju njegovu stabilnost.

Pri odabiru aditiva, osim pozitivnog utjecaja na stabilnost, potrebno je obratiti pažnju na eventualne negativne efekte, utjecaj na sadržaj dušika, te cijenu.

Post H5

Aditivi različito utječu na stabilizaciju gnojiva KAN, ovisno o tehnološkom procesu proizvodnje KAN-a i upotrebljenom punilu.

Na postrojenju KAN 1 vršena je probna proizvodnja tijekom koje su u gnojivo dodavane različite vrste i količine aditiva. Dodavani su aditivi  $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i glina.

Ispitivane su čvrstoće i količine vlage u uzorcima bez aditiva i s dodatkom aditiva. Najbolje rezultate pokazali su uzorci s 0,1 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (povećanje čvrstoće od 85,6 %) te uzorci s 0,5 %  $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$  (povećanje čvrstoće od 62,7 %).

[1] A. Erben, Znanstveno-stručno savjetovanje *Nitrogen 2003*, Varšava, Knjiga radova, str. 126-140.

[2] A. Erben, H.Franzrahe, *Nitrogen Fertilizer Production Technology Workshop, radni materijal*, Uhde GmbH, Dortmund, Njemačka, str. 29-31.

**AUTOMATSKO VOĐENJE ŠARŽNOG PROCESA  
U KEMIJSKOJ INDUSTRIJI**  
**AUTOMATED CONTROL OF A BATCH PROCESS  
IN CHEMICAL INDUSTRY**

**Ante Radić**

Pliva d. d., Pogon Azitromicin, Prudnička cesta 98, Savski Marof

Automatsko upravljanje šaržnim procesom u kemijskim industrijskim postrojenjima realizira se prema standardu ISA-S88-01 Batch Control Models and Terminology.

Jedan od načina automatskog upravljanja procesom je upravljanje pomoću distribuiranog upravljačkog sustava (engl. *distributed control system*) gdje struktura upravljačkog softvera slijedi strukturu proizvodnog procesa. Upravljanje procesom proizvodnje realizirano je na modularan način što omogućava relativno jednostavan prijelaz sa jednonamjenske proizvodnje na višenamjensku.

Post H6

Proces proizvodnje može se sastojati iz jedne ili više faza. Upravljanje pojedinim fazama izvodi se putem upravljačkog recepta. Svaki recept sastoji se od jednog ili više podrecepta koji uključuje jednu ili više kontrolnih operacija. Kontrolna operacija se sastoji od jedne ili više osnovnih funkcija koje upravljaju izvršnim članovima, a rad zasnivaju na vrijednostima procesnih veličina dobivenih preko mjernih članova.

Ovakav način upravljanja procesom proizvodnje primjenjuje se u pogonu Azitromicin.

**STRUKTURA SISTEMSKIH PARAMETARA PROCESNE  
STRUKTURE KONCENTRIRANJA S MEHANIČKOM  
REKOMPRESIJOM SEKUNDARNE PARE**

**STRUCTURE OF SYSTEMATIC PARAMETERS OF  
CONCENTRATION PROCESS STRUCTURE WITH  
MECHANICAL VAPOR RECOMPRESSION**

**Midhat Suljkanović, Amir Fazlić, Elvis Ahmetović**

JU Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet u Tuzli,  
Univerzitetska br. 8., Tuzla, Bosna i Hercegovina.

U ovom su radu istraživane varijante strukture skupa sistemskih parametara pri kreaciji viševarijantnog procesnog simulatora procesne strukture za termičko koncentriranje uz primjenu mehaničke rekompresije sekundarne pare. Za procesnu strukturu koja uključuje isparivač, termokompresor, saturator rekomprimirane pare, *flash* jedinicu kondenzata i predgrijač pojnog toka utvrđene su, u prvom koraku, s matematičkog stajališta provedive varijante strukture skupa sistemskih parametara a potom su analizirane i odabrane četiri, za praktičnu provedbu, realne varijante. Kao osobito važna naznačena je varijanta u kojoj je enegetski trošak procesa isparavanja povezan samo s mehaničkim radom pri kompresiji. Stupanj kompresije sekundarne pare mijenjan je preko promjene kontinuirane varijable koja predstavlja razliku temperature sekundarne i temperature zasićenja rekomprimirane pare, i identiteta koncentriranog sistema kao diskretne varijable. U tom smislu su analize provedene za različite režime koncentriranja soka rajčice, kao sistema s malim povišenjem vrelišta, i elektolitskog sistema NaCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O za koga vrijednost povišenja vrelišta, s ekonomskog stajališta, proces koncentriranja može učiniti upitnim.

Post H7







**BIOKEMIJSKO INŽENJERSTVO**  
**BIOCHEMICAL ENGINEERING**





# Usmena priopćenja Oral Presentations



**MODELIRANJE REAKCIJE OKSIDACIJE  
L-FENILALANINA KATALIZIRANE OKSIDAZOM  
L-AMINOKISELINA IZ *CROTALUS ADAMANTEUS*****MODELLING OF THE OXIDATION OF  
L-PHENYLALANINE CATALYZED BY L-AMINO ACID  
OXIDASE FROM *CROTALUS ADAMANTEUS*****Zvezdana Findrik, Marijana Drmač, Bruno Zelić, Đurđa Vasić-Rački**Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,  
Marulićev trg 19, Zagreb

Oksidaze su zanimljivi enzimi zbog svoje mogućnosti kataliziranja vrlo selektivnih oksidacija organskih molekula pri blagim uvjetima uz korištenje molekularnog kisika kao oksidacijskog sredstva. Oksidaze amino kiselina imaju veliki potencijal u industriji gdje se koriste u proizvodnji optički čistih izomera aminokiselina, te proizvodnji sintetskih antibiotika. Također su sastavni dio biosenzora za određivanje koncentracije aminokiselina. Stoga je vrlo važno proširiti saznanja o njihovom djelovanju.

U ovom je radu provedena oksidacija L-fenilalanina oksidazom L-aminokiselina u jednom stupnju, pri čemu kao produkt nastaje fenilpirogroždana kiselina. U reakciji nastaje vodikov peroksid kao nusprodukt, koji uzrokuje dekarboksilaciju fenilpirogroždane kiseline, pa ga je potrebno uklanjati drugim enzimom, katalazom. Osim toga, vodikov peroksid inhibira oksidazu amino kiselina, pa je u slučaju njegove prisutnosti reakcija sporija što je dokazano i eksperimentalno.

Početni korak prilikom modeliranja enzimskog reakcijskog sustava je procjena vrijednosti kinetičkih konstanti metodom početnih brzina, a slijedi razvoj kinetičkog modela. U slučaju reakcije oksidacije L-fenilalanina oksidazom L-aminokiselina iz *Crotalus adamanteus* uočeno je da reakcijski produkt, fenilpiruvat, djeluje kao jaki kompetitivni inhibitor enzima, te je stoga u kinetički model Michaelis-Mentenove kinetike uključena kompetitivna inhibicija produktom. Kombiniranjem kinetičke jednadžbe i bilančne jednadžbe za pojedini tip reaktora razvijen je matematički model koji opisuje tijek reakcije u reaktoru.

Rezultati istraživanja reakcije u kotlastom reaktoru ukazuju na obaveznu prisutnost drugog enzima – katalaze u reakcijskom sustavu, jer bez nje nastaje nusprodukt – fenilacetat. Nakon 172 min provođenja pokusa ostvarena je 100 %-tna konverzija L-fenilalanina u fenilpiruvat.

Usm I1





# Posteri Posters





**MATEMATIČKI MODEL KONTINUIRANE  
SEPARACIJE PROTEINA EKSTRAKCIJOM  
U VODENOM DVOFAZNOM SUSTAVU****MATHEMATICAL MODEL OF THE CONTINUOUS  
PROTEIN SEPARATION USING AQUEOUS  
TWO-PHASE EXTRACTION****Dubravka Maretić<sup>1</sup>, Sjepan Bogdan<sup>2</sup>, Đurđa Vasić-Rački<sup>3</sup>, Bruno Zelić<sup>3</sup>**<sup>1</sup>Istra-Cement d. d., Revelanteova 4, Pula<sup>2</sup>Pliva d. d., Istraživanje i razvoj, Prilaz baruna Filipovića 25, Zagreb<sup>3</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,  
Marulićev trg 19, Zagreb

Bioseparacijski procesi razvili su se zbog svoje važnosti i kompleksnosti u posebnu disciplinu unutar biokemijskog inženjerstva. Visoka cijena bioprodukata, te činjenica da separacijski procesi čine između 50 i 90 % cijena koštanja bioprodukta, uz potrebu njihove integracije u proizvodni proces ako je produkt inhibitor, rezultirali su stalnim poboljšanjem postojećih i razvojem novih bioseparacijskih procesa. Zbog prirode mehanizma separacije, jednostavnosti uvećanja, visokog iskorištenja i mogućnosti kontinuiranog rada, ekstrakcija u vodenim dvofaznim sustavima razvila se u vodeći separacijski proces za izolaciju i pročišćavanje proteina [1]. U ovom je radu provedeno optimiranje procesa ekstrakcije modelne otopine proteina *bovine serum* albumina (BSA) u vodenom dvofaznom sustavu, PEG<sub>6000</sub> – H<sub>2</sub>O – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, primjenom genetskog algoritma (GA) [2]. U nizu eksperimenata provedenih u šaržnom sustavu istraživan je utjecaj pH, masenog udjela PEG-a, masenog udjela amonij – sulfata i koncentracije modelne otopine BSA na koeficijent raspodjele (omjer ravnotežnih koncentracija proteina u ekstraktnoj i rafinatnoj fazi) u vodenom dvofaznom sustavu. Optimalni koeficijent raspodjele  $K = 0,0874$  postignut je pri pH = 5,5; koncentraciji otopine BSA,  $c_{BSA} = 1,5 \text{ mg cm}^{-3}$ ; masenom udjelu PEG-a,  $w_{PEG} = 0,1138$  i masenom udjelu amonij-sulfata,  $w_{AMS} = 0,0970$ . U usporedbi s 1530 pokusa potrebnih za provedbu potpunog plana eksperimenta, upotrebom GA optimum procesa procijenjen je u samo devet pokusa. Pri optimalnim uvjetima, procijenjenim genetskim algoritmom provedena je kontinuirana ekstrakcija BSA u separatoru tipa mješač – taložnik. Postavljen je matematički model procesa separacije modelne otopine proteina BSA u separatoru tipa mješač – taložnik te je provedena simulacija procesa [3]. Konstanta brzine separacije proteina određena je iz odziva kontinuiranog procesa ekstrakcije na impulsnu pobudu. Usporedbom eksperimentalno dobivenih rezultata s rezultatima simulacije procesa pomoću modela pokazana je njegova primjenjivost.

Post 11

[1] S. Bogdan, S., D. Gosak, Đ. Vasić-Rački, *Computers Chem. Eng.* **19** (1995) 791-796.[2] D. J. Weuster-Botz, *Biosci. Bioeng.* **90** (2000) 473-483.[3] S. Bogdan, *S. Master thesis*, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, 1997.

**BIOTRANSFORMACIJA FUMARNE  
U L-JABUČNU KISELINU**  
**BIOTRANSFORMATION OF FUMARIC  
TO L-MALIC ACID**

**Ana Vrsalović Presečki, Ivana Roksa, Bruno Zelić, Đurđa Vasić-Rački**

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

Post 12

Jabučna kiselina spada u grupu visoko tonažnih kemikalija s potrošnjom od otprilike 40000 t godišnje. Jedna je od najčešćih organskih tvari u prirodi i vrlo bitna komponenta u staničnom metabolizmu. Uglavnom se upotrebljava u farmaceutskoj industriji, prehrambenoj i kozmetičkoj industriji kao konzervans (zamjena za limunsku kiselinu). Vrlo je djelotvorna u liječenju bolesti jetre, osobito hiperamonemije, a upotrebljava se i kao jedna od komponenata u infuzijskim otopinama s aminokiselinama. Tradicionalno se dobiva ekstrakcijom iz jabučnog soka. Ovaj postupak je neekonomičan jer jabučni sok sadrži svega oko 0,4 – 0,7 % L-jabučne kiseline. Kemijskom hidratacijom fumarne kiseline dobiva se racematna smjesa D,L-jabučne kiseline koja nema jednaka svojstva kao optički čista komponenta. Zbog toga se industrijski za dobivanje L-jabučne kiseline iz fumarne kiseline provodi enzimski sinteza uz enzim fumarazu i to najčešće upotrebom cijelih mikrobioloških stanica koje sadrže velike količine enzima.

U ovom je radu proučavan proces enzimski sinteze fumarne kiseline u L-jabučnu kiselinu uz korištenje pročišćenog komercijalnog enzima fumaraze dobivenog izolacijom iz svinjskog srca i uz enzim u cijelim nerastućim stanicama pekarskog kvasca. Enzim fumaraza je sastavni dio staničnog metabolizma kvasca (prisutan u ciklusu limunske kiseline), a pekarski kvasac je dostupan i jeftin izvor tog enzima. Zbog poboljšanja karakteristika procesa biotransformacije fumarne u L-jabučnu kiselinu, kvasac je prethodno permeabiliziran deterгентom kako bi se perforirala stanična stjenka, te smanjio otpor prijenosu tvari za reaktant i produkt.

Kinetika je za oba slučaja opisana Michaelis-Menteničinim kinetičkim modelom. Parametri modela procijenjeni su nelinearnom regresijom, upotrebom paket programa SCIENTIST. Enzimski sinteza jabučne kiseline uz upotrebu pročišćenog enzima je provedena u membranskom reaktoru volumena 10 cm<sup>3</sup>, dok je uz upotrebu cijelih permeabiliziranih stanica pekarskog kvasca provedena u biorektoru volumena 1000 cm<sup>3</sup>. Rezultati su pokazali da je uz oba načina ostvarena ravnotežna konverzija fumarne kiseline od 80 %.

**MODELIRANJE PROCESA PROIZVODNJE PIRUVATA  
S CIJELIM STANICAMA *ESCHERICHIA COLI*:  
USPOREDBA MEHANISTIČKOG MODELA  
I NEURALNE MREŽE**

**MODELING OF THE PYRUVATE PRODUCTION  
WITH *ESCHERICHIA COLI*: COMPARISON  
OF MECHANISTIC AND NEURAL  
NETWORKS-BASED MODEL**

**Bruno Zelić, Nenad Bolf, Đurđa Vasić-Rački**

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

Važan korak pri razvoju i uvećanju mikrobioloških procesa je kvantitativno razumijevanje temeljnih staničnih karakteristika, primjerice potrošnje substrata i rasta biomase. Za tu se svrhu zbog svoje jednostavnosti i robusnosti najčešće koriste nestrukturani mehanistički »black-box« modeli. Ovi modeli imaju brojne nedostatke u opisivanju mikrobioloških procesa kao što su nemogućnost primjene u uvjetima neuravnoteženog rasta i nepouzdanost procjene kinetičkih parametara modela. Osim toga, mehanistički modeli su nelinearni i zahtijevaju složene numeričke metode za svoje rješavanje, te su stoga u većini slučajeva neprikladni za razvoj i primjenu sustava za vođenje procesa. U takvim slučajevima najčešće se koriste empirijski modeli temeljeni na poznavanju ulaznih i izlaznih veličina procesa.

U ovom su radu uspoređeni eksperimentalni rezultati šaržnog i semi-šaržnog procesa s rezultatima simulacija nestrukturiranog mehanističkog »black-box« modela [1] i modela razvijenog neuralnom mrežom za modeliranje dinamičkog vladanja procesa [2,3]. Kao modelni sustav istražen je proces proizvodnje piruvata iz glukoze i acetata s cijelim stanicama genetski modificirane *Escherichia coli* YYC202 *ldhA::Kan*. Vremenska promjena koncentracije reaktanata i produkata predviđena je pomoću četiri neuralne mreže za koncentraciju biomase, glukoze, piruvata i acetata. Mreže su trenirane korištenjem eksperimentalnih rezultata semi-šaržnog procesa proizvodnje piruvata s konstantnim dotokom glukoze.

Ocjena valjanosti modela provedena je na rezultatima šaržnog i semi-šaržnog procesa proizvodnje piruvata. Pokazalo se da se neuralne mreže mogu koristiti za opisivanje složenih mikrobioloških procesa, čak i u uvjetima u kojima mehanistički nestrukturani »black-box« modeli zbog svoje jednostavnosti i nedostataka ne mogu biti primijenjeni.

- [1] B. Zelić, Đ. Vasić-Rački, C. Wandrey, R. Takors, *Bioprocess Biosyst. Eng.* **26** (2004) 249-258.
- [2] Neuralware, *Neural Computing, A Technology Handbook for Professionals II/Plus and NeuralWork Explorer*, pp. NC-74 – NC-78, 1996.
- [3] S. Haykin, *Neural networks: a Comprehensive Foundation*, Prentice Hall, New Jersey, 1999.

Post 13



J

MATERIJALI  
MATERIALS SCIENCE



# J

## Usmena priopćenja Oral Presentations





**KOPOLIMERIZACIJE I CIJEPLJENI  
KOPOLIMERI POLI(VINIL-ALKOHOLA)  
I POLI(LAKTID-*co*-GLIKOLID) MAKROMERA**

**COPOLYMERIZATIONS AND GRAFTED  
COPOLYMERS OF POLY(LACTIDE-*co*-GLYCOLIDE)  
MACROMERS AND POLY(VINYL ALCOHOL)**

**Elvira Vidović<sup>1,2</sup>, Doris Klee<sup>2</sup>, Hartwig Hoecker<sup>2</sup>, Martin Moeller<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Faculty of chemical engineering and technology, University of Zagreb,  
Marulićev trg 19, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Rheinisch-Westfaelische Technische Hochschule Aachen,  
Pauwelstrasse 8, Aachen, Germany

Macromonomers bearing a functional polymerizable chain and capable of undergoing copolymerization provide a facile route of synthesis of various graft copolymers of well-defined structure. In this study, poly(D,L-lactide) (PLA) or poly(lactide-*co*-glycolide) (PLG) macromers were grafted onto hydrophilic macromolecular backbone of poly(vinyl alcohol) (PVA). Such a copolymer shows a hydrogel properties and act as potential biomaterial. The aim was the manipulation of physico-chemical properties and increase of hydrophilicity by changing: the length of grafted side chains (4, 8, 16 repeating units), the ratio D,L-LA : GL (100:0; 75:25; 50:50 mol/mol), percent of grafting on PVA backbone chain (10, 15, 20 mol. %). The synthesis was performed in steps [1], first of which was a ring-opening polymerization of cyclic dimers of D,L-lactide or/and glycolide in presence of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) as an initiator and stannous octoate as a catalyst. The next step was transformation of hydroxyl end groups into acid groups using succinic anhydride, in presence of pyridine and 4-dimethylaminopyridine (DMAP). The following step of synthesis was coupling of PLA or PLG side chains onto PVA backbone in DMSO solution using dicyclohexylcarbodiimide (DCC) as coupling agent. The last step of synthesis was crosslinking of resulting grafted copolymer into hydrogel.

The single steps of synthesis were characterized by <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and IR methods. The hydrolytic degradation of the obtained hydrogels was investigated by performing mechanical test and by means of water uptake measurements [2]. Both of them show a big influence of the polymer structure. Mechanical tests have shown that by increasing the length of side PLA/ PLG chains from 4 to 16 repeating units there is an increase of Young modulus from 0.5 MPa to 40 MPa; at the same time all the other parameters are kept constant. Water uptake values show that by increasing the length of side PLA/PLG chains from 4 to 16 there is a decrease of water uptake from 80 wt. % to 20 wt. % for the period of time e.g. 4 weeks. The contribution of the other parameters (D,L-LA : GL ratio; degree of grafting, dilution of crosslinking polymer solution) were shown to be important as well.

[1] C. R. Nuttelman et al., *Biomaterials* **23** (2002) 3617-3626.

[2] G. Schwach et al., *Biomaterials* **23** (2002) 993-1002.

Usm J1

## KINETIKA TERMIČKE RAZGRADNJE PHB-a KINETICS OF THE THERMAL DEGRADATION OF PHB

**Matko Erceg, Tonka Kovačić, Ivka Klarić**

Kemijsko-tehnološki fakultet, Zavod za organsku kemijsku tehnologiju,  
Teslina 10/V, Split, Hrvatska

Kinetička obrada rezultata neizotermne termogravimetrijske razgradnje poli(3-hidroksi-butirata) (PHB) obavljena je *model-free* izokonverzijskom metodom [1]. Određena je aktivacijska energija,  $E$  i ovisnost  $E$  o stupnju konverzije,  $a$ . Na osnovi tako dobivene vrijednosti  $E$ , primjenom izraza Vyazovkina i Lesnikovicha [2], predviđeni su kinetički parametri izotermne termogravimetrijske razgradnje PHB-a. Dobiveni se podatci vrlo dobro slažu s eksperimentalnim rezultatima, što znači da je *model-free* izokonverzijska metoda pouzdan način određivanja  $E$ . Budući se  $E$  ne mijenja znatno s promjenom  $a$ , može se zaključiti da u istraživanom području konverzija prevladava samo jedan mehanizam termičke razgradnje PHB-a.

*Model-free* izokonverzijska metoda ne zahtijeva poznavanje kinetičkog modela  $g(a)$ , a ne daje ni informaciju o predeksponencijalnom faktoru,  $A$ . Metodom Criada i sur. [3], moguće je, kada je poznata vrijednost  $E$ , na jednostavan i pouzdan način utvrditi kinetički model procesa termičke razgradnje. U radu su testirani kinetički modeli koji odgovaraju najčešćim mehanizmima reakcija u krutom stanju [4]. Utvrđeno je da Avrami-Erofeev kinetički model ( $n=2$ ) najbolje opisuje eksperimentalne rezultate neizotermne termogravimetrijske razgradnje PHB-a.

Primjenom Coats-Redfern metode [5] na utvrđeni kinetički model određene su vrijednosti  $E$  i  $A$ , koje zajedno s odgovarajućim  $g(a)$  čine tzv. kinetički triplet. Kinetički triplet se koristi za predviđanje izotermne kinetike [6]. Slaganje s eksperimentalnim rezultatima je vrlo dobro, što potvrđuje ispravnost ovakvog načina određivanja kinetičkog modela.

Neizotermna termogravimetrijska razgradnja PHB-a provedena je u području od 50–650 °C, pri četiri različite brzine razgradnje (2,5; 5; 10; 20 °C/min) u struji dušika (30 mL/min). Izotermna termogravimetrijska razgradnja provedena je pri temperaturama 200, 210, 220 i 230 °C, s vremenom zadržavanja 120 minuta u struji dušika (30 mL/min).

- [1] S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, *Anal. Chem. Acta* **355** (1997) 175-180.  
[2] S. Vyazovkin, A.I. Lesnikovich, *Russ. J. Phys. Chem.* **62** (1988) 1535-1540.  
[3] J. M. Criado, J. Malek i A. Ortega, *Thermochim. Acta* **147** (1989) 377-385.  
[4] P. Budrugaec, E. Segal, *Internation. J. Chem. Kin.* **33** (2001) 564-573.  
[5] A. W. Coats, J. P. Redfern, *Nature* **201** (1964) 68-69.  
[6] S. Vyazovkin, C. A. Wight, *Thermochim. Acta* **340-341** (1999) 53-68.

**ELEKTROKRISTALIZACIJA Pt-NANOČESTICA  
NA UGLJIČNIM POVRŠINAMA**

**ELECTROCRYSTALLIZATION OF Pt  
NANOPARTICLES ON CARBON SURFACES**

**Željka Petrović, Franjo Jović, Mirjana Metikoš-Huković**

Department of Electrochemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,  
University of Zagreb, Savska 16, Zagreb, Croatia

Carbon supported metal catalysts are of great interest for investigations of many electrocatalytic reactions, especially for fuel cells. Carbon as an inactive conductive substrate facilitates spectroscopic characterization of the nanoparticles.

The aim of this work has been to study the mechanism and the kinetics of Pt electrocrystallization process on glassy carbon (GC) and highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) substrates in a deaerated  $10^{-3}$  mol dm $^{-3}$  hexachloroplatinum solution in 1 mol dm $^{-3}$  perchlorate solution using cyclic voltammetry, chronoamperometry, and scanning electron microscopy (SEM).

From the quantitative analysis of the potentiostatic pulse measurements, relevant kinetic parameters for 3D instantaneous nucleation and growth under diffusion control are determined, the density of the growing nucleation centers was  $10^9$ - $10^{10}$  cm $^{-2}$ , and the stationary rate of nucleation was  $10^3$  s $^{-1}$ .

Platinum nanoparticles have nucleated both at carbon surface defect sites such as step edges and, on atomically smooth terraces according to the Volmer-Weber mechanism. Finally, the morphological study of Pt nanoparticles was performed by SEM.

Usm J3



J

Posteri  
Posters



**TOPLINSKA RAZGRADNJA I BIORAZGRADLJIVOST  
MJEŠAVINA POLI(VINIL-KLORID)/  
ALIFATSKO-AROMATSKI KOPOLIESTER**

**THERMAL DEGRADATION AND BIODEGRADABILITY  
OF POLY(VINYL CHLORIDE)/ALIPHATIC-AROMATIC  
COPOLYESTER BLENDS**

**Branka Andričić, Tonka Kovačić, Ivka Klarić**

Zavod za organsku kemijsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Teslina 10/V, Split, Hrvatska

Alifatsko-aromatski kopoliesteri skupina su kondenzacijskih polimera koji imaju svojstva alifatskih poliestera (biorazgradljivost) i aromatskih poliestera (dobra mehanička svojstva) [1]. Mješavine poli(vinil-klorida) (PVC) i alifatsko-aromatskog kopoliestera (AAC) dobivenog polikondenzacijom butandiola, adipinske i tereftalne kiseline su mješljive na molekularnoj razini i AAC djeluje kao omekšavalo PVC-a [2]. Porastom udjela AAC-a u mješavini rastezna čvrstoća znatnije se ne mijenja, ali se poboljšava udarna žilavost i povećava produljenje pri prekidu. Temperatura mekšanja po Vicatu linearno opada od 79 °C do 39 °C s povećanjem udjela AAC-a u mješavini [3]. Inherentna biorazgradljivost AAC-a važna je na kraju životnog ciklusa polimernog izratka, kada on postaje otpad. Istraživanja mješavina PVC/AAC prezentirana u ovom radu obuhvaćaju određivanje toplinske razgradnje mješavina u inertu i zraku u temperaturnom području od 50 do 650 °C te istraživanje razgradnje u otopini lipaza mikroorganizama *Pseudomonas Cepacia* tijekom 120 sati, pri 40 °C. Mješavine pripremljene na laboratorijskom dvovaljku, uz dodatke za preradu, sadržavale su 0...30 % AAC-a. Početna temperatura toplinske razgradnje ne ovisi bitno o vrsti plina, ali je brzina razgradnje veća u zraku. Ostatak mase pri toplinskoj razgradnji u inertu je oko 12 %, dok je toplinska razgradnja u zraku potpuna. Gubitak mase po jedinici površine povećava se tijekom enzimatske razgradnje, ali nije proporcionalan sadržaju AAC-a. Nakon 120 sati najveći gubitak mase je u mješavini 70/30 (oko 9 g cm<sup>-2</sup>). Rezultati pokazuju da pored enzimatske razgradnje AAC-a vjerojatno dolazi i do enzimatske razgradnje maziva koja su dodana radi bolje preradljivosti mješavina.

Post J1

- [1] U. Witt, R. J. Müller, W.D. Deckwer, *J. Environ. Poly. Degrad.* **5** (1997) 81-88.
- [2] B. Andričić, T. Kovačić, I. Klarić, *XVIII. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera*, Zagreb, 16.-19. veljače 2003. Knjiga sažetaka, Hinus, Zagreb, 2003, str. 258.
- [3] B. Andričić, T. Kovačić, I. Klarić, *World Polymer Congres MACRO 2004*, Paris, 4.-9. srpnja 2004, Abstracts on CD, 4.3.5. Poster session.

**KINETIKA IZOTERMNE TERMOOSKIDACIJSKE  
RAZGRADNJE MJESA VINA  
POLI(VINIL-KLORID)/KLORIRANI POLIETILEN**

**KINETICS OF ISOTHERMAL THERMOOXIDATIVE  
DEGRADATION OF POLY(VINYL CHLORIDE)/  
CHLORINATED POLYETHYLENE BLENDS**

**Nataša Stipanelov Vrandečić, Ivka Klarić, Tonka Kovačić**

Zavod za organsku kemijsku tehnologiju, Kemijsko tehnološki fakultet,  
Teslina 10/V, Split, Hrvatska

Poli(vinil-klorid) (PVC) manje je stabilan od drugih plastomera i, premda je podložan razgradnji utjecajem topline, kisika, svjetlosti i mehaničke energije, ima vrlo široku primjenu zahvaljujući dobroj kompatibilnosti s nizom aditiva. Klorirani polietilen (CPE) sadržaja klora 42 % koristi se kao modifikator žilavosti PVC-a. Miješanjem PVC-a s CPE-om dobije se materijal prikladan za izradbu geomembrana, cijevi za prijenos prirodnog plina i u građevinarstvu za izradu građevinske stolarije.

Post J2

Tijekom proizvodnje i prerade te uporabe gotovih proizvoda polimeri su izloženi istodobnom utjecaju topline i kisika, stoga je dobro poznavanje termooksidacijske stabilnosti od velike važnosti. Zagrijavanjem iznad određene temperature, PVC-a oko 80 °C i CPE-a oko 200 °C, započinje njihova razgradnja uz oslobađanje klorovodika koja za posljedicu ima slabljenje fizikalnih i mehaničkih svojstava polimera. U prisustvu kisika razgradnja se ubrzava i postaje složenija. U našim prijašnjim radovima [1, 2] istraživana je termooksidacijska razgradnja mješavina PVC/CPE termičkim metodama analize. Nađeno je da usprkos kemijskoj sličnosti ovih polimera postoji razlika u njihovoj termičkoj stabilnosti i razgradnom mehanizmu. Cilj ovog rada bio je izračunati kinetičke parametre na osnovi izotermnih podataka i usporediti ih s rezultatima dinamičke razgradnje.

Folije mješavina PVC/CPE različitih masenih udjela razgrađivane su izotermno u termovagi (Perkin-Elmer TGS-2) u struji sintetskog zraka pri temperaturama 240, 250, 260 i 270 °C u trajanju 120 minuta. Oblik dobivenih TG krivulja ukazuje da je dehidrokloriranje PVC-a brza, autokatalitička reakcija, dok je dehidrokloriranje CPE-a sporija reakcija statističkog uklanjanja HCl-a iz polimernog lanca.

Kinetički parametri (aktivacijska energija,  $E_a$  i predeksponencijalni faktor,  $Z$ ) izračunati su primjenom Prout-Tompkinsova modela  $\ln((1-x)) = k(T)t+c$ . Nađeno je da postoji stvarna kompenzacijska zavisnost između Arrheniusovih parametara, što znači da se pri temperaturi 499 K sve reakcije odvijaju istom brzinom od 0,038 min<sup>-1</sup>.

Usporedbom izotermnih i dinamičkih vrijednosti kinetičkih parametara  $E_a$  i  $Z$  potvrđen je pretpostavljeni autokatalitički mehanizam razgradnje PVC-a u mješavinama u kojima je udio PVC-a veći od 50%.

[1] N. Stipanelov Vrandečić, I. Klarić, T. Kovačić, *Polym. Degrad. Stab.* **84** (2004) 23.

[2] N. Stipanelov Vrandečić, I. Klarić, T. Kovačić, *Polym. Degrad. Stab.* **84** (2004) 31.



## MJEŠAVINE PS/HDPE SA SEBS BLOK-KOPOLIMEROM KAO KOMPATIBILIZATOROM

### BLENDS OF PS/HDPE WITH SEBS BLOCK COPOLYMER AS COMPATIBILIZER

Vesna Rek<sup>1</sup>, Nina Vranješ<sup>1</sup>, Marica Mlinac-Mišak<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

<sup>2</sup>Dioki d. d., Fizičko kemijski laboratorij, Žitnjak b. b., Zagreb

Polistiren (PS) i polietilen (PE) su visokotonažni polimeri koji imaju široko područje primjene. Smanjenje krutosti polistirena i povećanje vrijednosti puzanja može se postići dodatkom polietilena, čije se velike vrijednosti puzanja mogu modificirati polistirenom. Stoga mješavine PS/PE imaju bolja svojstva značajna za primjenu u konstrukcijama u odnosu na čiste komponente. Mješavine PS/PE od važnosti su i za recikliranje plastičnog otpada i to s ekonomskog i ekološkog aspekta [1]. Jedna od glavnih poteškoća u procesiranju mješavina PS/PE i mješanog otpada PS i PE je njihova nemješljivost, koja se može poboljšati upotrebom triblok kopolimera [2]. U radu su ispitane mješavine PS/HDPE sa stiren – etilen/butilen – stiren blok kopolimerom, kao kompatibilizatorom. Istražen je utjecaj sastava mješavina na morfološku strukturu, reološka i mehanička svojstva izradaka dobivenih ekstruzijom i kalupljenih injekcijskim prešanjem. Reološka svojstva slijeđena su mjerenjem na dinamičko-mehaničkom analizatoru, DMA, 983 TA Instruments. Određene su primarne viskoelastične funkcije, modul pohrane ( $E'$ ), modul gubitka ( $E''$ ) i tangens kuta gubitka ( $\tan \delta$ ) u temperaturnom području od  $-150$  °C do  $+150$  °C. Sekundarne viskoelastične funkcije, puzanje i modul puzanja ( $E$ ), određene su na temperaturama 25, 30, 35, 40 i 45 °C u ciklusima opterećenja i rasterećenja u vremenu od 15 minuta. Iz dobivenih neizotermnih krivulja modula puzanja i vremena ( $E/t$ ) dobivena je temeljna krivulja na referentnoj temperaturi ( $T_{ref}$ ) 25 °C, za sve istražene sustave. Mehanička svojstva, rastezna čvrstoća i istezanje određena su prema standardu ISO 527. Udarne žilavost određena je po Izodu prema ISO 180. Na osnovi DMA spektra utvrđene su relaksacije faza u čistim komponentama i u mješavinama, te vrste i udjeli pojedinih faza. Povećanjem udjela HDPE-a u mješavinama PS/HDPE vrijednosti puzanja rastu. Neizotermne krivulje  $E/t$  kao i temeljne krivulje  $E/t$  pomiču se u područje nižih vrijednosti modula puzanja povećanjem udjela HDPE u mješavinama. Rastezna čvrstoća smanjuje se dodatkom HDPE, dok prekidno istezanje i udarna žilavost rastu. Utjecaj udjela pojedinih komponenata je izrazitiji u mješavinama s kompatibilizatorom, što ukazuje na dobar efekt SEBS-a kao kompatibilizatora.

Post J3

[1] B. Xu, J. Simonsen, W. E. Rochefort, *J. Appl. Poly. Sci.* **76** (2000) 1100-1108.

[2] T. Y. Kim, D. M. Kim, W. J. Kim, T. H. Lee, K. S. Suh, *J. Poly. Sci. Part B* **42** (2004) 2813-2820.

**ELEKTROKEMIJSKA POLIMERIZACIJA SMJESE  
RAZLIČITIH OMJERA MONOMERA ANILINA  
I *ORTHO*-FENILENDIAMINA**

**ELECTROCHEMICAL POLYMERISATION  
OF DIFFERENT RATIOS OF ANILINE AND  
*ORTHO*-PHENYLENEDIAMINE MONOMERS  
MIXTURES**

**Mark Žic, Ljerka Duić**

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

Provedena je elektrokemijska polimerizacija smjese anilin i *ortho*-fenilendiamin monomera (OPDA) u otopini 1 mol dm<sup>-3</sup> solne kiseline na Pt-elektrodi. Ukupna koncentracija monomera (anilin + OPDA) iznosila je 0,1 mol dm<sup>-3</sup>. Sinteza je provedena cikličkom voltametrijom za otopine anilina uz udjele OPDA 5, 10, 50, 70 mmoldm<sup>-3</sup> i čistog OPDA (tj. 0,1 mmol dm<sup>-3</sup>).

Post J4

Ustanovljeno je da se postizavanje iste debljine polimernog sloja uspoređuje s porastom udjela OPDA.

Karakterizacija polimernog sloja provedena je snimanjem sloja optičkim mikroskopom i *Atomic Force* mikroskopom (AFM). Ustanovljeno je da se već uz niske udjele OPDA mijenja morfologija polimernog sloja u odnosu na sloj čistog polianilina. Kod viših udjela OPDA (50 i 70 mmoldm<sup>-3</sup>), ustanovljeno je da se formiraju odvojena područja sloja koji se razlikuju po boji i morfologiji.

Predložen je mehanizam rasta polimernog sloja koji uključuje, uz mogući kopolimer, i izdvojeni rast polianilina i poli(*ortho*-fenilendiamina). Mehanizam polimerizacije koja rezultira poli(*ortho*-fenilendiaminom) pretpostavlja se da uključuje »ljestvičastu« strukturu rasta polimernog lanca uz stvaranje fenazinskih prstenova.

[1] B. Xu, J. Simonsen, W. E. Rochefort, *J. Appl. Poly. Sci.* **76** (2000) 1100-1108.

[2] T. Y. Kim, D. M. Kim, W. J. Kim, T. H. Lee, K. S. Suh, *J. Poly. Sci., Part B* **42** (2004) 2813-2820.

**SINTEZA POLI(ORTHO-ETOKSIANILINA) IZ OTOPINA  
SUMPORNE I FOSFORNE KISELINE****SYNTHESIS OF POLY(ORTHO-ETHOXYANILINE)  
FROM SULPHURIC AND PHOSPHORIC ACID  
SOLUTIONS****Marijana Kraljić-Roković, Ljerka Duić**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

Poli(*ortho*-etoksianilin)(POEA) je vodljivi polimer, derivat polianilina, koji kao i polianilin egzistira u tri osnovna oksidacijska oblika (LE-leukoemeraldin, EM-emeraldin i PG-pernigranilin) od kojih je najstabilniji emeraldinski oblik. Jedna od primjena polianilina je upotreba kod zaštite metala od korozije. Publiciran je niz radova [1, 2] u kojima je polianilin sintetiziran na površini mekog ili nerđajućeg čelika. Pokazalo se da poli(*ortho*-etoksianilin) pruža dobru zaštitu čeliku od procesa korozije [3].

Upravo zbog toga u ovom radu je proučavana sinteza poli(*ortho*-etoksianilna) na uzorku nerđajućeg čelika iz sumporno i fosforno kisele otopine. Sinteza je provedena iz 0,5 mol dm<sup>-3</sup> *ortho*-etoksianilina u 1,5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ili 3 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u granicama potencijala od -400 mV do 1200 mV uz  $n=50 \text{ mV s}^{-1}$ . Za usporedbu, sinteza je provedena i na Pt elektrodi uz iste uvjete sinteze, ali uz početni potencijal -200 mV. Utvrđeno je da je sinteza POEA u fosfornoj kiselini sporija u odnosu na sintezu u sumpornoj kiselini. Također je utvrđeno da je sinteza znatno sporija na podlozi od nerđajućeg čelika u odnosu na Pt. Brzina rasta sloja je računata kao promjena količine naboja ispod strujnog vrha A ( $Q_A$ ) u ovisnosti o broju ciklusa sinteze ( $N$ ).

Utvrđena su tri područja formiranja sloja (područje I, područje II i područje III). Područje I odgovara nukleaciji polimernog sloja i tu je uočena najveća razlika u brzini rasta na Pt i na nerđajućem čeliku. Usporeni početni rast pripisuje se otežanom stvaranju nukleusa POEA na uzorku nerđajućeg čelika i to, vjerojatno, zbog prisutnosti oksida. Područje II je područje rasta polimera na već formiranom sloju, gdje su brzine rasta na Pt i nerđajućem čeliku sličnije. Slično ponašanje je dobiveno kad je ispitivan polianilin [1]. U slučaju POEA u području III, kako na Pt tako i na čeliku, brzina rasta se ponovno usporava. Može se zaključiti da je broj centara preko kojih raste polimerni sloj smanjen. Ovakvo ponašanje nije uočeno kod polianilinskih slojeva [1]. Naglo usporenje rasta s vremenom u području III onemogućava sintezu debljih slojeva POEA što je bilo moguće u slučaju polianilina.

[1] M. Kraljić, Z. Mandić, Lj. Duić, *Corr. Sci.* **45** (2003) 181-198.

[2] G. M. Spinks, A. J. Dominis, G. G. Wallace, D. E. Tallman, *J. Solid State Electrochem.* **6** (2002) 85-100.

[3] M. Kraljić, Magistarski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2001.

Post J5

**KOPOLIMERIZACIJA  
N-METAKRIL-*N,N'*-DIIZOPROPILUREE SA STIRENOM  
COPOLYMERIZATION  
OF *N*-METHACRYL-*N,N'*-DIISOPROPYLUREA WITH  
STYRENE**

**Ana Erceg Kuzmić, Tatjana Tomić, Grozdana Bogdanić,  
Radivoje Vuković, Dragutin Fleš**

INA-Industrija nafte d. d., Sektor istraživanja i razvoja, Lovinčičeva b. b.,  
Zagreb, Hrvatska

Post J6

U nastavku istraživanja polimerizacije monomera koji u bočnom lancu sadrže dicikloheksilureu (DCU), odnosno diizopropilureu (DiPrU), provedena je kopolimerizacija *N*-metakril-*N,N'*-diizopropiluree (MA-DiPrU) sa stirenom (St). Sintetizirani su kopolimeri različitog sastava s inicijatorom benzoil-peroksidom (Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), u butanonu pri 70 °C, do niske konverzije. Dobiveni su statistički kopolimeri. Omjeri reaktivnosti određeni Kelen-Tüdös metodom su:  $r_1(\text{MA-DiPrU})=0,39$ ;  $r_2(\text{St})=1,03$ . Termička stabilnost kopolimera ispitana je u termogravimetrijskom analizatoru (TGA), u struji dušika. Stabilni su do 180 °C, nakon čega se razgrađuju u dva stupnja. U prvom se, pri temperaturi od 180-250 °C, izdvaja izopropilizocijanat (iPrNCO) kao produkt razgradnje DiPrU. Termički stabilan ostatak identificiran je spektrometrijskim metodama kao kopolimer metakril-izopropilamida (MA-iPrA) sa St, koji se razgrađuje u jednom stupnju pri temperaturi od 280-450 °C. Staklište kopolimera,  $T_g$ , povećava se s povećanjem sadržaja MA-DiPrU u kopolimeru. Molekulske mase kopolimera su približno jednake ( $M_w \sim 11000$ ;  $M_n \sim 7000$ ). Početna brzina polimerizacije,  $R_p$ , smanjuje se s povećanjem udjela MA-DiPrU u smjesi komonomera. Usporedbom dobivenih rezultata s rezultatima kopolimerizacije *N*-metakril-*N,N'*-dicikloheksiluree (MA-DCU) sa St [1], uočljivo je da monomer MA-DCU lakše kopolimerizira sa St te da se omjeri reaktivnost monomera razlikuju u odnosu na kopolimere na osnovi MA-DiPrU.

[1] A. Erceg, R. Vuković, G. Bogdanić, V. Srića, D. Fleš, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* **A38** (2001) 839-850.

## MORFOLOGIJA MJEŠAVINA POLIPROPILENA MORPHOLOGY OF POLYPROPYLENE BLENDS

**Ivan Šmit, Anđela Pustak**

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

Polipropilen (PP) je plastomer s najvećim proizvodnim rastom među poliolefinima zbog velikog broja vrsta i izuzetnih svojstava (lake preradljivosti, primjenskih svojstava i ekonomičnosti) koja se mogu modificirati miješanjem s drugim polimerima. Zbog slabe žilavosti kod niskih temperatura, izotaktnom polipropilenu (iPP) se dodaje elastomer kao modifikator žilavosti. Nemješljive polimerne mješavine, npr. izotaktni polipropilen/ataktni polistiren (iPP/aPS), kompatibiliziraju se s blok ili cijepljenim kopolimerima. Zato je odnos struktura – svojstva u iPP/aPS mješavinama studiran uz dodatak stirenskih blok kopolimera (SBS, SEP, SEBS, SEBS-g-MA) kao kompatibilizatora i istodobno modifikatora žilavosti. Analiza rezultata rendgenske difrakcije i mikroskopskih ispitivanja (optička mikroskopija, SEM, TEM) pokazala je kako se primješavanjem drugih komponenti mijenja fazna i nadmolekulna struktura iPP matrice, te binarnih i ternarnih iPP mješavina. Međufazni slojevi stirenskih blok kopolimera očituju različito kompatibilizacijsko i strukturirajuće djelovanje, značajno mijenjajući morfologiju iPP matrice i dispergirane faze. Utvrđen je empirijski kriterij za određivanje granica među različitim morfologijama koje utječu na konačna mehanička svojstva.

Post J7

**PRIMJENA METODA DOPRINOSA ATOMSKIH  
SKUPINA ZA PREDVIĐANJE SVOJSTAVA POLIMERA**  
**GROUP CONTRIBUTION METHODS FOR  
ESTIMATING PROPERTIES OF PURE POLYMERS**

**Grozdana Bogdanić, Ana Erceg Kuzmić, Radivoje Vuković**

INA-Industrija nafte d. d., Sektor istraživanja i razvoja,  
Lovinčičeva b. b., Zagreb, Hrvatska

Posljednjih se godina intenzivno radi na izučavanju metoda koje mogu dati kvantitativne informacije o svojstvima polimernih materijala (homopolimera, kopolimera, terpolimera) [1]. Modelima koji se temelje na metodama molekulske simulacije može se vrlo dobro opisati fazno ponašanje kompleksnih spojeva s različitim tipovima interakcija između kemijski različitih atomskih skupina ili molekulskih segmenata. Međutim, takovi su modeli u principu vrlo složeni, s velikim brojem parametara, a zahtijevaju i veliki broj eksperimentalnih podataka. Za kemijsko-inženjerske potrebe (proizvodnja i prerada polimera), modeli moraju biti jednostavniji te omogućavati dobro predviđanje termodinamičkih svojstava uz minimum eksperimentalnih podataka i minimalan utrošak vremena računanja. U ovom radu bit će prikazani modeli koji se temelje na metodama doprinosa atomskih skupina ili segmenata molekula. Primjerima će biti ilustrirano predviđanje svojstava velikog broja kompleksnih kemijskih spojeva primjenom relativno malog broja parametara, uz naglasak na minimalnom broju eksperimenata.

Post J8

[1] G. Bogdanić, *16th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2004)*, CD-ROM of full texts, D-350, Prague, Czech Rep., 2004.

**SINTEZA EPDM-g-PS GRAFT-KOPOLIMERA I NJEGOV  
UTJECAJ NA SVOJSTVA SAN/EPDM POLIMERNE  
MJEŠAVINE**

**SYNTHESIS OF EPDM-g-PS GRAFT COPOLYMERS  
AND ITS INFLUENCE ON PROPERTIES OF SAN/EPDM  
POLYMER BLENDS**

**Anita Ptiček, Zlata Hrnjak-Murđić, Jasenka Jelenčić**

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

Modifikacija polimera graft polimerizacijom rezultira velikim brojem novih materijala vrlo jedinstvenih svojstava. Graft kopolimeri najčešće se koriste kao kompatibilizatori u polimernim mješavinama. Kompatibilizator u polimernoj mješavini povećava interakcije između dvaju nemješljivih polimera.

U ovom radu sintetizirani su graft-kopolimeri etilen-propilen-dien-g-polistiren (EPDM-g-PS) uz promjenjivo vrijeme sinteze. Reakcije polimerizacije provedene su u toluenu na temperaturi od 90 °C uz dodatak dibenzoil peroksida kao inicijatora i, u dijelu sinteza, koagensa triilicijanurata (TAC). Uloga TAC-a je sprječavanje cijepanja osnovnog lanca EPDM-a na mjestu tercijarnog C-atoma. Polimerne mješavine SAN/EPDM pripremljene su u različitim omjerima s udjelom graft kopolimera od 5 %. Sintetizirani graft kopolimeri karakterizirani su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), određena im je intrinzička viskoznost, dok su molekularne mase  $M_n$ ,  $M_w$  određene kromatografijom isključenja po veličini (SEC). SAN/EPDM polimernim mješavinama određena su fizičko-mehanička svojstva (prekidna čvrstoća, i prekidno istezanje, ).

Rezultati pokazuju da produljenje vremena graft-polimerizacije znatno utječe na povećanje duljine lanca i gustoće grananja sintetiziranih graft-kopolimera što je vidljivo iz rezultata intrinzičke viskoznosti i sniženja temperature staklastog prijelaza. Dodatakom graft kopolimera u polimernu mješavinu poboljšavaju se mehanička svojstva što pokazuju rezultati prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja.

Post J9

**KEMIJSKO RECIKLIRANJE  
POLI(ETILEN-TEREFTALATA) POSTUPKOM  
GLIKOLIZE**

**CHEMICAL RECYCLING OF POLY(ETHYLENE  
TEREPHTHALATE) BY GLYCOLYSIS**

**Ljerka Kratofil<sup>1</sup>, Zlata Hrnjak-Murđić<sup>1</sup>,  
Jasenka Jelenčić<sup>1</sup>, Vlado Merzel<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

<sup>2</sup>DIOKI, Žitnjak bb, Zagreb

Post J10

U današnje se vrijeme intenzivnom proizvodnjom i upotrebom polimernih materijala neprestano povećava i količina polimernog otpada koji je potrebno zbrinuti na prikladan način. Postoje različite tehnike recikliranja polimernih materijala (mehničko, kemijsko i energijsko) koje se stalno razvijaju i unapređuju. Kemijsko recikliranje poli(etilen-tereftalata) PET-a obuhvaća postupke njegove depolimerizacije. U skladu s primijenjenim reakcijskim uvjetima kemijsko recikliranje PET-a rezultira potpunom depolimerizacijom do monomera ili djelomičnom depolimerizacijom do različitih oligomera. Nastali monomeri upotrebljavaju se kao polazne sirovine u proizvodnji novog PET-a, a nastali oligomeri za proizvodnju različitih vrsta poliestera i poliuretana.

U radu je istraživana depolimerizacija PET-a postupkom glikolize s ciljem dobivanja monomera bis-hidroksietilentereftalata (BHET). Osim dobivanjem monomera BHET-a, reakcija rezultira i nastajanjem različitih oligomera PET-a. Reakcije glikolize PET-a provedene su na temperaturama od 170 °C i 190 °C u različitim vremenskim intervalima, uz molarne omjere reaktanata PET: etilen-glikol (EG) 1:5 i 1:18. Depolimerizacija PET-a praćena je FTIR spektrofotometrijom kroz promjenu intenziteta karakterističnih vibracijskih vrpca PET-a: -C-H veza, -CO grupa, -COO grupa i -CH<sub>2</sub> grupa. Također je provedena karakterizacija depolimeriziranog PET-a diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC).

Rezultati pokazuju da se postupkom kemijskog recikliranja PET-a glikolizom u svim ispitivanim uvjetima reakcije depolimerizacije dobiva vrlo visok udio oligomera, a malen udio monomera BHET-a. DSC karakterizacija depolimeriziranog PET-a pokazala je da se postupkom glikolize, uz određen udio oligomera složenije strukture, dobiva i veći udio oligomera jednostavnije strukture.



**UTJECAJ PUCOLANSKIH DODATAKA NA RAZVOJ  
TOPLINE HIDRATACIJE I MEHANIČKE ČVRSTOĆE  
INDUSTRIJSKOG PORTLAND-CEMENTA****INFLUENCE OF POZZOLANIC ADDITIONS ON THE  
HEAT OF HYDRATION AND MECHANICAL  
STRENGTH DEVELOPMENT OF THE INDUSTRIAL  
PORTLAND CEMENT****Jelica Zelić, Dražan Jozić, Draga Krpan Lisica**

Kemijско-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, Split, Hrvatska

Reakcijom cementa s vodom nastaju hidratacijski produkti pri čemu se oslobađa određena količina topline što ima za posljedicu pretjerano zagrijavanje, skupljanje i pucanje, te razaranje masivnih betonskih konstrukcija. U cilju sprječavanja neželjenih posljedica, te povećanja trajnosti ovakvih objekata cementima se dodaju različiti dodaci (pucolani, troske visoke peći), koji smanjuju toplinu hidratacije sustava i daju mu posebna mehanička svojstva (vrlo sporo stvrdnjavanje i niske početne čvrstoće). Pucolanski dodaci, kao što su: leteći pepeo iz termoelektrana (TE) loženih na ugljen i filtarska  $\text{SiO}_2$  prašina iz proizvodnje ferosilicija, sami po sebi nemaju hidraulička svojstva, ali pomiješani s cementom u prisutstvu vode daju stabilne spojeve hidrauličkih svojstava. U ovom radu je ispitan utjecaj pucolanskih dodataka, letećeg pepela iz TE ložene na ugljen i filtarske  $\text{SiO}_2$  prašine iz proizvodnje ferosilicija, na toplinu hidratacije i na mehaničke čvrstoće industrijskog portland cementa tipa CEM II-S 42,5 oznake PC30z45s (Dalmacijacement-RMC Grupa, Kaštel Sućurac, Hrvatska). Uzorcima cementa bez i s različitim zamjenskim dodatkom pucolana (2-20 mas. %) određivana je toplina hidratacije metodom otapanja prema HRN.B.C8.028, te mehaničke čvrstoće prema HRN.B.C8.022, poslije 3, 7, 14, 21 i 28 dana hidratacije. Rezultati ispitivanja kemijsko-fizičkih svojstava su potvrdili da je filtarska  $\text{SiO}_2$  prašina reaktivniji pucolanski dodatak nego leteći pepeo. Uočeno je da uzorci cementa sa zamjenskim dodacima većim od 15 mas. %  $\text{SiO}_2$  prašine i većim od 5 mas.% letećeg pepela, u cijelom mjerenom razdoblju do 28 dana hidratacije, razvijaju nižu toplinu hidratacije u odnosu na uzorak referentnog portland cementa, cementa bez dodataka. Ovi uzorci također razvijaju niže početne i više konačne mehaničke čvrstoće nego referentni cement, što zadovoljava tražene uvjete u proizvodnji posebne vrste cementa/betona namijenjenog za masivne objekte u hidrogradnji prema HRN.B.C1.013.

Post J11

## UTJECAJ RAZLIČITIH SUMPORNIH UBRZIVAČA NA SVOJSTVA KLOROPRENSKOG VULKANIZATA

### THE EFFECT OF VARIOUS SULPHUR ACCELERATORS ON THE PROPERTIES OF CHLOROPRENE VULCANIZATE

**Zlata Hrnjak-Murčić<sup>1</sup>, Nebojša Džodan<sup>2</sup>, Ljerka Kratofil<sup>1</sup>,  
Anita Ptiček<sup>1</sup>, Jasenka Jelenčić<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19,  
Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>ELKA kabeli d. o. o. Koledovčina 1, Zagreb, Hrvatska

Provedeno je istraživanje utjecaja sumpornih ubrzivača na strukturu umreženja i na mehanička svojstva kloroprenskog vulkanizata. Svi ispitivani uzorci pripremljeni su s jednakim udjelom sumpora i ubrzivača te vulkanizirani kod istih uvjeta temperature i vremena reakcije. Upotrijebljeni ubrzivači su: difenilgvanidin, cink-merkaptobenzotiazol i merkaptobenzotiazol.

Post J12

Metodom ravnotežnog bubrenja određene su molekularne mase umreženja iz čega je vidljiva promjena gustoće umreženja s obzirom na korišteni ubrzivač. Određena su mehanička svojstva: prekidna čvrstoća i prekidno istezanje, a njihove različite vrijednosti posljedica su različite kemijske strukture vulkanizata.

Iz rezultata je vidljivo da uzorci vulkanizirani s različitim ubrzivačima imaju različitu strukturu umreženja. Uzorci veće elastičnosti sadrže veći udio polisulfidnih, a manji udio mono- i disulfidnih mostova umreženja.

## INHIBITORSKO DJELOVANJE 1-FENIL-4-METILIMIDAZOLA NA KOROZIJU BAKRA U KLORIDNOM MEDIJU

### INHIBITION OF COPPER CORROSION IN CHLORIDE MEDIA BY 1-PHENYL-4-METHYLIMIDAZOLE

**Helena Otmačić, Ema Stupnišek-Lisac**

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

Inhibitori korozije primjenjuju se već dugi niz godina u zaštiti konstrukcijskih materijala od korozije. No, zbog potrebe da se dosad korišteni djelotvorni ali toksični inhibitori zamijene novim, ekološki prihvatljivim spojevima, istraživanja novih potencijalnih netoksičnih inhibitora korozije kao i istraživanja samog mehanizma inhibitorskog djelovanja još uvijek su intenzivna. U ovom će radu biti prikazana istraživanja inhibitorskog djelovanja 1-fenil-4-metilimidazola na koroziju bakra u 3% NaCl-u. Dosadašnja istraživanja su pokazala da ovaj spoj pokazuje dobra inhibitorska svojstva u različim korozivnim sredinama [1-3], te da spada u skupinu spojeva koji nisu opasni po okoliš.

Cilj ovog rada je objasniti na koji način spomenuti inhibitor korozije bakra djeluje u neutralnom kloridnom mediju. Istraživanja provedena potenciodinamičkom polarizacijom (Tafelova metoda i metoda linearne polarizacije) pokazala su da se u prisutnosti ovog inhibitora na površini bakra u 3% NaCl-u formira površinski sloj dobrih zaštitnih svojstava. Topografska ispitivanja provedena AFM tehnikom pokazala su da se površinski sloj sastoji od složenih mrežastih struktura čija gustoća i debljina rastu s vremenom. Analizom sastava nastalog inhibitorskog sloja pomoću EDX metode utvrđeno je da osim bakra i 1-fenil-4-metilimidazola sloj sadrži i kloridne ione.

Formiranje inhibitorskog sloja s vremenom praćeno je pomoću elektrokemijske kvarc kristalne mikrovage i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Rezultati ovih istraživanja ukazuju da s vremenom rasta sloja dolazi i do određenih promjena u njegovoj strukturi kao i da postoje razlike u svojstvima filma uz samu površinu elektrode i dijela sloja u kontaktu s elektrolitom.

[1] R. Gašparac, C.R. Martin, E. Stupnišek-Lisac, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 548.

[2] E. Stupnišek-Lisac, A. Gazivoda, M. Madžarac, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 4189.

[3] H. Otmačić, E. Stupnišek-Lisac, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 985.

Post J13

**MEHANIZAM KRISTALIZACIJE GELOVA  
KORDIJERITNOG SASTAVA  
FORMATION MECHANISMS OF SOL-GEL  
DERIVED CORDIERITE**

**Hrvoje Ivanković, Jelena Macan, Gordana Matijašić, Emilija Tkalčec**

Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb,  
Marulićev trg 20, Zagreb, Croatia

Cordierite ( $Mg_2Al_4Si_5O_8$ ) ceramics has a wide range of uses and applications due to its important properties like: low thermal expansion, small dielectric constant, high chemical and thermal stability [1].

The crystallization path of pre-cordierite powders prepared by sol-gel route has been studied. Set of different gels was prepared using various aluminum and magnesium compounds as precursors. The influence of precursors nature on the specific surface area, formation mechanism and sintering behavior of prepared gels was studied by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) and determination of density of sintered bodies. Gels calcined at 700 °C are characterized by the different specific surface area and different path of crystallization. When aluminum and magnesium nitrates were used as precursors, gel was characterized by  $S_{BET}=122 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and  $\mu$ -cordierite (with the structure of high-quartz) started to crystallize at about 870 °C. It transformed into  $\alpha$ -cordierite above 1000 °C. If aluminum was introduced as Al-butoxide,  $S_{BET}=16 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and  $\mu$ - and  $\alpha$ -cordierite started to crystallize simultaneously at 900°C; and transformation of  $\alpha$ -cordierite occurred at 1000 °C. Using nano-sized  $\gamma$ - $Al_2O_3$  as the aluminum precursor,  $S_{BET} = 104 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and spinel crystallized first at 850 °C.  $\beta$ -cordierite was formed at 1150 °C and above 1250 °C it transformed into  $\alpha$ -cordierite. Different sintering behavior of pre-cordierite powders was correlated with the nature of the used precursors.

Post J14

[1] N. T. Silva, C. A. Bertran, M. A. S. Oliviera, G. P. Thim, *J. Non-Cryst. Sol.* **304** (2002) 31-35.

## UTJECAJ NIKLA NA TIJEK KRISTALIZACIJE MULITNOG GELA

### THE INFLUENCE OF NICKEL ON THE CRYSTALLIZATION PATH OF MULLITE GEL

**Stanislav Kurajica, Emilija Tkalčec**

Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb, Croatia

The impurities in sol-gel obtained mullite gels can strongly influence its crystallization path and microstructure, as well as physical properties of obtained composites. During the last decade, a variety of mullite matrix composites with transition metal oxides have been intensively examined. It has been shown that the cations of smaller ionic size and higher valence can be incorporated relatively easily in the mullite structure, substituting for  $\text{Al}^{3+}$  in the octahedral sites. On the other side, the entrance of cations of larger ionic size and lower valence in the mullite structure is still doubtful. The same ions have been shown to react at temperatures below mullite crystallization temperature with  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , forming the corresponding metal aluminates,  $\text{MeAl}_2\text{O}_4$ , with spinel structure.

The aim of this work was to examine the possibility of entrance of  $\text{Ni}^{2+}$  into mullite structure and to study the influence of nickel on the crystallization path of mullite gel.

The sample with nominal composition in mol.%: 0.572  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.393  $\text{SiO}_2$  and 0.035  $\text{NiO}$  has been prepared by the sol-gel synthesis. Nitrates ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), were dissolved in water, and nitrate solution was mixed with tetraethoxysilane (TEOS) dissolved in ethanol.

The crystallization path has been studied by the differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD) analysis. The structure characterization has been performed through the Rietveld structure refinement. The microstructure and morphology has been investigated by the high-resolving transmission electron microscopy (HRTEM) and energy dispersive X-ray spectrometry (EDXS).

It has been determined that the splitting of spinel DSC peak occurs in the course of thermal treatment. The XRD scans show no distinctive patterns of Ni-spinel and Al-Si spinel at temperature  $< 1000$  °C. The spinel phase enriched with Ni can be identified by XRD with certainty at 1270 °C. However, HRTEM and EDX analysis established the existence of spinel grains differing in composition even at 900 °C. The non-isothermal kinetic analysis yielded activation energies of  $625 \pm 20$   $\text{kJ mol}^{-1}$  and  $1360 \pm 52$   $\text{kJ mol}^{-1}$  for the first and second spinel phase, respectively. The activation energies obtained are in accordance with the literature data for nickel spinel and Al-Si spinel. Therefore, the first exothermal DSC peak is attributed to the nickel-spinel and second to the Al-Si spinel crystallization process. The activation energy of the mullite crystallization process, obtained in the same manner, is  $1198 \pm 36$   $\text{kJ mol}^{-1}$ . Ni-spinel remain stable up to 1600 °C. According to the Rietveld structure refinement, Ni does not enter the mullite structure.

Post J15

## TOPLINA HIDRATACIJE I VRIJEME VEZIVANJA PORTLAND-CEMENTA UZ DODATAK PRIRODNOG ZEOLITA

### HYDRATION HEAT AND SETTING TIME OF PORTLAND CEMENT WITH NATURAL ZEOLITE ADDITION

**Petar Krolo<sup>1</sup>, Pero Dabić<sup>1</sup>, Ruža Krstulović<sup>2</sup>, Ana Lisica<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Kemijsko tehnološki fakultet u Splitu, Teslina 10, Split, Hrvatska

<sup>2</sup> Profesor Emeritus, Sveučilište u Splitu

Prirodni zeolit je vrlo pogodan materijal za uklanjanje pojedinih štetnih iona iz otpadnih industrijskih voda, tako što se štetni ion veže u zeolitnu strukturu. Zeolit zasićen štetnim ionima mora zadovoljiti uvjete Pravilnika o štetnom otpadu, potrebno ga je trajno zbrinuti i/ili istražiti mogućnost njegove korisne i po okoliš neškodljive primjene.

Ispitivana je mogućnost solidifikacije i stabilizacije prirodnog zeolita, zasićenog  $Zn^{2+}$  ionima u portland cementu oznake PC45B. Ispitivanja su provedena na cementnim pastama uz zamjenski dodatak zeolita s masenim udjelom  $w = 0,0-50,0\%$  i uz stalan dodatak superplastiifikatora tipa melmenta u iznosu od  $w = 0,3\%$ .

Rana hidratacija praćena je diferencijalnom mikrokolorimetrijom, određivanjem oslobođene topline hidratacije u prvih 48 sati, pri stalnoj temperaturi od  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  i omjeru voda/kruto,  $V/K=0,5$ .

Provedena su ispitivanja utjecaja dodatka zeolita na vrijeme vezivanja cementnog kompozita standardnom metodom po Vicatu i elektrokemijskom metodom pomoću elektrodnog para Pb-Cu, pri  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  i uz  $V/K=0,3$ .

Dobiveni rezultati ukazuju da zamjenski dodatak zeolita djeluje na količinu topline oslobođene pri ranoj hidrataciji cementnog kompozita i vrijeme pojave pojedinih perioda, uz zadržavanje istih zakonitosti hidratacije. Određena je matematička ovisnost intenziteta glavnog toplinskog efekta, vremena pojave glavnog maksimuma i oslobođene topline o masenom udjelu zeolita u cementnom kompozitu.

Povećanjem udjela zeolita u cementnom kompozitu do početka vezivanja dolazi ranije, a razlika između vremena početka i kraja vezivanja postaje veća. Uspoređivanjem rezultata mikrokolorimetrijskih i elektrokemijskih mjerenja, te rezultata dobivenih Vicatovom metodom može se zaključiti da sve tri tehnike ukazuju na iste zakonitosti s obzirom na udjele zeolita i vremena početka i kraja vezivanja cementnog kompozita.

[1] C. S. Poon, L. Lam, S. C. Kou, Z. S. Lin, *Construction and Building Materials* **13** (1999) 427-432.

[2] M. Yousuf, A. Mollah, R. K. Vempati, T.-C. Lin, D. L. Cocke, *Waste Management* **15** (1995) 137-148.

Post J16

**POSTRADIJACIJSKO UMREŽAVANJE I STRUKTURA  
NEZASIĆENE POLIESTERSKE SMOLE**  
**POSTIRRADIATION CROSSLINKING AND  
STRUCTURE OF UNSATURATED POLYESTER RESIN**

**Tanja Jurkin, Irina Pucić**

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Komponente nezasićene poliesterske smole, poliester i stiren miješaju su samo u određenom, relativno uskom koncentracijskom području koje u velikoj mjeri ovisi o strukturi poliestera. Početkom umrežavanja u dvokomponentnom sustavu pojavljuje se treća komponenta, gel, čime se područje mješljivosti dodatno smanjuje i dolazi do razdvajanja faza u mjeri ovisnoj prvenstveno o strukturi poliestera. Radijacijska inicijacija umrežavanja primjenjena je u ovom slučaju jer se, uz druge prednosti, u reakcijski sustav ne unosi još jedna komponenta, inicijator, te se postiže homogena inicijacija po cijelom volumenu što je kod kemijske inicijacije gotovo nemoguće postići.

Fazno razdvajanje se, osim na tok reakcije umrežavanja, odražava na konačni produkt i njegovo postradijacijsko ponašanje, kad radikali zaostali nakon zračenja u razdoblju od desetak dana dovode do određenog povećanja konverzije. U ovom radu uspoređene su postradijacijske promjene kod stupnjevitog radijacijskog umrežavanja smole koja je pokazala znatno fazno razdvajanje i smole kod koje se ta pojava nije uočavala. Većina ispitivanja vršena je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) jer se ta metoda u prethodnim ispitivanjima pokazala najosjetljivijom [1]. Uz pomoć ekstrakcijske analize uočeno je da postradijacijske promjene znatno ovise o dozi koju je smola primila u trenutku prekida zračenja te se lijepo uočava utjecaj gel-efekta i vitrifikacije. NMR spektroskopija je olakšala povezivanje tih rezultata s strukturom poliesterske komponente smole.

Post J17

[1] T. Jurkin, I. Pucić, Postirradiation Effects at Stepwise Crosslinking of Unsaturated Polyester Resin, poslano u *Radiat. Phys. Chem.*

**MORFOLOGIJA RADIJACIJSKI MODIFICIRANIH  
(PEO)<sub>8</sub>ZnCl<sub>2</sub> POLIELEKTROLITA I NANOKOMPOZITA**  
**MORPHOLOGY OF RADIATION MODIFIED  
(PEO)<sub>8</sub>ZnCl<sub>2</sub> POLYELECTROLYTES AND  
NANOCOMPOSITES**

**Irina Pucić, Tanja Jurkin, Aleksandra Turković**

Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska

Poli(etilen oksid) (PEO) je semikristalinični polimer od kojeg se mogu prirediti polielektroliti s relativno visokom ionskom vodljivošću koja se pretežno odvija u amorfnoj fazi pa je poželjno što više povećati njen udio na račun kristalinične. Ozračivanjem PEO praha za priređivanje polielektrolitnog kompleksa –zrakama u povoljnim uvjetima dolazi do umrežavanja koje otežava stvaranje sferulita. Dodatno, vodljivost se može povećati dodatkom nanočestica [1].

Promjene vodljivosti (PEO)<sub>8</sub>ZnCl<sub>2</sub> polielektrolitnih kompleksa priređenih od neumreženog poli(etilen oksid) a te onog umreženog s 200 kGy uspoređene su s promjenama temperature i entalpije taljenja utvrđenih diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), a optičkom mikroskopijom pri različitim temperaturama praćene su promjene morfologije. Veličine sferulita i njihove promjene s porastom temperature značajno se mijenjaju umrežavanjem odnosno dodatkom nanočestica. Taljenje sferulita dovodi do naglog porasta vodljivosti a talište sferulita, koje je niže kod polielektrolita priređenog od radijacijski umreženog PEO, dodatno se snižava dodatkom nanočestica. Vodljivost nanokompozitnog polielektrolita priređenog od umreženog PEO je najveća, a morfologija mu se znatno razlikuje od ostalih polielektrolitnih filmova pokazujući, najvjerojatnije, sinergističko djelovanje radijacijskog umrežavanja i dodatka nanočestica.

Post J18

[1] I. Pucić, A. Turković, Radiation Modification of (PEO)<sub>8</sub>ZnCl<sub>2</sub> Polyelectrolyte and Nanocomposite, poslano u *Solid State Ionics*



**ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE ISPARIVOG  
INHIBITORA KOROZIJE PIXE-SPEKTROSKOPIJOM**  
**PIXE SPECTROSCOPY FOR DETERMINATION  
OF VAPOR PHASE CORROSION INHIBITOR  
CONCENTRATION**

**Irina Pucić<sup>1</sup>, Tadija Madžar<sup>2</sup>, Milko Jakšić<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>MORH, Uprava za logistiku GSOS, Zagreb, Hrvatska

Koncentracija isparivog inhibitora korozije u poliolefinским folijama za zaštitu od korozije s vremenom se smanjuje pa je potrebno utvrditi nakon kojeg vremena takve folije više ne osiguravaju zaštitu. Isparivi inhibitor, u ovom slučaju organomolibdatna sol u folije je dodana u niskoj koncentraciji pa ju nije bilo moguće, bez velike pogreške, odrediti spektrofotometrijskim i/ili klasičnim analitičkim metodama. Kako svaka molekula organomolibdata uključuje jedan atom molibdena, primijenjena je PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*) spektroskopija kod koje se, nakon pobuđivanja snopom iona, mjeri X-zračenje karakteristično za svaku jezgru; intenzitet zračenja je proporcionalan koncentraciji tog atoma.

Prema koncentraciji molibdena određenoj PIXE-spektroskopijom i deklariranoj starosti folije, uzorci su podijeljeni u tri skupine. U jednoj su bile folije s niskom koncentracijom molibdena koja je bila podjednaka u uzorcima različite starosti, dok je kod ostale dvije skupine uzoraka koncentracija molibdena bila međusobno bitno različita i različito se mijenjala sa starošću folije. Kako bi se potvrdila ova podjela i donekle predvidjelo trajanje zaštite od korozije, folije iz druge dvije skupine izložene su starenju u vakuumu na 50 °C i povremeno im je kontrolirana promjena mase. Nakon 8 mjeseci, ponovo su tim uzorcima snimljeni PIXE-spektri i uočeno je daljnje značajno smanjenje koncentracije molibdena koje je bilo različito za svaku skupinu uzoraka.

Post J19

**VIŠKOELASTIČNA I MEHANIČKA SVOJSTVA  
MJEŠAVINA TERMOPLASTIČNOG POLIURETANA  
I POLIPROPILENA**

**VISCOELASTIC AND MECHANICAL PROPERTIES  
OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE /  
POLYPROPYLENE BLENDS**

**Emi Govorčin Bajsić, Mirela Leskovac, Vesna Rek, Mislav Runje**

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

Post J20

Predmet istraživanja ovog rada bio je određivanje viskoelastičnih i mehaničkih svojstva mješavina termoplastičnog poliuretana i polipropilena. Termoplastični poliuretani (TPU) predstavljaju značajnu skupinu elastomernih polimera zbog njihove specifične morfološke strukture. Da bi poboljšali neka od svojstava kao što su mehanička i toplinska dodaju im se kao modifikatori svojstava termoplastični polimeri. Ispitivanja viskoelastičnih svojstava modula pohrane ( $E'$ ), modula gubitka ( $E''$ ) i tangensa kuta gubitka ( $\tan\delta$ ) provedena su na dinamičko mehaničkom analizatoru DMA 983, u području temperatura od -100 do 250 °C. Mehanička svojstva, prekidna čvrstoća i prekidno istezanje određena su na uređaju za mehanička ispitivanja Zwick na sobnoj temperaturi. Na temelju rezultata DMA analize istražena je i mješljivost sustava u ovisnosti o udjelu polipropilena.

Rezultati su pokazali da su termoplastični poliuretan i polipropilen djelomično mješljivi. Do djelomične mješljivosti dolazi zbog slabih međupovršinskih interakcija i adhezije između nepolarne kristalaste faze i polarne elastične faze. Rezultati dobiveni mehaničkom analizom pokazuju povećanje prekidne čvrstoće i smanjenje prekidnog istezanja TPU-a povećanjem udjela polipropilena (PP). Dodatkom 50 % PP-a dolazi do inverzije faza, polipropilen postaje kontinuirana a TPU dispergirana faza, te dolazi do porasta prekidne čvrstoće.

## SINTEZA FORSTERITA IZ ALUMOSILIKATNIH PREKURSORA

### SYNTHESIS OF FORSTERITE FROM ALUMINOSILICATE PRECURSORS

Cleo Kosanović<sup>1</sup>, Nenad Tomašić<sup>2</sup>, Mirko Stubičar<sup>3</sup>, Andreja Gajović<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Mineraloški i petrografski institut, Horvatovac b. b., Zagreb, Hrvatska

<sup>3</sup>Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Bijenička c. 32, Zagreb, Hrvatska

Using as starting materials the powder mixture of NH<sub>4</sub>-exchanged zeolite A and MgO and powder mixture of NH<sub>4</sub>-exchanged mordenite and MgO, crystalline ceramic materials were obtained [1]. In order to produce a homogeneous mixture, conventional ball milling was applied causing the amorphization of NH<sub>4</sub>-exchanged zeolites and reduction of the particle size of MgO [2]. Solid-state transformation of the mixtures after heating at temperature of their phase transformations in the interval of 800°C-1000°C for 3h yielded crystalline forsterite (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) with possibly minor amounts of sapphirine (Mg<sub>4</sub>Al<sub>10</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>23</sub>) and spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) in the first case, and crystalline forsterite (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) with traces of enstatite (MgSiO<sub>3</sub>) in the second case. X-ray diffraction [3], FT-IR spectroscopy [4] and Raman spectroscopy [5] were used for the product characterization.

Post J21

[1] C. Kosanović, B. Subotić, I. Šmit, *Thermochim. Acta* **317** (1998) 25-37.

[2] C. Kosanović, A. Čižmek, B. Subotić, I. Šmit, M. Stubičar, A. Tonejc, *Zeolites* **15** (1995) 632-636.

[3] JCPDS International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1996.

[4] D. G. Park, J. C. Duchamp, T. M. Duncan, J. M. Burlitch, *Chem. Mater.* **6** (1994) 1990-1995.

[5] P. Gillet, I. Daniel, F. Guyot, *European Journal of Mineralogy* **9** (1997) 255-262.

**ODREĐIVANJE SLOBODNE ENERGIJE POVRŠINE  
CaCO<sub>3</sub>-PUNILA PRIMJENOM RAZLIČITIH MODELA  
THE SURFACE ENERGY DETERMINATION OF CaCO<sub>3</sub>  
FILLERS BY USING DIFFERENT MODELS**

**Domagoj Vrsaljko, Vera Kovačević, Mirela Leskovic,  
Sanja Lučić Blagojević**

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

Poznavanje slobodne energije površine predstavlja važan uvjet za procjenu interakcija na međupovršini višefaznih sustava (kompoziti, mješavine), a time i modeliranja svojstava sustava.

Pripravljene su tabletirani uzorci čistog kalcijeva karbonatnog punila, stearatima obrađenog punila, te još 9 smjesa čistog kalcijeva karbonata i stearatima obrađenog kalcijeva karbonata ( $m_{\text{CaCO}_3}:m_{\text{CaCO}_3\text{-stearat}} = 20:1, 10:1, 5:1, 3:1, 1:1, 1:3, 1:5, 1:10, 1:20$ ). Na izabranim uzorcima provedeno je mjerenje kontaktnog kuta s trima testnim kapljevinama (voda, formamid, dimetilsulfoksid). Iz rezultata mjerenja kontaktnog kuta, koristeći različite literaturne podatke o površinskoj napetosti i njenim komponentama za pojedine kapljevine, računane su ukupne energije površine te njihove komponente ( $\gamma^d, \gamma^p, \gamma^{LW}, \gamma^{AB}$ ), prema modelima Owens-Wendt-Kaelble, Wu i modelu kiselo-baznih interakcija.

Post J22

Rezultati ovog ispitivanja doprinose boljem razumijevanju matematičkih modela i komponenta korištenih za proračun slobodne energije površine s njenim komponentama. Na taj način omogućava se preciznije izračunavanje slobodne energije površine potrebno za daljnja istraživanja parametara adhezije u višefaznim sustavima.

**UTJECAJ STIREN/ETILEN-BUTILEN/STIREN BLOK-  
-KOPOLIMERA NA MEHANIČKA I REOLOŠKA  
SVOJSTVA POLIPROPILENA**

**THE EFFECT OF  
STYRENE/ETHYLENE-BUTYLENE/STYRENE BLOCK  
COPOLYMER ON MECHANICAL AND RHEOLOGICAL  
PROPERTIES OF POLYPROPYLENE**

**Tamara Holjevac Grgurić<sup>1</sup>, Vesna Rek<sup>1</sup>, Želimir Jelčić<sup>2</sup>,  
Marica Mlinac-Mišak<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Pliva, Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Hrvatska

<sup>3</sup>Dioki d.d., Fizičko kemijski laboratorij, Žitnjak b.b., Zagreb, Hrvatska

Uporabna svojstva polimernih mješavina definirana su morfologijom mješavina, koja ovisi o njihovom sastavu, reološkim svojstvima faza, uvjetima prerade, te o kompatibilnosti komponenata. Nekompatibilnost polimernih komponenata u mješavini rezultira vrlo lošim mehaničkim karakteristikama, što se značajno može poboljšati dodatkom kompatibilizatora [1]. Termoplastični elastomer stiren/etilen-butilen/stiren blok kopolimer, SEBS, ima veliku primjenu kao modifikator otpornosti na udar termoplasta, koji imaju izvrsna mehanička i preradbenja svojstva, ali za mnoga područja primjene nedovoljnu udarnu žilavost [2].

Post J23

U radu je istražen utjecaj SEBS blok kopolimera na preradbenja i primjenska svojstva polipropilena, PP. Također je ispitan utjecaj SEBS blok kopolimera kao kompatibilizatora na mehanička i reološka svojstva mješavina polipropilena i polistirena, PP/PS. Mješavine PP/SEBS i PP/SEBS/PS pripremljene su u dvopužnom ekstruderu Haake Record 90. Reološka svojstva mješavina pri preradi praćena su mjerenjem torzije, kapaciteta i tlaka tijekom ekstrudiranja. Ispitana su mehanička svojstva pripremljenih mješavina; prekidna čvrstoća, prekidno istezanje, te udarna žilavost po Izodu. Viskoelastična svojstva ispitanih sustava određena su dinamičko-mehaničkom analizom u temperaturnom području od -150 °C do 170 °C. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom određene su temperature staklišta, temperature kristalizacije, te temperature tališta.

Modificiranjem polipropilena dodavanjem SEBS blok kopolimera povećava se njegova udarna žilavost, uz istovremeno smanjenje prekidne rastezne čvrstoće. DMA analizom dobivene su primarne viskoelastične funkcije i utvrđen utjecaj sastava, odnosno udjela pojedinih faza. SEBS blok kopolimer dodan kao kompatibilizator u nemješljive mješavine PP/PS povećava njihovu udarnu žilavost i produljenje kod prekida. Prekidna rastezna čvrstoća mješavina s kompatibilizatorom se smanjuje. Istražen je i utjecaj različitih udjela kompatibilizatora na mehanička svojstva mješavina PP/PS.

[1] A. Bassani, L. A. Pessan, *J. Appl. Polym. Sci.* **88** (2003) 1081-1094.

[2] V. Rek, T. Holjevac Grgurić, Ž. Jelčić, D. Hace, *e-polymers* **034** (2004).

**OVISNOST TEMPERATURE STAKLIŠTA  
O SADRŽAJU ASFALTENA U BITUMENU**  
**THE DEPENDENCE OF THE GLASS TRANSITION  
TEMPERATURE ON THE CONTENT OF ASPHALTENE  
IN BITUMEN**

**Marija Zaić Kubatović<sup>1</sup>, Katica Sertić-Bionda<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Rafinerija nafte Sisak, A. Kovačića 1, Sisak, Hrvatska

<sup>2</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska cesta 16, Zagreb, Hrvatska

Fizikalna svojstva bitumena ocjenjuju se prema vrijednosti empirijski određivanih karakteristika: penetracije, točke mekšanja i točke loma. Na osnovi tih podataka teško je predvidjeti moguće ponašanje bitumena u primjeni. Za bitumen koji se ponaša kao termoplastični amorfni polimer postoji karakteristična temperatura koja određuje njegova fizikalna svojstva a koja se naziva temperaturom staklastog prijelaza ili staklištem ( $T_g$ ) bitumena. Pri toj temperaturi javlja se diskontinuitet koeficijenta termičke ekspanzije.

S reološkog gledišta temperatura  $T_g$  je od posebne važnosti, jer je to temperatura pri kojoj bitumen iz stanja viskoelastičnog prelazi u stanje elastičnog Hookeovog materijala. U tom području dolazi do skokovične promjene sekundarnih termodinamičkih veličina, toplinskog kapaciteta i koeficijenta termičke ekspanzije. Ispod staklišta fizikalna svojstva bitumena postaju uspoređljiva sa svojstvima elastičnog čvrstog tijela.

U eksperimentalnom postupku određivane su fizikalno kemijske značajke cestograđevnih bitumena proizvedenih na vakuum koloni i oksidacijom vakuum ostatka sa zrakom. Ispitivani su uzorci cestograđevnih bitumena sirovina REB i Irak i tipovi cestograđevnih bitumena BIT-160/200, BIT-100/150, BIT-70/100, BIT-50/70.

Cilj ispitivanja bio je prikazati ovisnost temperature staklastog prijelaza o fizikalno kemijskim značajkama bitumena, posebno kod različitih tipova i vrsta bitumena, primjenom funkcionalne ovisnosti: indeks penetracije –  $T_g$ :

$$T_g/T_{pk} = -0,025 IP + 0,75$$

Dobiveni eksperimentalni podaci i rezultati statističke obrade pokazali su da postoje dva različita tipa funkcionalne ovisnosti obzirom na način proizvodnje cestograđevnog bitumena. Temperatura  $T_g$  znatno brže raste s postotkom asfaltena u bitumenu proizvedenom postupkom na vakuumu, nego kod bitumena proizvedenog oksidacijom vakuum ostatka sa zrakom.

## HIDROFOBNI SiO<sub>2</sub>-AEROGELOVI HYDROPHOBIC SILICA AEROGELS

**Suzana Černič, Zoran Novak, Željko Knez**

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

Silica aerogels are open foam like structures yielding nano-structured materials with low density (as low as 5 kgm<sup>-3</sup>), high surfaces area ( $\approx 1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) and high porosity (> 95%). These features lead to unique properties, such as small index of refraction (1.01 to 1.1), low elastic modulus (0.5 MPa) and low thermal conductivity (0.01 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>). Due to excellent accessibility of the inner surface through open porous network, the most important property of silica aerogel is the possibility to control its hydrophobicity.

Silica aerogels are generally derived from sol-gels, where a sol is colloidal suspension of solid species in a liquid. It is transformed into a gel through polycondensation leading to a wet structure. A sol-gel is a porous network in a liquid, whose progressive densification leads to a biphasic medium. Hydrogels are formed from aqueous solutions whereas alcogels are formed from alcohol solutions. The process of gelation starts with aggregation of monomers into fractal clusters, which then interpenetrate to some extent and finally link together to form an infinite network. Aerogels are usually obtained by removal of solvents in supercritical conditions. They contain less than 2% of silicon dioxide and 98% of air.

Change in the hydrophobicity of aerogel can be achieved by two methods: either by gaseous surface chemical modification or by incorporating certain chemical additives such as methyltrimethoxysilane (MTMS) in the sol-gel itself. The latter technique results in a better control over the hydrophobicity of the aerogel and is less costly. Under basic conditions, the hydrolysis of tetramethoxysilane (TMOS) is faster than that of MTMS. In a mixture of the two, TMOS is preferentially hydrolysed in the early stage of the reaction during which MTMS acts as a co-solvent. The formation of a three-dimensional solid SiO<sub>2</sub> network is achieved by the hydrolysis and polycondensation of methanolic TMOS in the presence of a base catalyst (NH<sub>4</sub>OH). The MTMS hydrolysis is enhanced after a sufficient amount of TMOS is hydrolysed. In this way the SiOH groups react towards the formation of a permanently hydrophobic silica aerogel surface.

Alcogels were dried with supercritical carbon dioxide. The hydrophobicity of the aerogels was tested by measuring the contact angle ( $\theta$ ) of a water droplet with the aerogel surface. By using a stoichiometric amount of Si, it was possible to produce crack free monolithic aerogels with a lower gelation time and a higher co-precursor/precursor ratio (i.e. MTMS/TMOS) than in previous studies.

Post J25

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA DIKALCIJEVA  
ALUMINAT-HIDRATA (C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>)****PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF  
DICALCIUM ALUMINATE HYDRATE (C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>)****Tomislav Matusinović, Neven Ukrainczyk, Juraj Šipušić**

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

Post J26

Although the hydration process of calcium aluminate cement (CAC) represents a process of commercial and industrial importance, the chemical processes involved during the hydration are not yet well understood. With the aim of developing realistic CAC hydration model for defined cylindrical geometry, which includes heat and mass balances, it is necessary to accurately determine composition of hydration products. Due to a poor crystallinity of the hydration products, the methods of combined thermal analysis are a promising ones regarding their characterization. Previous work indicated various interpretations of the results of thermal analysis of CAC hydration products, especially regarding the dehydration of C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> phase. Part of the problem follows from the difficulty of preparing pure C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>, which is metastable with respect to C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> and AH<sub>3</sub>. Thus, research has been carried out in order to contribute to a better understanding of properties of hydration product dicalcium aluminate hydrate, C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>. Monocalcium aluminate (CA) and mayenite (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>) were synthesized and used for hydration reactions:



For the syntheses of CA and C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, calcite (CaCO<sub>3</sub>) and gibbsite (Al(OH)<sub>3</sub>) have been wet homogenized in planetary mill, dried and fired. Hydration products were investigated by X-ray diffraction analysis (XRD), simultaneous differential scanning calorimetry and thermo gravimetric analysis (DSC/TGA) and transmission Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). Results of XRD analysis indicated good crystallinity of the obtained C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>, but also a presence of minor amounts of calcium carboaluminate hydrate. This indicated accidental contamination by atmospheric CO<sub>2</sub>, which is in accordance with the results of FTIR analysis. The results of XRD analysis of partially dehydrated C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> together with the results of simultaneous DSC/TGA thermal analysis contribute to the better understanding of the dehydration process of CAC hydration products.



**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA POLIMERNOG  
NANOKOMPOZITA****PREPARATION AND CHARACTERIZATION  
OF POLYMER NANOCOMPOSITE****Zvonimir Matusinović, Marko Rogošić, Juraj Šipušić**

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

Anorganska punila se radi poboljšanja svojstava umješavaju u polimernu matricu, a novonastali materijal naziva se kompozit. Svojstva kompozita u velikoj mjeri ovise ne samo o svojstvima punila i polimera, nego i o kvaliteti doticaja i svojstvima granice faza polimer/punilo. Posebice velika površina doticaja ostvaruje se uporabom punila manje veličine čestica, a granični je primjer relativno nova klasa materijala, tzv. nanokompoziti, s česticama punila submikrometarske veličine. Praktičnu poteškoću predstavlja kvalitetno umješavanje, dispergiranje, nanočestica u polimernu matricu zbog kohezije nanoprašaka i nekompatibilnosti organske i anorganske faze. U ovom radu pripremljen je niz spojeva iz klase anorganskih faza slojevite strukture kao potencijalno nanopunilo za polistiren, polimetil- metakrilat i njihove kopolimere. Pripremljeni spojevi:  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  karakterizirani su rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD), transmisijskom infracrvenom spektroskopijom (FTIR) te metodama termičke analize (DSC/TGA). Između slojeva strukture pripremljenih spojeva, ugrađivane su molekule benzilalkohola, benzilamina i benzoatnog aniona, ne samo radi kompatibiliziranja organske i anorganske faze i povećanja razmaka između slojeva nego i njihovog (potpunog) razdvajanja te lakšeg nastanka nanokompozita. Nastalo interkalirano nanopunilo te kompozit karakterizirani su metodama XRD, FTIR, DSC/TGA i dinamičke mehaničke analize (DMA).

Post J27

**UNAPREĐENJE PRERADE TEHNIČKIH  
LANENIH VLAKANA**  
**IMPROVING THE MODIFICATION OF  
TECHNICAL FLAX FIBRES**

**Maja Andrassy, Emira Pezelj, Ružica Šurina**

Faculty of Textile Technology, University of Zagreb,  
Pierottijeva 6, Zagreb, Croatia

Obtaining fine flax fibres from technical ones presents a number of problems and various, more or less, acceptable processes of cottonisation have been developed. Flax cottonisation is based on the ability of the technical fibre to be split to the level of elementary fibres, which is closely connected with the noncellulosic components (pectin).

Another problem is how to obtain a satisfactory target degree of whiteness of the flax fibres. Because of a relatively high content of noncellulosic matter in technical flax fibres, they are frequently subjected to various combined chemical treatments of bleaching, applied in a number of steps [1]. Ultrasound causes cottonisation by weakening the bonds between elementary fibres in a technical fibre [2]. If the fibres are exposed to ultrasound in a bleaching solution, bleaching can be achieved simultaneously with cottonising.

Post J28

The investigation results indicate not only an ecologically favourable cottonization but also positive effects of the ultrasound during cottonization and bleaching.

[1] H. H. Epps, D. E. Akin, J. A. Foulk, R. B. Dodd, *Textile Res. J.* **71** (2001) 916-921.

[2] M. Andrassy, E. Pezelj, R. Čunko, *Cottonisation of flax fibres under variable conditions*, World Textile Conference – 4th AUTEX Conference Roubaix, June 22-24 2004.

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA ZSM-5 I BETA-  
-ZEOLITA MODIFICIRANIH DODATKOM  
IONA  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  I  $\text{Mn}^{2+}$** **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZSM-5  
AND BETA ZEOLITES MODIFIED BY THE  
 $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  AND  $\text{Mn}^{2+}$  IONS****Vedrana Grozdanić<sup>1</sup>, Venčeslav Kaučič<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu,  
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska<sup>2</sup>Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, Ljubljana, Slovenija

ZSM-5 i Beta-zeoliti sintetizirani su hidrotoplinskim postupkom iz alumosilikatnog reakcijskog gela u prisutnosti strukturnog usmjeravatelja (tetrapropilamonijev bromid za ZSM-5, tetrapropilamonijev hidroksid za Beta-zeolite). Cilj rada bio je priprava zeolitnih materijala s različitim fizičko-kemijskim značajkama. Kristalizacija se provodila izotermno u autoklavima, a vrijeme pripreme je iznosilo 1-3 dana. Konačna porozna struktura dobivena je kalciniranjem kristaliziranih produkata pri povišenim temperaturama (500-600 °C). Modifikacija kristalnih rešetki ZSM-5 i Beta-zeolita zamjenom dijela silicija, odnosno aluminija drugim metalima provodila se dodatkom prikladnih reagensa (željezov(III) klorid, tetraetilortotitanat, manganov(II) acetat, bakrov(II) acetat) u reakcijski gel. Cilj modifikacije bio je dobivanje zeolitnih materijala različitog kemijskog sastava, koji se posebno odražava na njihovu katalitičku aktivnost pri eventualnoj primjenskoj analizi. U drugom dijelu rada opisan je pokušaj sinteze složenog kompozitnog materijala koji se nastojao pripremiti ugradnjom mikroporoznih Beta zeolita u strukture mezoporoznih molekulskih sita (MCM-48). Fizičko-kemijske značajke sintetiziranih zeolita određene su primjenom rendgenske difrakcije (XRD) i elementarne analize (EA). Rezultati ukazuju na uspješnu ugradnju  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , odnosno  $\text{Mn}^{2+}$  iona u kristalne rešetke ZSM-5, odnosno Beta-zeolita. Pripravljene standardni i modificirani zeoliti analizirat će se modelnim reakcijama da bi se utvrdila veza između strukture i primjenskih svojstava, posebice katalitičke aktivnosti.

Post J29

## UTJECAJ SUVIŠKA ALUMINIJA I SILICIJA U TEKUĆOJ FAZI NA PROCES KRISTALIZACIJE ZEOLITA A

### INFLUENCE OF EXCESS ALUMINIUM AND SILICON IN LIQUID PHASE ON ZEOLITE A CRYSTALLISATION PROCESS

**Sanja Bosnar, Boris Subotić**

Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, Zagreb, Hrvatska

U radu je istraživana utjecaj suviška aluminija, odnosno silicija u reakcijskom sustavu na proces kristalizacije zeolita A. Praćena je promjena koncentracije aluminija i silicija u tekućoj fazi, promjena veličine kristala zeolita, te udio kristalne faze u reakcijskoj smjesi tijekom procesa kristalizacije zeolita A pri 80 °C i konstantnoj lužnatosti od 1,4 M NaOH. Budući da su u svim sustavima lužnatost i temperatura, kao i način pripreve početnog alumosilikatnog prekursora, održavani konstantnima, kvantitativne promjene izmjerenih vrijednosti tijekom procesa kristalizacije u svim sustavima uzrokovane su promjenom koncentracije aluminija, odnosno silicija u sustavu [1]. Povećanjem koncentracije aluminija odnosno silicija u sustavu, mijenja se stupanj polikondenzacije silikatnih aniona, te u pojedinim sustavima kristalizira i zeolit X u smjesi s zeolitom A, ili kao jedina faza, dok se morfološka i čestična svojstva dobivenih produkata ne razlikuju značajno. Analiza eksperimentalnih rezultata upućuje na zaključak da se kristalni rast može opisati modelom Davies i Jonesa za kristalni rast i otapanje kristala [2], te da brzina procesa kristalizacije ovisi o veličini i raspodjeli reaktivnih vrsta prisutnih u reakcijskoj smjesi.

Post J30

[1] S. Bosnar, B. Subotić, *Micropor. Mesopor. Mater.* **28** (1999) 483-493.

[2] S. Bosnar, B. Subotić, *Croat. Chem. Acta* **75** (2002) 663-681.

**UTJECAJ KONCENTRACIJA IONA  $\text{Na}^+$  I  $\text{Ca}^{2+}$  TE  $\text{CO}_2$   
NA NUKLEACIJU I KRISTALNI RAST ZEOLITA A**  
**INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF  $\text{Na}^+$  AND  
 $\text{Ca}^{2+}$  IONS AND  $\text{CO}_2$  ON THE NUCLEATION AND  
CRYSTAL GROWTH OF ZEOLITE A**

**Ana Mužić, Josip Bronić, Boris Subotić**

Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, Zagreb, Croatia

Influence of the concentration of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  ions as well as concentration of  $\text{CO}_2$  in the reaction mixture, on the kinetics of nucleation and crystal growth of zeolite A has been investigated. Optimized composition of the starting solutions was: 10  $\text{Na}_2\text{O}$  0.3  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{SiO}_2$  120  $\text{H}_2\text{O}$ . Preparation of the reaction mixture was done in dry-box under  $\text{N}_2$  atmosphere, in order to avoid influence of the  $\text{CO}_2$  from air. Reaction mixture was prepared using standard procedure: sodium silicate solution was added into stirred sodium aluminate solution at  $25^\circ\text{C}$ , poured into Teflon lined reactor, closed and aged for 24 h. Hydrothermal syntheses were performed at  $60^\circ\text{C}$ . Characterization of the solid samples was performed by X-ray diffraction and FT-IR (phase analysis), scanning electron microscopy (morphology), and laser light scattering (particle size distribution). Concentrations of silicon and aluminum in the liquid phase were measured by atomic absorption spectroscopy. Results show that certain concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Na}^+$ ) cations as well as certain concentration of  $\text{CO}_2$  are preferable for formation of ZA nuclei. Absence of  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Na}^+$ ) cations or  $\text{CO}_2$  in starting solution gives mixture of at least two solid phases during crystallization. Concentrations of the structure directing agents, such as cations and anions, also determine the number of nuclei in the system. Consequently, at the end of the crystallization, particle size distribution shows lower values for systems of higher number of the nuclei.

It is interesting that in the synthesis from clear solution, kinetics of crystal growth is faster under static conditions than in systems in which stirring is applied.

Post J31

**PRIMJENA SOL-GEL-POSTUPKA U SINTEZI  
GALIJEVA(III)-OKSIDA**  
**APPLICATION OF SOL-GEL METHOD IN THE  
SYNTHESIS OF GALLIUM(III) OXIDE**

**Mira Ristić<sup>1</sup>, Stanko Popović<sup>2</sup>, Svetozar Musić<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Division of Materials Chemistry, Ruđer Bošković Institute,  
P.O. Box 180, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Department of Physics, Faculty of Science, University of Zagreb,  
P.O. Box 331, Zagreb, Croatia

Gallium(III) oxyhydroxide or amorphous gallium(III) (hydrated)oxide are suitable precursors in the synthesis of crystalline gallium(III) oxide. The chemical, microstructural and physical properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depend on the properties of its precursor, and this means that it is possible to control the properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by varying the precipitation chemistry of the corresponding precursor.

The precipitation chemistry of gallium(III) (hydrated)oxide has not been extensively investigated in relation to other metal oxides, and specifically in comparison with aluminium which is chemically similar to gallium.

Post J32

In the present work, we have focused on the application of sol-gel method in the synthesis of gallium(III) oxide using gallium(III) isopropoxide as the starting chemical. For comparison, the precipitation from GaCl<sub>3</sub> aqueous solution by addition of aqueous tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution is also reported with aim to obtain more data on the influence of experimental procedure on the synthesis and properties of gallium(III) oxide. The gallium(III) oxide precursors thus formed as well as the samples obtained upon heating these precursors at high temperatures were analysed by XRD, FT-IR and TEM. Amorphous phase (dominant) and nanosized a-GaOOH particles (several nanometers in size) were obtained by addition of hot water and TMAH solution to the solution of gallium(III) isopropoxide dissolved in 2-propanol. A completely amorphous precipitate was obtained by hydrolysis of gallium(III) isopropoxide with pure water at room temperature, and upon heating this precipitate at 500 °C the nanosized b-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles (size ~10 to 20 nm) were obtained. On the other hand, a-GaOOH particles, as a single phase, were obtained by precipitation from aqueous GaCl<sub>3</sub> solution with addition of aqueous TMAH solution. These a-GaOOH particles transformed at 500 °C to a-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a single phase. Upon heating at 900 °C, in all cases only b-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was detected. The size and morphology of the particles in the samples investigated depended on the starting chemicals and the conditions of the experiment. A differences in the mechanism of the precipitation by hydrolysis of gallium(III) isopropoxide or the precipitation from aqueous solution of GaCl<sub>3</sub> by addition of strong organic alkali (TMAH) were suggested.

**SINTEZA VOLFRAMOVA TRIOKSIDA HIDRATA  
I NJEGOVA STRUKTURNA SVOJSTVA**  
**SYNTHESIS OF TUNGSTEN TRIOXIDE HYDRATES  
AND THEIR STRUCTURAL PROPERTIES**

**Marijan Gotić<sup>1</sup>, Svetozar Musić<sup>1</sup>, Mile Ivanda<sup>1</sup>, Stanko Popović<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Division of Materials Chemistry, Ruđer Bošković Institute,  
P.O. Box 180, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Department of Physics, Faculty of Science, University of Zagreb,  
P.O. Box 331, Zagreb, Croatia

Tungsten oxides have found an important application in catalysis. In those applications tungsten oxides are mainly used as coatings on various inorganic oxide substrates. Tungsten oxides are well known electrochromic materials. Possible application of the  $\text{WO}_3$  film in a surface acoustic wave gas sensor was also investigated.

The chemical and physical properties of  $\text{WO}_3$  are dependent on the route of its synthesis. In the present work we have focused on the “wet” chemical precipitation of tungsten trioxide hydrates and determination of their properties.

Tungsten trioxide hydrates were synthesized by (a) cation exchange reaction from sodium tungstate solution and (b) precipitation from sodium tungstate solution by the addition of HCl solution. The samples were analyzed by XRD, DTA:TGA, Raman and FT-IR spectroscopy. XRD showed formation of  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  by cation exchange reaction, whereas  $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  was identified by XRD as a product of the acidification of sodium tungstate solution with HCl solution. After heating at 320 °C,  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  transformed into  $\text{WO}_3$ , whereas the  $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  crystal structure remained and these results were in agreement with DTA:TGA measurements. The  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sample synthesized by cation exchange reaction showed a weight loss corresponding to one molecule of water in the crystal structure. However, samples  $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  showed a much greater weight loss upon heating than could be expected on the basis of the  $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  formula. The phase transition  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{WO}_3$  was also monitored by Raman and FT-IR spectroscopy. In the case of  $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  samples, the basic features of Raman and FT-IR spectra did not change on heating to 320 °C, thus indicating that the heating of  $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  up to this temperature did not destroy the original crystal structure. Contrary to this, after heating the  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sample to 320 °C, the Raman and FT-IR spectra showed a series of new bands caused by the phase transition  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{WO}_3$ . Size and morphology of the materials synthesized were monitored by Scanning Electron Microscopy.

Post J33

## INTERAKCIJA JODA S Na- I Ag-OBLIKOM ZEOLITA A INTERACTION OF IODINE WITH Na AND Ag FORM OF ZEOLITE A

**Josip Bronić<sup>1</sup>, Lavoslav Sekovanić<sup>2</sup>, Ana Mužić<sup>1</sup>, Tomislav Biljan<sup>3</sup>,  
Jasminka Kontrec<sup>1</sup>, Boris Subotić<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Geotechnical Faculty, University of Zagreb, Hallerova aleja 7, Varaždin, Hrvatska

<sup>3</sup>Faculty of Science, University of Zagreb, Strossmayerov trg 14, Zagreb, Hrvatska

Uvođenjem plinovitog joda na 220 °C u sustav kanala i šupljina zeolita A (ZA) dolazi do različitih interakcija joda s pokretnim kationima (Na, Ag) i rešetkom zeolita. Interakcije su proučavane koristeći vibracijske spektroskopije (FT Raman i FT IR), diferencijalnu termogravimetriju i difrakciju rendgenskih zraka.

U oba slučaja uočene su tri vrste interakcija: nastajanje nanokristala joda, klastera joda i interakcija s kationom (NaI odnosno AgI) u šupljinama zeolita A.

Da bi se pobliže odredila priroda interakcije, uzorci su zagrijavani u vremenu od 3 h pri temperaturama od 70, 210 i 410 °C i ponovno analizirani. Primjenom FT Raman spektroskopije je pronađeno da su nano-kristalići joda u Na-obliku zeolita A distorzirani. Otpuštanjem slabo vezanog joda (klasteri) grijanjem na 70 °C distorzija prestaje pa se vibracijske vrpce u Ramanovim spektrima poklapaju s vrpčama čistih kristala joda.

Diferencijalnom termogravimetrijom utvrđeno je da se najveći dio slabo vezanog joda desorbira zagrijavanjem do 210 °C, manji dio zagrijavanjem do 410 °C, dok je preostali dio vezan u stabilni NaI odnosno AgI. Također je utvrđeno da se resorpcija vode (vlaga iz zraka) odvija relativno brzo.

Nakon uvođenja joda u Ag-oblik ZA, rendgenski difraktogrami (XRD) pokazuju bitno smanjenje intenziteta Braggovih difrakcijskih linija zeolita A i znatno veći intenzitet AgI linija, što upućuje na razaranje strukture ZA. Međutim, desorpcijom joda na 410 °C ponovno se dobivaju izrazite difrakcijske linije ZA što pokazuje da nije došlo do razaranja njegove kristalne rešetke, što je potvrđeno i FT IR spektroskopijom.

Post J34



**PROMJENA TERMIČKIH SVOJSTAVA  
NITROCELULOZE PRI UBRZANOM STARENJU**  
**CHANGE OF THERMAL PROPERTIES OF  
NITROCELLULOSE DURING ACCELERATED AGING**

**Maša Rajić Linarić, Muhamed Sućeska**

Brodarski institut, Av. V. Holjevca 20, Zagreb, Hrvatska

Nitrocelulozni ili jednobazni baruti su izrađeni od nitroceluloze kao osnovne komponente (najčešće preko 95 %), stabilizatora (difenilamina, centralita itd.) te aditiva (dibutil-ftalat, grafit itd.). Poput drugih nitratnih estera dušične kiseline nitroceluloza je podložna termičkoj razgradnji koja je praćena nastajanjem dušičnih oksida, vode i ugljikovog monoksida, te oslobađanjem topline. Istodobno, termička razgradnja rezultira promjenom niza relevantnih svojstava nitroceluloze, uključujući i termička svojstva, što može imati negativne posljedice na sigurnost i funkciju.

Kako bi se utvrdilo kako se pojedina termička svojstva mijenjaju s vremenom i temperaturom, uzorci nitroceluloze stabilizirane difenilaminom podvrgnuti su ubrzanom starenju na povišenim temperaturama u temperaturnom području od 80 do 100 °C.

Termička svojstva tako tretiranih uzoraka mjerena su tehnikom diferencijske pretražne kalorimetrije. Uzorci masa oko 0,5 mg, mjereni su brzinom grijanja 3 °C/min u zatvorenim aluminijskim posudicama.

Da bi se kvantificirale promjene oblika i položaja DSC pika tijekom ubrzanog starenja promatrani su sljedeći DSC parametri: temperature početka razgradnje, temperature maksimuma, temperature kraja razgradnje, visine pika, širine pika na polovici visine i reakcijske entalpije.

Utvrđeno je da starenje uzoraka nitroceluloze stabilizirane difenilaminom utječe na temperaturu maksimuma pika, visinu pika, širinu pika na polovici visine i reakcijske entalpije, dok ostali parametri ostaju u području pogreške mjerenja.

Post J35

**MAGNETSKO PRAĆENJE POSTUPKA  
DISPROPORCIONIRANJA U Sm-Fe-MATERIJALIMA**  
**MAGNETIC MONITORING OF THE  
DISPROPORTIONATION BEHAVIOR  
IN Sm-Fe-BASED MATERIALS**

**Kristina Žužek Rožman<sup>1</sup>, Paul McGuinness<sup>1</sup>, Benjamin Podmiljšak<sup>1</sup>,  
Maša Rajić Linarić<sup>2</sup>, Spomenka Kobe<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Jožef Štefan Institute, Jamova 39, Ljubljana, Slovenia

<sup>2</sup>Brodarski institut, Av. V. Holjevca 20, Zagreb, Hrvatska

Despite its use in hard-magnetic processing, the hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination (HDDR) process has not been thoroughly investigated in terms of its phase-transformation kinetics.

Two Sm-Fe-based alloys, with compositions  $\text{Sm}_{13.7}\text{Fe}_{86.3}$  and  $\text{Sm}_{13.8}\text{Fe}_{82.2}\text{Ta}_{4.0}$ , were investigated in order to determine their disproportionation reaction kinetics. The alloys were first heated in hydrogen at a rate of 4 °C/min to a temperature where the disproportionation reaction starts. At this onset temperature, which is different for the individual material, the alloy begins to decompose into a rare-earth hydride and  $\alpha\text{Fe}$ . The alloys were held at this temperature until the reaction was complete. The monitoring of the disproportionation reaction was performed using a conventional vibration-sample magnetometer (VSM) modified with a high-temperature gas system.

The disproportionation behavior of the systems can be explained in terms of the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) theory of phase transformations. The ternary alloy satisfies the JMAK conditions, and has Avrami constants of 0.5, which implies diffusion-controlled one-dimensional growth, i.e. the thickening of particles with an appreciable initial volume. On the other hand, the growth of newly formed iron phase in the binary alloy can be only explained in terms of mixed-transformation process involving one-dimensional and two-dimensional growth.

Post J36

## ISTRAŽIVANJE MATERIJALA ZA UMJETNINE RESEARCH OF MATERIALS FOR ARTIFACTS

**Šefka Horvat-Kurbegović, Domagoj Šatović**

Akademija likovnih umjetnosti, Ilica 85, Zagreb, Hrvatska

Tema ovog rada su tehnološka istraživanja materijala koji su se upotrebljavali tijekom povijesti u stvaranju umjetnina / kulturnog dobra.

Tehnološka istraživanja materijala doprinose poznavanju kulturnog nasljeđa kao materijalne kulture koju treba očuvati za budućnost. Istraživanja su provedena u funkciji restauracije i konzervacije kulturnog dobra/artefakata. Kvaliteta materijala je jedna od temeljnih odrednica trajnosti artefakta.

Mnoga obilježja tradicionalnog umijeća stvaranja i kreativnog izražavanja u različitim materijalima sačuvala su se do danas kao što su npr. upotreba kovina i slitina, drva, kamena, gline i dr., sa i bez upotrebe polikromije. Primjenjivane su različite tehnike oplemenjivanja površine patinama ili su one nastajale tijekom vremena kao rezultat interakcije umjetnine/artefakata sa okolišem.

Ispitivanja su provedena na nizu laboratorijskih uzoraka pripremljenih od bakra i bakarnih slitina. Prikazani su rezultati karakterizacije i testiranja, te je dokumentirana estetska dimenzija oplemenjene površine upotrebom patina i pomoćnih sredstava. Opisano je nekoliko metoda koje se primjenjuju u tehnologiji kiparskog postupka.

Post J37

- [1] M. Heimler, *Restauro* **99** (1993) 171-173.
- [2] Š. Horvat-Kurbegović, *Numizmatičke vijesti* **47** (1994) 462-470.
- [3] N. Penny, *The Materials of Sculpture*, Yale Univ. Press, New Haven and London, 1993., pp. 219-257.
- [4] Š. Horvat-Kurbegović, *Zbornik radova*, 1. IMCC; Opatija, (1996) 47-51.

**UTJECAJ TEMPERATURE NA FIZIKALNA SVOJSTVA  
MOLEKULNIH SITA ETS-4 I ETS-10****THE INFLUENCE OF THE TEMPERATURE ON THE  
PHYSICAL CHARACTERISTICS OF MOLECULAR  
SIEVES ETS-4 AND ETS-10****Maria Veltri<sup>1</sup>, Nicoleta Ana Turta<sup>2</sup>, Danilo Vuono<sup>1</sup>,  
Pierantonio De Luca<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Università della Calabria, via Pietro Bucci, 87036 Arcavacata di Rende CS, Italy<sup>2</sup>Universitatea "AL.I Cuza" Iasi, Carol I 11, 6600 Iasi, Romania

Post J38

The aim of this work was to study physical characteristics of ETS-4 and ETS-10 molecular sieves obtained from gels containing titanium and silicon at different temperatures.

Crystalline ETS-4 and ETS-10 samples were synthesized in conformity with procedure of C. Pavel and others [1]. The reaction mixtures were prepared by mixing an alkaline aqueous solution, containing sodium silicate solution and NaOH solution (50% w/w) with an acidic aqueous solution containing KF solution (40% w/w), TiCl<sub>4</sub> solution (50% w/w) and HCl solution (37% w/w). Gels were introduced into PTFE-lined Morey-type inox-steel autoclaves. The reactions were carried out at 160±2 °C, 180±2 °C and 200±2 °C. After three days of reaction, the samples of either ETS-4 or ETS-10 were obtained; the latter were produced with small quantities of Na<sub>2</sub>O in reaction mixtures. The reaction products were filtered, washed with distilled water and dried at about 100°C overnight.

The thermal evolution of ETS-4 and ETS-10 was examined by TG-DSC and X-ray diffractometry. The amount of water trapped in the crystals was obtained by thermogravimetric analysis (TG). Differential scanning calorimetry (DSC) curves were used to evaluate the path of decomposition of the material. TG and DSC analyses were carried out in static air with a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup> using a STA 429 Netzsch instrument. The samples were identified by powder XRD on a Philips PW 1730/10 diffractometer using CuK $\alpha$  radiation. The scanning speed was 0.02 s<sup>-1</sup> in the 5-45° 2 $\theta$  range. The morphology and the size of the crystals were determined by a scanning electron microscope Microspec WDX-2A using a 25 kV accelerating potential.

In comparing the crystallinities of the various samples, the induction times decreased while the crystallization rates increased as the temperature increased. The induction times were ca. 8.3h for ETS-4 and ca. 51.2h for ETS-10 at 160 °C and ca. 2.4h for ETS-4 and ca. 6.2h for ETS-10 at 200 °C. The crystallization rates varied from ca. 14%/h to 29%/h for ETS-4 and from ca. 4%/h to ca. 26%/h for ETS-10 when materials were prepared at 160 °C and 200 °C, respectively. ETS-4 was found to produce consistently larger crystals than ETS-10, regardless of the temperature. ETS-4 is a layered titanosilicate. ETS-10 has cubic form at 200 °C. DSC curves showed one or two endothermic peaks: there is either only structural water or both zeolitic and structural water in the structure.

[1] C. C. Pavel, D. Vuono, L. Catanzaro, P. De Luca, N. Bilba, J. B. Nagy, A. Nastro *Microp. Mesop. Mater.* **56** (2002) 227-239.

**DEGRADACIJA KARARSKOG MRAMORA  
I VAPNENCA IZ SAN LUCIDA U DEFINIRANIM  
LABORATORIJSKIM UVJETIMA****ARTIFICIAL WEATHERING EXPERIMENTS ON  
CARRARA MARBLE AND SAN LUCIDO LIMESTONE****Irene Bruno, Pierantonio De Luca, Valentina Nastro**

Università della Calabria, via Pietro Bucci, 87036 Arcavacata di Rende CS, Italy

The polluted atmosphere and acid rains may produce irreversible damage on various stone materials, particularly on buildings made of carbonate stone. A previous study [1] points out that the natural deterioration may increase beyond all limits, due to the presence of specific substances, highly reactive toward the chemical constituents of stones. The substances most dangerous to stones, especially those composed mainly of  $\text{CaCO}_3$ , are sulphur oxides, nitrogen oxides, residual combustion products of gasoline, petroleum and coal, silicate dusts and several other oxides present in the atmosphere. The deterioration may be significantly increased by the acid rains phenomenon, which may exert both the chemical action of corrosion and mechanical action of removal of material, previously converted into a friable and soluble form. In order to cope with the above mentioned problems and to assure the survival of stone materials, it is necessary to perform the studies of deterioration processes and their causes. Essentially, this results in preservation studies for the materials of interest. The study of degradation processes must be performed using well-defined systems that simulate pre-established atmospheric conditions. On basis of these considerations, a detailed study of the action of acid rains on selected stone materials is described in this work. In particular, the sulphuric acid action was investigated ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  may be considered the most aggressive pollutant in the deterioration of carbonate stones), estimating its possible effects on monuments and buildings.

Post J39

Artificial weathering experiments were conducted on “Pietra di San Lucido”, a limestone of local quarrying characterized by a porous texture, employed widely to the local construction of monuments and buildings in the past. To evaluate if the peculiar textural characteristics of this stone influence its durability, another carbonate stone, Carrara marble, showing compact texture was included in the investigation. Both samples were exposed to  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions with different values of pH, under controlled conditions.

The experimentation allowed quantifying and monitoring of the dynamics of changes involving the two stone types, obtained during artificial weathering experiments. The increase of total porosity of superficial layers and changes in the pore distribution pattern were studied by the mercury intrusion porosimetry. The variations in loss of material and the increase of surface roughness were recorded, too. The differentiation of crystalline shapes of corrosive products and their relative spatial distribution was studied by the optical microscopy.

- [1] R. Prikryl, T. Lokajicek, J. Svobodova, Z. Weishauptova, *Building and Environment* **38** (2003) 1163-1171.

**CRKVA SV. IVANA KRSTITELJA U MJESTU PATERNO  
CALABRO (ITALIJA): STUDIJ ANTIKNIH ŽBUKÂ**  
**CHURCH OF SAN GIOVANNI BATTISTA IN PATERNO  
CALABRO (ITALY): STUDY OF ANCIENT MORTARS**

**Irene Bruno, Pierantonio De Luca, Valentina Nastro**

Università della Calabria, via Pietro Bucci, 87036 Arcavacata di Rende CS, Italy

Different ancient mortar samples collected from S. Giovanni Battista Church, the historical building erected in 11th century in Paterno Calabro (CS, Italy), have been analyzed. Here, a succession of elements such as the negligence and carelessness, the lack of adequate financial supports, the trifling public sensitiveness and the inadequate competency of those who commissioned and/or supervised the previous restorative and conservative interventions, has left a “state-of-the-art” poor in contents, but fortunately still rich in expression. The safeguard and protection of the monument became, in this moment, priority to face with immediate measures.

Mortar sampling was performed on different areas of the building, at different height and exposure conditions. Moreover, a useful number of samples showing different levels of degradation was selected for the same exposure zone. Thus, the constitutive characteristics and durability could be compared for equal exposure conditions. The sampling was performed by a chisel, both on the external and internal portion of joints to analyze altered as well as original portions of joints. The total quantity of extracted samples was rather large, in order to avoid errors caused by heterogeneity.

The study comprised morphological examination (both visually and using optical microscopy), mineralogical investigation and chemical analysis of the samples.

The aim of the study was to group and classify the mortars collected, thus attempting to establish the constituent types (binder and aggregate fractions). This was followed by complete characterization with the purpose of identifying the materials and their origin. Mortar samples were investigated by granulometric analysis, X-ray diffraction and X-ray fluorescence analysis and porosimetry.

The final conclusions of the study were the approximate indication of the original make-up of the materials and identification of the probable degradation pathways.

Post J40

**ISPITIVANJE UTJECAJA ZAMJENSKOG DODATKA  
LETEĆEG PEPELA NA RANU FAZU HIDRATACIJE  
INDUSTRIJSKOG PORTLAND CEMENTA**

**AN INVESTIGATION OF THE EFFECT OF FLY ASH  
REPLACEMENT ON THE EARLY-AGE HYDRATION  
OF INDUSTRIAL PORTLAND CEMENT**

**Jelica Zelić<sup>1</sup>, Dražan Jozić<sup>1</sup>, Igor Janjatović<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, Split, Hrvatska

<sup>2</sup>Istra Cement d. o. o., Revelanteova 4, Pula, Hrvatska

Leteći pepeo je otpadni materijal koji nastaje u termoelektranama loženim na ugljen. U svijetu godišnje se proizvede oko 600 mil. tona ovog otpadnog materijala te njegovo odlaganje predstavlja veliki ekološki problem. S obzirom na fizikalno-kemijska svojstva letećeg pepela, a koja ovise o vrsti i kvaliteti uporabljenog ugljena te tehnološkim uvjetima izgaranja, njegova daljnja primjena je ograničena.

U ovom radu istraživao je utjecaj letećeg pepela iz termoelektrane TE Plomin-2, Plomin (HEP) na proces rane hidratacije u reakcijskim sustavima industrijski portland cement (CEMII-S42,5)-voda-leteći pepeo gdje je 0-30 mas.% cementa zamijenjeno letećim pepelom. U tu svrhu pripravljene su vodene suspenzije navedenog sustava uz stalni omjer voda / kruto ( $v/k=4$ ) i temperaturu hidratacije pri 20 °C. U točno definiranim vremenima hidratacije (5, 15, 30, 45 min.; te 1, 3 ... 72 h) odvojena je tekuća faza od krute faze, u kojoj je blokirana daljnja hidratacija. U filtratima suspenzija određivan je sadržaj  $Ca^{2+}$  iona kompleksometrijskom titracijom, a u uzorcima krutog hidratiziranog ostatka određivana je promjena udjela hidratacijom nastalog  $Ca(OH)_2$  i fazni sastav hidratiziranih sustava primjenom termičkih metoda (TG/DTA) i analizom difrakcijskih slika polikristalnih uzoraka. Elektrokemijskim metodama u vodenim suspenzijama istraživanih sustava, također su kontinuirano mjerene promjene provodnosti i pH vrijednosti.

Dobiveni rezultati ukazuju da povećanjem udjela letećeg pepela, kao zamjenskog dodatka cementu u tekućoj fazi suspenzija dolazi do povećanja koncentracije  $Ca^{2+}$  iona u periodu do 72 sata hidratacije u odnosu na cement bez dodatka. Konduktometrijskim mjerenjima je ustanovljeno da povećani udjel letećeg pepela utječe na promjenu vrijednosti specifične provodnosti te pomiče maksimum provodnosti prema duljim vremenima hidratacije. Produljenje vremena početka i kraja vezanja cementa s povećanjem dodatka letećeg pepela u odnosu na cement bez dodatka potvrđeni su dodatnim ispitivanjima na sustavima cementnih pasta.

Post J41





K

ZAŠTITA OKOLIŠA  
ENVIRONMENTAL  
PROTECTION



# K

## Usmena priopćenja Oral Presentations



**ODREĐIVANJE SADRŽAJA METALA U UZORCIMA  
SPUŽVE *EUNAPIUS SUBTERRANEUS*, VODE  
I SEDIMENTA****DETERMINATION OF METAL CONTENT IN SPONGE  
*EUNAPIUS SUBTERRANEUS*, WATER AND SEDIMENT  
SAMPLES****Sanda Rončević<sup>1</sup>, Lovorka Pitarević<sup>1</sup>, Jana Bedek<sup>2</sup>, Helena Bilandžija<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Zavod za analitičku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,  
Strossmayerov trg 14, Zagreb, Hrvatska<sup>2</sup>Hrvatsko biospeleološko društvo, Demetrova 1, Zagreb, Hrvatska

Ogulinska spužvica (*Eunapius subterraneus*) endem je hrvatskog krša Ogulinsko-Plaške zaravni i sjeverne Like i jedina je podzemna slatkovodna spužva na svijetu [1]. Osjetljivost krških staništa, obzirom na hidrološke zahvate te moguća zagađenja vode i tla, odražava se na populacije spužve. Značajni pokazatelji stanja sustava u kojemu spužva obitava su koncentracije esencijalnih i toksičnih metala u tijelu spužve, u podlozi na kojoj raste te u vodi u kojoj živi i iz koje uzima hranu. U tu svrhu analizirani su uzorci spužve, vode i pripadajuće sedimentne podloge obzirom na sadržaj esencijalnih i toksičnih elemenata [2, 3]. Postupak analize prije mjerenja uključivao je razaranje i prevođenje u otopinu krutih uzoraka te prethodno ukoncentriranje uzoraka vode. Sadržaj metala u priređenim uzorcima izmjeren je induktivno spregnutim plazma emisijskim spektrometrom i plamenim atomskim apsorpcijskim spektrometrom.

Spektrometrijskim mjerenjima utvrđen je sadržaj glavnih elemenata te elemenata prisutnih u niskim koncentracijama. Uspoređivanjem izmjerenih sadržaja, obzirom na različite lokacije uzorkovanja, primjećene su varijacije u elementnom sastavu uzoraka spužve te uzoraka vode, dok se elementni sastav sedimenta međusobno značajno ne razlikuje. Veći sadržaj pojedinih toksičnih elemenata upućuje na mogući antropogeni utjecaj, pogotovo na lokacijama uzorkovanja u blizini energetske postrojenja. Dobiveni rezultati upućuju na potrebu kontinuiranog određivanja sadržaja metala kroz dulji period, a u cilju izvođenja valjanih zaključaka o izloženosti ove endemične vrste krških sustava utjecajima okoliša.

[1] S. Gottstein Matocec (ed.), *An Overview of the Cave and Interstitial Biota of Croatia*, *Nat. Croat.* **11**, Suppl. 1 (2002) pp. 1-112, Zagreb.

[2] M. Grotti, M. L. Abelmoschi, F. Soggia, R. Frache, *Anal. Bioanal. Chem.* **375** (2003) 242-247.

[3] P. Capota, G.E. Baiulescu, M. Constantin, *Chem. Anal. (Warszaw)* **41** (1996) 419-427.

Usm K1



K

Posteri  
Posters





**UKLANJANJE AMONIJEVIH IONA IZ PROCJEDNIH  
VODA POSTUPKOM IONSKE IZMJENE**

**REMOVAL OF AMMONIUM IONS FROM THE  
LEAKAGE WATERS BY THE ION EXCHANGE  
METHOD**

**Anamarija Farkaš<sup>1</sup>, Štefica Cerjan-Stefanović<sup>2</sup>, Mirela Rožić<sup>3</sup>,  
Anamarija Pisarović<sup>1</sup>, Sanja Tišma<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institut za međunarodne odnose, Lj. Vukotinovića 2, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20, Zagreb, Hrvatska

<sup>3</sup>Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb, Hrvatska

The paper presents the results of investigating the treatment of leakage waters from waste dumps Jakuševac, Zagreb, using activated carbon and natural zeolite clinoptilolite (from the Krapina region, Hrvatsko Zagorje), known as a very selective and efficient cation exchanger for ammonium ions [1, 2]. The results of chemical and physical analyses of leakage waters characterized by a high content of ammonium ions ( $820 \text{ mg L}^{-1}$ ) and organic pollutants ( $1033 \text{ mg L}^{-1}$  TOC) are presented. Physical and chemical characteristics of zeolite and the exchange of ammonium ions in model and real solutions were determined in laboratory trials. Treatment of leakage water with 0.04 to 2.5 w/w % activated carbon (Norit 0.8 Supra) led to a reduction of total organic carbon in leakage water from 1033 to  $510 \text{ mg L}^{-1}$ . Pretreatment of leakage water with activated carbon did not improve the exchange of ammonium ions on zeolite. Without pre-treatment of leakage water, the exchange of ammonium ions amounted to  $4.2 \text{ mg NH}_4^+/\text{g zeolite}$ . Addition of activated carbon, regardless of its mass, increased the exchange of ammonium ions to only  $5.7 \text{ mg NH}_4^+/\text{g zeolite}$ . In the model solution of an equal concentration of ammonium as the real solution,  $17.70 \text{ mg NH}_4^+/\text{g zeolite}$  was exchanged. Organic pollutants that were not eliminated by activated carbon (most probably components of natural origin) adsorbed to zeolite and prevented the exchange of  $\text{NH}_4^+$  ions, which was also reduced due to the presence of  $\text{K}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  ions.

Post K1

[1] M. L. Nguyen, C. C. Tanner, *New Zealand J. Agricult. Res.* **41** (1998) 427-446.

[2] N. A. Booker, E. L. Priestley, A.J. Priestley, *Water Sci. Technol.* **34** (1996) 17-24.

**ANALIZA UREDSKIH PAPIRA METODOM  
EDXRF-SPEKTROMETRIJE**  
**ANALYSIS OF OFFICE PAPERS BY EDXRF  
SPECTROMETRY**

**Mirela Rožić<sup>1</sup>, Martina Rožmarić Mačefat<sup>2</sup>,  
Višnja Oreščanin<sup>2</sup>, Anamarija Farkaš<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

<sup>3</sup>Institut za međunarodne odnose, Lj. Vukotinovića 2, Zagreb, Hrvatska

Post K2

Because of few literature data related to elemental composition of paper, in this work, using EDXRF method, concentrations of the following elements were determined: Pb, Rb, Sr, Y, Zr, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn and Co, in ash samples of papers for writing, copying and computer printing. Papers for ink-jet, laser and digital printing were analyzed. Non-Impact Process printing techniques are increasingly used, therefore photo-copiers are progressively taking printing jobs from small offset printing shops [1]. For that reason, ashes of copying papers printed by laser and ink-jet printers were also analyzed. Non-coloured and coloured papers of various manufacturers and grammages were considered (Navigator paper, by Soporcel S.A., Portugal; IBM paper, by IBM Corporation Armonk, NY, USA; IQ Premium paper, by Neusiedler, Slovakia; Fabriano paper, by Fabriano, Italy; and yellow, blue, red and green Adagio papers, by Adagio, Italy). Most of the elements measured in papers showed the lowest concentrations in the ashes of Navigator and Copier papers (Soporcel S.A., Portugal). Adagio papers contain the highest concentrations of strontium, manganese and copper, and Fabriano papers the highest concentrations of zirconium. The concentrations of the elements Co, Mn, Fe, Cr and Ti in the Navigator paper printed by laser printers are significantly higher compared to the non-printed papers. In Fabriano papers the concentrations of the elements Cr, V and Cu as well as organic content increases with paper grammage from 80 to 160 g/m<sup>2</sup>, while opposite was found for the amount of Pb, Rb, Sr, Y, Zr, K, Ca, Ti, Fe, Ni and Zn.

[1] R. M. Romano, F. J. Romano (Eds.), The GATF Encyclopedia of Graphic Communications, GATF Press, Pittsburgh, 1998.

## UKLANJANJE HLAPLJIVIH ORGANSKIH SPOJEVA IZ PROCESA LITOGRAFSKOG TISKA

### ELIMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN LITOGRAPHIC PRINTING PROCESS

Andreja Sironić<sup>1</sup>, Marko Markuš<sup>1</sup>, Berislav Marković<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Chromos, d. d., Zagrebačka 30, Samobor, Hrvatska

<sup>2</sup>Filozofski fakultet, Sveučilište J. J. Strossmayer, L. Jägera 9, Osijek, Hrvatska

Litografski tisak je po svojem principu jedinstven. Osnova litografske ploče su lipofilna područja, koja prenose boju na bazi ulja, i hidrofilna područja, koja se vlaže s vodom, čime se sprječava prijanjanje boje. Tako se formiraju tiskovni oblici koji se analogno prenose na offsetnu gumu, a s koje se zatim prenose na papir [1]. Ova vrsta tiska je sveprisutna: od tiska u arku na papiru, kartonima i metalnim podlogama do novinskog tiska koji je danas isključivo litografski.

Tijekom razvoja ovog tipa tiska, voda za vlaženje neslikovnih područja se dopunjavala raznim komponentama da bi se poboljšala kvaliteta otiska, odnosno oštrina rasterske točke. Današnje spoznaje donose važnu činjenicu: da bi rasterska točka bila što bolje definirana potrebno je u vodu uvesti sredstva za smanjivanje površinske napetosti. Do prije 20-ak godina za tu svrhu su se koristili etilen i propilenglikol koji su radi svojih štetnih učinaka uglavnom izbačeni iz upotrebe. Rješenje je našlo u korištenju u izopropanola koji je nudio definiraniju rastersku točku čak i pri visokim brzinama tiska te naizgled bio odgovor i u pogledu kvalitete i otrovnosti. Za ovaj tip vlaženja posebno su dizajnirani strojevi jer je izopropanol visokohlapiva tekućina kojoj u toku tiska pada koncentracija i zahtjeva nadopunjavanje. Problem ovakvog tiska je baš u visokohlapivosti izopropanola što ga svrstava u red VOC (*Volatile Organic Compounds*) a najviše se očituje u vrijeme ljetnih mjeseci kad je koncentracija izopropanola u radnoj atmosferi visoka. Osim što su takve visoke koncentracije štetne za zdravlje, izopropanol se optužuje da uzrokuje nastajanje troposferskog ozona te za degradaciju stratosferskog ozona.

U ovom je radu prikazan pokušaj zamjene izopropanola u vodi za vlaženja s biorazgradivim surfaktantom [2] čime se eliminira postojanje VOC u radnoj atmosferi a ujedno i smanjuje financijski trošak. Ispitivanja karakteristika vlaženja s izopropanolom i surfaktantom u toku rada na stroju te kvalitete otisaka za oba tipa vlaženja izrađena su laboratorijski i u tiskari.

Rezultati potvrđuju mogućnost zamjene bez gubitka u kvaliteti tiska.

[1] R. H. Leach, R. J. Pierce, *The printing ink manual*, Blueprint, London, 1993.

[2] W. Stout, *Acetylenic glycol-based surfactants for use in fountain solutions*, [www.coatings.de/articles/ecs01papers/stout/stout.htm](http://www.coatings.de/articles/ecs01papers/stout/stout.htm).

**SORPCIJA AMONIJAKA NA PRIRODNI  
I MODIFICIRANI KLINOPTILOLITNI TUF  
S PODRUČJA KRAPINE**

**AMMONIA SORPTION ON NATURAL AND  
MODIFIED CLINOPTILOLITE TUFF FROM  
THE KRAPINA REGION**

**Anamarija Farkaš<sup>1</sup>, Tugomir Filipan<sup>1</sup>, Štefica Cerjan-Stefanović<sup>2</sup>,  
Anamarija Pisarović<sup>1</sup>, Sanja Tišma<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institut za međunarodne odnose, Lj. Vukotinovića 2, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20, Zagreb, Hrvatska

Post K4

Zeolite clinoptilolite is a natural mineral with ion-exchange and gas-sorption properties [1]. The paper investigates the possibility of ammonia sorption from air by using natural zeolite (clinoptilolite) from sedimentary ore from the area of Donje Jesenje, Krapina. Mineralogical analysis has shown that the tested sample contains predominantly clinoptilolite and illite,  $\alpha$ -quartz and different feldspar minerals as secondary mineral components. Ion-exchanged properties of unmodified and acid modified samples of natural zeolites for ammonium ion were first determined. Ammonia sorption on unmodified and modified zeolite samples was established in a closed vessel of 19.8 L at different initial concentrations of  $\text{NH}_3$ . First, the sorption properties of natural zeolite samples with different particle size distribution was monitored. Different particle size distribution was found to have insignificant effect on the ammonia sorption. Natural exchanger was activated with  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{MgCl}_2$  salts solutions, treated with  $\text{HCl}$  acid,  $\text{NaOH}$  base and thermally activated at different temperatures. The average sorption value for unmodified zeolite was 1.6-1.9  $\text{mg}(\text{NH}_3)/\text{g}(\text{zeolite})$  for the initial  $\text{NH}_3$  concentration of 0.16  $\text{mg/L}$ , 2.8-3.1  $\text{mg}(\text{NH}_3)/\text{g}(\text{zeolite})$  for the initial  $\text{NH}_3$  concentration of 0.44  $\text{mg/L}$ , 3.3-3.9  $\text{mg}(\text{NH}_3)/\text{g}(\text{zeolite})$  for the initial  $\text{NH}_3$  concentration of 0.95  $\text{mg/L}$ , 5.7-6.6  $\text{mg}(\text{NH}_3)/\text{g}(\text{zeolite})$  for the initial  $\text{NH}_3$  concentration of 5.07  $\text{mg/L}$ , and 7.9-8.5  $\text{mg}(\text{NH}_3)/\text{g}(\text{zeolite})$  for the initial  $\text{NH}_3$  concentration of 10.3  $\text{mg/L}$ . The results have shown that the acid-modified zeolite sample exhibited much better ammonia sorption capacity compared to natural zeolite. Acid treatment of zeolite increases its specific area and micropore volume; however, the values of the specific area and micropore volume are reduced by the basic and thermal treatments. Among the Na-form, K-form, Ca-form and Mg-form of zeolite the best ammonia sorption was achieved with Ca- and Mg-forms of zeolite.

[1] M. P. Bernal, J. M. Lopez-Real, *Bioresource Technology* **43** (1993) 27.

**PROCJENA GRANICA ZAPALJIVOSTI OTPADNIH  
PROCESNIH PLINOVA**  
**PROCESS WASTE GASES – ESTIMATION OF THE  
FLAMMABILITY LIMITS**

**Mario Ćosić<sup>1</sup>, Marko Rogošić<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Petrokemija d.d. Kutina, PC Proizvodnja čađe, Sisačka b. b., Kutina, Hrvatska

<sup>2</sup>Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,  
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

Otpadni plinovi iz procesa proizvodnje čađe u Petrokemiji d.d. Kutina sadrže određene količine štetnih, toksičnih plinova, CO i H<sub>2</sub>S. Ti se plinovi prema novijoj zakonskoj regulativi [1] ne smiju ispuštati u atmosferu, već ih u prvom stupnju treba prevesti u »manje štetne« CO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub>, postupkom termičke oksidacije. U ovom su radu, primjenom dokumentiranog postupka [2], procijenjene gornja i donja granica zapaljivosti tehničkih otpadnih plinova postrojenja za proizvodnju čađe, u njihovim smjesama sa zrakom. Utvrđeno je da otpadni plinovi nisu zapaljivi, tj. da se plinske smjese nalaze ispod donje granice zapaljivosti. Procijenjene su potrebne količine prirodnog plina za prevođenje plinskih smjesa u zapaljivo područje, te potrebne količine zraka za sagorijevanje smjesa. Na temelju dobivenih podataka moguće je provesti izbor i nabavku opreme za sagorijevanje, uz istodobno iskorištavanje toplinske energije otpadnih plinova i energije sagorijevanja. Na taj se način stvaraju i pretpostavke za energetska neovisnost postrojenja.

Post K5

[1] Uredba o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (NN 140/97) i Uredba o izmjenama i dopunama Uredbe. (NN 105/02).

[2] D. A. Crowl, J. F. Louvar: *Chemical Process Safety: Fundamentals With Applications*, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 2002., pp. 225-289.

**FRAKCIJONIRANJE I MOBILNOST OLOVA(II)  
U ONEČIŠĆENIM TLIMA KAO POSLJEDICA  
ATMOSFERSKOG TALOŽENJA**

**FRACTIONATION AND MOBILITY OF LEAD(II) IN  
SOILS POLLUTED BY ATMOSPHERIC DEPOSITION**

**Martina Šparica Miko<sup>1</sup>, Slobodan Miko<sup>1</sup>, Vlasta Vojković<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institut za geološka istraživanja, Sachsova 2, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,  
Strossmayerov trg 14/I, Zagreb, Hrvatska

The mobility and distribution of Pb(II) and selected trace metals were studied in soils polluted by anthropogenic Pb in Croatia. The studies was performed on characteristic soil profiles which have been polluted by Pb from atmospheric deposition. The study was conducted by application and comparison of various methods for Pb(II) determination in various mineral fractions of soil, which included extractions with water, salt solutions including KCl and DCB ( $0.27 \text{ mol dm}^{-3} \text{ C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $0.11 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3 + 0.4 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), mixtures of, concentrated acids and the harmonized optimized BCR sequential extraction procedure. Lead isotopes were used to calculate anthropogenic sources of Pb and the depth of Pb migration in the soil profiles.

Post K6

Calculated enrichment factors based on the metal/Sc ratios indicate that all analyzed soil profiles are polluted with lead to the depth of 25 cm. The lead isotope ratios  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  indicate that more than 50% of anthropogenic lead in top soil is derived from petrol combustion.

The labile percentage of Pb is the highest in the surface samples and varies from 83 to 95 %, while the deeper soil samples contain <70% labile Pb. The extraction with  $0.11 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOH}$  (the first step of BCR) proved to be quite problematic for very acid soils ( $\text{pH} < 4$ ) and gave only 10% of exchangeable lead in comparison with  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ . The concentration of Pb obtained by extraction with DCB which was used for the determination of crystallized iron oxyhydroxides showed good correlation with the Pb concentrations extracted in the reducible fraction of the BCR sequential extraction. The results which indicate that the first two steps of the BCR sequential procedure are problematic for soils with both low and high pH due to the use of  $0.11 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOH}$ , which has recently come to the attention to different authors as well as the authors of the BCR procedure.

It was possible to determine the following relative mobility of metals  $\text{Mn} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb}$ , on the basis of the calculated partition coefficients ( $K_d$ ) for the simulated soil solution which is in accordance with the results of the first step of the sequential analysis. The distribution of Pb ionic species over the depth in the soil solution in a profile from Risnjak showed that the  $\text{PbHCO}_3^+$  dominates (80%) and it decreases slightly with the increase of pH to  $> 5$  in the deeper part of the profiles. Only 20% Pb is present as Pb(II).

**UTJECAJ PRIRODNIH ORGANSKIH TVARI  
I BROMIDA U VODI NA NASTAJANJE  
TRIHALOGENMETANA**

**EFFECTS OF NATURAL ORGANIC MATTER AND  
BROMIDE IN WATER ON THE FORMATION OF  
TRIHALOMETHANES**

**Ilija Klarić<sup>1</sup>, Mirko Kuleš<sup>2</sup>, Brankica Kalajdžić<sup>2</sup>,  
Mirna Habuda-Stanić<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Pododjel za javno zdravstvo, Brčko, Bosna i Hercegovina

<sup>2</sup>Prehrambeno tehnološki fakultet, F. Kuhača 18, Osijek, Hrvatska

Reakcijom klora pri dezinfekciji vode za piće s prirodnim organskim tvarima iz vode (NOM, *natural organic matter*) nastaju različiti dezinfekcijski štetni produkti kao što su trihalogenmetani, halogenoetene kiseline, halogenaldehidi, halogenketoni, halogenacetoni, klorfenoli i dr. Toksična i potencijalna kancerogena svojstva kloriranih i bromiranih trihalogenmetana (THM) razlogom su definiranja maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) u vodi za piće i nužnosti njihovog određivanja prilikom ocjene zdravstvene ispravnosti vode za piće. Nastajanje trihalogenmetana u vodi za piće ovisi o koncentraciji klora koji se koristi u postupku dezinfekcije vode, vremenu kontakta između klora i vode, koncentraciji halogenida i organskih tvari prisutnih u samoj vodi, pH vode, temperaturi i dr.

U ovom su radu utvrđene povišene koncentracije organskih tvari u nekim vodoopskrbnim sustavima istočne Hrvatske i bosanske Posavine određivanjem ukupnog organskog ugljika (TOC), spektrofotometrijskih analiza apsorpcije vidljivog i UV-svjetla za analizu aromatskih kromofora u NOM i utvrđen potencijal stvaranja THM, koncentracije halogenida (klora, broma i fluora u vodi) ionskim kromatografom, a praćene su i koncentracije klora kod dezinfekcije, radi razumijevanja procesa nastajanja trihalogenmetana u vodi. Trihalogenmetani su određeni plinskom kromatografijom uz korištenje ECD (*Electron-Capture Detector*) detektora standardnim ISO metodama.

Kroz nekoliko mjeseci tijekom 2004. godine analizirane su koncentracije i karakteristike prirodnih organskih tvari iz vode, halogenidi kao i nastali trihalogenmetani: triklorometan, bromdiklorometan, dibromklorometan i tribrommetan u vodi za piće nakon kloriranja u nekoliko vodoopskrbnih sustava istočne Hrvatske i bosanske Posavine i utvrđen utjecaj na formiranje THM.

Post K7

**POTENCIJAL STVARANJA TRIHALOGENMETANA  
VODE RIJEKE KUPE U RAZLIČITIM FAZAMA  
PRIPRAVE VODE ZA PIĆE**

**TRIHALOMETHANES FORMATION POTENTIAL OF  
RIVER KUPA IN DIFFERENT WATER TREATMENT  
PROCESSES**

**Iva Novak<sup>1</sup>, Laszlo Sipos<sup>1</sup>, Zdenko Šmit<sup>2</sup>, Romana Čalić<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu,  
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Mirogojska c. 16, Zagreb, Hrvatska

<sup>3</sup>Vodoopskrba i odvodnja d.o.o., E. Patačić 1 b, Zagreb, Hrvatska

Pitka voda za grad Sisak i okolicu osigurava se obradom voda rijeke Kupe u postrojenju "Vodoopskrba" d.o.o u Petrinji, koja po svojim karakteristikama pripada u površinske vode niskog organskog opterećenja i visokog alkaliteta. Obrada vode sastoji se od koagulacije s flokulacijom, taloženja i filtracije. Tako obrađena voda se u sklopu postupka dezinfekcije prije kloriranja povremeno ozonira ( $\leq 0,5 \text{ mgL}^{-1}$ ).

Kako bi se ocijenilo uklanjanje organskih prethodnika stvaranja trihalogenmetana u različitim hidrološkim uvjetima, praćena je apsorbancija pri 254 nm i koncentracija otpljenog organskog ugljika nakon pojedinih faza obrade vode. Nakon kloriranja vode određivana je potrošnja klora i promjena apsorbancije pri 254 nm, a plinskom kromatografijom određivane su koncentracije nastalih spojeva iz grupe trihalometana za različite početne koncentracije klora pri temperaturi od  $10 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 7 dana.

Uklanjanje organskih tvari iz vode učinkovitije je u kišnom razdoblju, koje karakteriziraju povećane vrijednosti specifične UV-apsorbancije (SUVA) u odnosu na sušno razdoblje [1]. Učinkovito uklanjanje organskih tvari istodobno prati smanjenje potencijala stvaranja trihalogenmetana (THMFP), a najveći učinak smanjenja THMFP se događa u postupcima koagulacije, flokulacije i taloženja (od 65 do 85 %). Unatoč smanjenju THMFP s napredovanjem procesa obrade vode uočen je istovremen porast koncentracije bromdiklormetana [2].

Postupak ozoniranja vode nakon filtriranja, unatoč smanjenju potrošnje klora i apsorbancije pri 254 nm, otkriva povećanu reaktivnost organskih tvari prema kloru. To se očituje u povećanju THMFP nakon ozoniranja ( $278,0 \text{ mgL}^{-1}$ ), u odnosu na filtriranu vodu bez ozoniranja ( $129,7 \text{ mgL}^{-1}$ ) [3].

[1] G. V. Korshin, C. W. Li, M. M. Benjamin, *Water Res.* **31** (1997) 1787-1795.

[2] C. J. Nokes, E. Fenton, C. J. Randall, *Water Res.* **33** (1999) 3557-3568.

[3] V. Camel, A. Bermond, *Water Res.* **32** (1998) 3208-3222.



**NOVIJE METODE PROČIŠĆAVANJA OTPADNE VODE  
IZ INDUSTRIJE MINERALNIH GNOJIVA**  
**NEW METHODS FOR FERTILIZER  
WASTEWATER TREATMENT**

**Stjepan Leaković<sup>1</sup>, Ivan Mijatović<sup>2</sup>, Emir Hodžić<sup>3</sup>,  
Štefica Cerjan-Stefanović<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Petrokemija d. d., Aleja Vukovar 4, Kutina, Hrvatska

<sup>2</sup>Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska

<sup>3</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20, Zagreb, Hrvatska

U proizvodnji mineralnih gnojiva nastaju otpadne vode s povišenim sadržajem dušika. S ciljem dobrog gospodarenja vodama i poboljšanja zaštite okoliša potrebno je provoditi obradu otpadnih voda prije njihova ispuštanja u prirodne vodotoke.

Obrada otpadnih voda industrije gnojiva u Kutini provodi se metodom ionske izmjene. Tijekom 2003. godine zbog povišene koncentracije amonijakalnog dušika (272 mg/L) i nitratnog dušika (163 mg/L) provodilo se razrjeđenje otpadne vode što je utjecalo na povećanje ukupnih količina neobrađene otpadne vode.

U radu je istražena mogućnost predobrade otpadne vode prije ionske izmjene primjenom membranskog procesa (reverzna osmoza). Istraživanja su provedena u pilot uređaju uz različite koncentracije amonijakalnog i nitratnog dušika u otpadnim vodama te pri različitim iskorištenjima membranskog procesa. Pri iskorištenju od  $Y=0,5$  koncentracija amonijakalnog dušika u permeatu smanjena je sa 341 mg/L na 114 mg/L, dok je u koncentratu povećana na 531 mg/L. Uspješnost uklanjanja amonijakalnog dušika bila je 66,7 %. Koncentracija nitratnog dušika u permeatu je smanjena sa 202 mg/L na 41 mg/L, dok je u koncentratu povećana na 340 mg/L. Uspješnost uklanjanja nitratnog dušika bila je 79,7 %.

Iz otpadne vode su potpuno uklonjeni  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$  ioni. Postignuta je vodljivost permeata od 298  $\mu S/cm$  u odnosu na vodljivost neobrađene otpadne vode od 1,969  $\mu S/cm$ .

Iz rezultata se može zaključiti da se reverzna osmoza može uspješno primjeniti za predobradu otpadnih voda kod proizvodnje mineralnih gnojiva, prije njihove završne obrade metodom ionske izmjene. Prema tome, integracija ionske izmjene i reverzne osmoze (membranskog procesa) čini prihvatljiv model obrade otpadnih voda iz industrije mineralnih gnojiva.

Post K9

## PROCJENA UNOSA PCB U RIBARE I ČLANOVE NJIHOVIH PORODICA NA PODRUČJU ZADRA

### ESTIMATION OF THE INTAKE OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS INTO FISHERMEN AND THEIR FAMILIES FROM ZADAR

**Tatjana Kovač, Mladen Picer, Nena Picer, Vedranka Hodak Kobasić**

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Post K10

Rezultati analiza polikloriranih bifenila u tlu na nekoliko točaka u blizini razorene 110/35 kV električne trafostanice u Zadru, ukazivali su na ozbiljnije zagađenje te su postojale indicije da je došlo do njihovog prodiranja u okoliš. Budući da se grad Zadar kao i sama trafostanica nalazi na krševitom tlu, postoji mogućnost premještanja PCB kroz takve porozne medije do obalnog mora. Stoga su od 1997. godine vršena istraživanja razine PCB u obalnom moru grada Zadra. Kako je bioakumulacija PCB u ribe vrlo visoka, to su ribe i najznačajniji put unosa polikloriranih bifenila u primorsko stanovništvo. Općenito se smatra, da su ribari i članovi njihovih porodica najznačajniji konzumenti plodova mora; ta se grupa stanovništva često naziva kritična grupa po unos zagađivala koja se bioakumuliraju u ribama, a u ovome slučaju polikloriranih bifenila. Istraživanja razina PCB u ribama obalnog mora Zadra pokazala su velike raspone. Tijekom 1997. godine ispitane su razine PCB u ribama koje su ulovljene u uskom obalnom pojasu od Gaženice preko Kolovara do marine kod potoka Vruljice. Ukupno je ispitano 13 uzoraka riba i rasponi razina PCB su bili od 178 ng/g (špar ulovljen kod Gaženice) do 4004 ng/g u ciplu nađenom uginulom kraj potoka Vruljice. Uzorci riba ulovljeni tijekom veljače 1999. godine analizirani su na PCB. Tada su ribe lovljene nešto dalje od obale, od Gaženice do Puntamike. Ribe su lovljene s 13 postaja te je ukupno analizirano 35 uzoraka. Tijekom ovih ispitivanja, razine PCB su bile općenito niže u usporedbi s 1997. godinom. Raspon razina kretao se od 14 ng/g u ribi vučić (*Paracentropristis hepatus*) ulovljenom u blizini ulaza u more kolektora otpadnih voda kod Kolovara, pa do 977 ng/g mokre težine u ribi lumbrak (*Crenilabrus tinco*) ulovljenoj u marini kod Vruljice. 2003. godine lovljene su i analizirane ribe sa zadarskog područja, također od Gaženice do Puntamike na 22 postaje. Međutim, ovoga puta su lovljene ribe ne samo s vanjske strane grada već i u unutarnjem moru na području Jazina. U 21 uzorku špara rasponi koncentracija PCB su od 22 ng/g u ribi ulovljenoj na krajnjem istočnom području Gaženice pa do 1198 ng/g u šparu ulovljenom na području Jazina. Od ostalih analiziranih riba (ukupno je analizirano 36 uzoraka riba) arbun ulovljen kod Obale kneza Branimira pokazivao je najvišu razinu od 412 ng/g. Tijekom 2003 godine analizirani su PCB u ribama sakupljenim s riblje tržnice u Zadru. Ukupno je analizirano 9 raznih uzoraka riba. U tim uzorcima razine PCB su daleko niže i kreću se od 3 ng/g (lastavica) do 55 ng/g polikloriranih bifenila u šarunu. Na osnovi podataka o razinama PCB u ribama kao i potrošnji ribe ribara i članova njihovih obitelji, računata su procjene unosa PCB u tu grupu stanovništva Zadra i njegove okolice.

## ISTRAŽIVANJE TRANSPORTA PCB PROCJEDNOM VODOM IZ KONTAMINIRANOG TLA

### RESEARCH ON THE TRANSPORT OF PCBs WITH LEACHATE WATER FROM CONTAMINATED SOIL

Vedranka Hodak Kobasić<sup>1</sup>, Violeta Čalić<sup>1</sup>, Tamara Tarnik<sup>2</sup>,  
Mladen Picer<sup>1</sup>, Jadranka Šangulin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Hrvatska elektroprivreda d. d., Ulica grada Vukovara 37, Zagreb, Hrvatska

<sup>3</sup>Zavod za javno zdravstvo grada Zadra

Tijekom domovinskog rata od 1991-1995. krško područje Hrvatske bilo je razarano i ugroženo opasnim otpadom; stoga je od velike važnosti određivanje razine stabilnih organskih zagađivala u okolišu. Ovo područje zaslužuje posebnu pažnju zbog poroznosti tla i opasnosti od zagađenja voda. Naša grupa određivala je razine PCB u tlu oko oštećenog kondenzatora E.T.S. Zadar (110/35kV). Rezultati analiza ukazali su na značajnu kontaminaciju tla. Fitoremedijacija je jedan od mogućih načina remedijacije tla kontaminiranog s PCB. Preduvjet za fitoremedijaciju je odabir prikladne biljne vrste. Ovaj pokus izvodi se u prirodnim klimatskim uvjetima, te se analiziraju razine ukupnih PCB dobivenih pojedinim procjeđivanjem i utjecaj rizosfere odabranih biljaka na njihovo zadržavanje u tlu. Pokusna površina sastoji se od 4 parcele. Na svakoj parceli postavljena su tri lizimetra. U lizimetrima se nalazi sloj šljunka i sloj kontaminiranog tla u visini od 15 cm. Raspon razina ukupnih PCB izraženih kao Ar 1248 + Ar 1254 u kontaminiranoj zemlji koja je raspoređena po lizimetrima je od 44 do 74 µg/g. Ispod otvora lizimetara postavljene su staklene boce radi sakupljanja vode koja se procjeđuje kroz eksperimentalnu površinu tla nakon njegovog zasićenja. Tri parcele zasijane su biljkama: *Arabidopsis thaliana* Heynh.(L.)-uročnik, *Alfa alfa* (L.)-lucerna i mješavinom mediteranskih trava, a na 4. parceli je prisutno samoniklo bilje tog podneblja. U sušnom periodu (biljke još nisu bile posijane) pojedine parcele su navodnjavane. Uzorci procjednih voda su filtrirani zbog veće količine partikularne tvari, te je analizirana njihova kruta i tekuća faza.

Tijekom prvog navodnjavanja parcele u procjednoj vodi dobivena je koncentracija PCB ispod parcele (3 lizimetra) prosječne vrijednosti  $6180 \pm 1687$  (SD) ng/l (ppt), dok je tijekom drugog navodnjavanja, tj. nakon mjesec dana, prosječna koncentracija PCB u procjednoj vodi iznosila  $9092 \pm 2463$  (SD) ng/l. Nakon sijanja trava i dolaskom kišnog perioda (rujan do studeni 2004.) praćena je kinetika procjeđivanja PCB na svim parcelama.

Post K11

**PRIMJENA FENTONOVOG PROCESA  
ZA UKLANJANJE ARSENA I MANGANA I NJEGOV  
UTJECAJ NA POTENCIJAL NASTANKA THM  
PODZEMNIH VODA**

**APPLICATION OF FENTON PROCESS FOR REMOVAL  
OF ARSENIC AND MANGANESE AND ITS EFFECT ON  
THM FORMATION POTENTIAL OF GROUNDWATER**

**Brankica Kalajdžić<sup>1</sup>, Mirko Kuleš<sup>1</sup>, Željka Romić<sup>2</sup>,  
Mirna Habuda-Stanić<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Prehrambeno tehnološki fakultet, F. Kuhača 18, Osijek

<sup>2</sup>Vodovod-Osijek, d. o. o., Poljski put 1, Osijek

Podzemne vode koje se koriste kao izvor vode za piće vodoopskrbnog sustava grada Osijeka sadrže veliku količinu otopljenih tvari. Ove vode karakterizira visoka tvrdoća, visoka koncentracija željeza, mangana, amonijaka te arsena. Problem u ovom sustavu je i povišena koncentracija organskih tvari u vodi pri čemu poseban problem predstavlja kloriranje takve vode. Reakcijom klora i organskih tvari nastaju za ljudsko zdravlje štetni dezinfekcijski nusprodukti poput trihalogenmetana (THM) za koje je utvrđeno da djeluju kancerogeno na ljudski organizam.

Post K12

U podzemnoj vodi željezo, mangan i arsen prisutni su u reduciranom obliku te primjenom Fentonovog procesa dolazi do njihove oksidacije. Oksidacijom željezo, prisutno u vodi kao i ono dodano kao sastojak Fentonovog reagensa prelazi u trovalentni oblik i taloži se u obliku hidroksida. Pri tome adsorbira prethodno oksidirani arsen, mangan i organske tvari, a time istovremeno omogućava njihovo djelomično uklanjanje iz vode.

Cilj rada bio je odrediti optimalne uvjete za provedbu Fentonovog procesa s obzirom na karakteristike podzemnih voda. Utvrđeno je da radikali koji nastaju dodatkom Fentonovog reagensa oksidiraju organske tvari, kao i druge sastojke vode, te na taj način utječu na potencijal nastanka THM. Proces je praćen mjerenjem UV apsorbancije pri različitim valnim duljinama i količine ukupnog organskog ugljika (TOC). Ovim se postupkom, uz uklanjanje organskih tvari iz vode, rješavaju i ostali problemi ovog vodovoda. Tijekom ispitivanja praćen je utjecaj Fentonovog procesa na koncentracije ostalih kontaminanata u vodi.

## **UTJECAJ TEMPERATURE, DEEMULGATORA I SREDSTVA ZA OBEZVODNJAVANJE NA ODVAJANJE ULJNE FAZE IZ ZAULJENE OTPADNE VODE**

### **EFFECT OF TEMPERATURE, DEMULSIFIER, AND DEWATERING AGENT ON THE OIL PHASE SEPARATION FROM OILY WASTEWATER**

**Jelena Perić, Marina Trgo, Nediljka Vukojević Medvidović,  
Antonija Frleta**

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

Onečišćenje okoliša naftom i njezinim derivatima postaje sve veći problem. Osim što štetno djeluju na bilancu kisika u ekosustavima, mnogi sastojci nafte su toksični, a neki i kancerogeni. Stoga je vrlo zahtjevna briga za sveobuhvatno rješavanje problema za ovu vrstu otpada. U obradbi voda onečišćenih naftom i naftnim derivatima jedna od značajnih operacija je odvajanje uljne od vodene faze, pa je vrlo bitno utvrditi postupak odvajanja i izabrati optimalne uvijete. U ovom radu ispitan je utjecaj temperature, dodatka deemulgatora i sredstva za obezvodnjavanje na brzinu i učin gravitacijskog odvajanja faza iz zauljene otpadne vode – stabilne emulzije ulja u vodi.

Eksperimenti su provedeni pri izotermnim uvjetima (40 °C i 60 °C) uz različite dodatke deemulgatora i sredstva za obezvodnjavanje trgovačkih naziva AQALIFE EB9300, odnosno AQALIFE DW7000. Brzina odvajanja praćena je mjerenjem promjene visine vodenog sloja do uspostave ravnoteže, a učin je određen preko ravnotežnih udjela odvojenih faza i koncentracija zaostalih ukupnih masnoća i mineralnih ulja u vodenoj fazi. Određena je i kemijska potrošnja kisika, čija je vrijednost značajna za prosudbu ispusta obrađene vode u kanalizacijski sustav i/ili u prirodni recipijent. Ukupna su ulja i masnoće, te mineralna ulja određeni na FT-IR-spektrometru, a KPK bikromatnom metodom.

Najbolje odvajanje faza je dobiveno uz dodatak deemulgatora i sredstva za obezvodnjavanje u koncentraciji od 500 ppm i pri temperaturi od 60 °C. Pri ovim uvjetima je u odvojenoj vodenoj fazi određena koncentracija mineralnih ulja od 1,12 mg/L, što je znatno ispod dopuštene granične koncentracije. Djelotvornost odvajanja se u ovom slučaju ne može pratiti i preko određivanja ukupnih masnoća i mineralnih ulja, te KPK. Naime, ispitivanjem je utvrđeno da i vrlo male koncentracije deemulgatora i sredstva za obezvodnjavanje uzrokuju povećane vrijednosti određivanih koncentracija ukupnih masnoća i mineralnih ulja i iznimno visoke vrijednosti KPK.

[1] Certificat, Azienda cerificata ISO 9002 Certichim n. 1353.

Post K13

**ZAGAĐENJE TLA POLIKLORIRANIM BIFENILIMA  
NASTALO RATNIM RAZARANJIMA  
NA PODRUČJU ZAPADNE SLAVONIJE**

**POLLUTION OF THE SOIL IN WEST SLAVONIA WITH  
PCBs AS A CONSEQUENCE OF WAR DEVASTATIONS**

**Violeta Čalić, Vedranka Hodak Kobasić, Mladen Picer, Nena Picer**  
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

U okviru Projekta APOPSBAL kojeg sufinancira i EU, provedena su istraživanja kontaminiranosti tla stabilnim organskim zagađivačima u ratom zahvaćenim regijama Hrvatske.

Postoji velika bojazan, kao i konkretni dokazi, kako su tijekom ratnih razaranja značajne količine polikloriranih bifenila (PCB) prodrle u okoliš. Uslijed oštećenja kondenzatora i transformatora, PCB, sastavna komponenta ulja u tim uređajima, lako mogu dospjeti u okoliš. Tijekom nekontroliranog izgaranja PCB i drugih organohalogenih tvari dolazi do stvaranja daleko opasnijih polihalogeniranih dibenzofurana i dibenzodioksina, zbog čega je ugroženost ratnih područja još veća.

Za određivanje i karakterizaciju kloriranih ugljikovodika korištena je plinskrokromatografska metoda uz primjenu detektora zahvata elektrona (GC-ECD). Koncentracije PCB izražene su u mg/g (ppm) suhe mase uzorka.

Post K14

Na području ratom zahvaćene Zapadne Slavonije tlo je uzorkovano u dva navrata, 2002. i 2004. godine. Budući je veći dio tog područja još uvijek miniran, uzorkovanje je otežano. Pojedine lokacije bile su nepristupačne za istraživanje.

U nekoliko uzoraka tla određene su izuzetno visoke razine ukupnih PCB (smatra se da je tlo koje je zagađeno s više od 10 ppm PCB potrebno sanirati). 2002. godine određene su značajne razine PCB u Mašićkoj Šagovini (1688 ppm), Medarima (194 ppm), Goricama (442 ppm) i Poljanama (76 ppm). Uzorkovanje je ponovljeno 2004. godine. Na pojedinim lokacijama potvrđene su visoke razine ovih zagađivala u tlu. U uzorku tla u Goricama nađeno je 88 ppm PCB, dok je u Medarima određena razina PCB od čak 1784 ppm. Mašićka Šagovina nije bila pristupačna i nije bilo moguće ponoviti određivanje PCB-a na tom lokalitetu.

Na niz lokacija u Zapadnoj Slavoniji ustanovljeno je zagađenje polikloriranim bifenilima, vrlo opasnim ekotoksikološkim zagađivačima. Trebalo bi, koliko to uvjeti za uzorkovanje budu dozvoljavali, detaljnije istražiti to područje. Nađene razine PCB nisu zanemarive i ugrožavaju okoliš.

## ZAGAĐENJE RIJEČNIH SEDIMENATA BOSNE I HERCEGOVINE I KOSOVA POLIKLORIRANIM BIFENILIMA

## POLLUTION OF RIVER SEDIMENTS IN BOSNIA AND HERZEGOVINA AND KOSOVO WITH POLYCHLORINATED BIPHENYLS

**Violeta Čalić<sup>1</sup>, Neven Miošić<sup>2</sup>, Zdenka Cenčić Kodba<sup>3</sup>, Mladen Picer<sup>1</sup>,  
Nena Picer<sup>1</sup>, Ariana Rugova<sup>4</sup>, Tahir Arbnesi<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Geološki Institut Sarajevo, Ustanička 11, Ilidža, Bosna i Hercegovina

<sup>3</sup>Zavod za zdravstveno varstvo, Prvomajska 1, Maribor, Slovenija

<sup>4</sup>Sveučilište u Prištini, Prirodoslovno-matematički fakultet, Majke Tereze 5,  
Priština, Kosovo

Poliklorirani bifenili (PCB) su organski spojevi isključivo sintetskog porijekla i jedni su od najstabilnijih organskih zagađivala. Najnovija istraživanja njihovog štetnog utjecaja na biološke sustave ukazuju kako su PCB jedni od najopasnijih organskih zagađivala okoliša općenito, a posebno ekosustava voda.

Tijekom prošlog rata područja Bosne i Hercegovine te Kosova bila su ugrožena stvaranjem opasnog otpada. U okviru Projekta APOPSBAL provedena su istraživanja kontaminiranosti riječnih sedimenata ovih područja PCB. Suradnici sa Zavoda za Geologiju iz Sarajeva i PMF-a iz Prištine predložili su mjesta uzorkovanja za koja postoje indicije da je došlo do izlivanja ovih vrlo opasnih stabilnih organskih zagađivala u okoliš.

Analize su rađene u Institutu Ruđer Bošković i u Zavodu za zdravstveno varstvo Maribor. Razine PCB određene su kapilarnom plinskom kromatografijom s detektorom zahvata elektrona. Koncentracije PCB su izražene u ng/g (ppb) suhe mase uzorka.

Na nekoliko lokacija u BiH određene su izuzetno visoke razine ukupnih polikloriranih bifenila (izvor Klokot-Bihać 882 ppb; rijeka Miljacka-Sarajevo 1654 ppb; u regiji grada Tuzle rijeke Gostilja 2766 ppb, Oskova 1513 ppb, Jala 2048 ppb, Spreča 2257 ppb). Porijeklo ovih zagađenja je najvjerojatnije blizina mjesta na kojem je došlo do istjecanja ulja iz oštećenih kondenzatora, blizina ugljenokopa, industrijskih zona i mjesta izlivanja otpadnih voda, te oštećenih vojnih releja. Istraživanja zagađenosti područja Kosova nisu bila opsežna kao u BiH. Provedene su analize sedimenata na sljedećim lokacijama: rijeka Ibar-Mitrovica, rijeka Sitnica-Obilić i Plemetin, te mulj otpadnih voda TE Kosovo B.

Post K15

## RAZGRADNJA BOJILA I TENZIDA PRIMJENOM FENTON I UV/FENTON PROCESA

### DEGRADATION OF DYE AND SURFACTANT BY FENTON AND UV/FENTON PROCESSES

**Sanja Papić, Igor Peternel, Ana Lončarić Božić, Natalija Koprivanac**

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

Tekstilna industrija proizvodi velike količine otpadnih voda koje se zbog svog kompleksnog kemijskog sastava ubrajaju među najzagađenije industrijske otpadne vode i vrlo ih je teško primjenom samo jednog procesa zadovoljavajuće obraditi. Uz ostala zagađivala, sadrže visoke koncentracije bojila i tenzida čiju razgradnju je poželjno izdvojeno istražiti prije konačnog odabira procesa za obradu realnih uzoraka. S tom svrhom su u ovom radu primjenjena dva napredna oksidacijska procesa, Fenton i UV/Fenton, za razgradnju široko upotrebljivanih komercijalnih produkata, bojila C.I. Reactive Green 8 i anionskog tenzida Hostapur SAS, koji iz industrijskih procesa bojenja i pranja tekstilnih materijala ulaze u otpadne vode. Ovaj rad predstavlja početni korak u istraživanjima namjenjenim rješavanju problema smanjenja zagađenosti tekstilnih otpadnih voda.

Post K16

Laboratorijski eksperimenti Fenton oksidacije, u odvojeno pripremljenim otopinama bojila i tenzida, provedeni su u kotlastom reaktoru s miješanjem, a fotorazgradnje u kotlastom reaktoru s recirkulacijom, opremljenim s uronjenom niskotlačnom živinom lampom kao izvorom UV zračenja. Brzina razgradnje praćena je mjerenjem smanjenja koncentracije ukupnog organskog ugljika (TOC) i UV/VIS-absorbancije. Predložen je kinetički model. Učinkovitost procesa prikazana je kao postotak mineralizacije ( $TOC/TOC_0$ ) i obezbojavanja ( $A/A_0$ ). Procesi su također praćeni i mjerenjem zamućenja (NTU). Ispitan je utjecaj koncentracije željeznog sulfata ( $FeSO_4$ ) i vodikovog peroksida ( $H_2O_2$ ), pri pH 3 i sobnoj temperaturi, na razgradnju bojila i tenzida, te ustanovljen njihov optimalni molarni omjer. Ispitivani parametri kao i UV-zračenje imaju velik utjecaj na učinkovitost Fenton procesa.

Dobiveni rezultati pokazuju da se primjenom procesa prijateljskih za okoliš kao što su Fenton i UV/Fenton može u kratkom vremenu postići gotovo potpuno obezbojavanje, te dijelomična mineralizacija ispitivanog reaktivnog bojila i anionskog tenzida.



## KARAKTERIZACIJA OTPADNOG MULJA OPTEREĆENOG ARSENUM

### ARSENIC LOADED SEWAGE SLUDGE CHARACTERIZATION

**Lidija Furač<sup>1</sup>, Laszlo Sipos<sup>1</sup>, Juraj Šipušić<sup>1</sup>, Lidija Ćurković<sup>2</sup>,  
Gordana Matijašić<sup>1</sup>, Jozo Gavrić<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup> Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb, Hrvatska

<sup>3</sup> Vinkovački vodovod i kanalizacija d. o. o., Ružina ulica 47 A, Vinkovci, Hrvatska

Podzemne i bunarske vode za piće istočne Slavonije sadrže povišene koncentracije arsena koje variraju u koncentracijama od 100 do 300  $\mu\text{g L}^{-1}$  ovisno o geološkom sastavu tla. U cilju poboljšanja kakvoće vode za piće i smanjenja koncentracije arsena takva voda mora se prethodno obraditi. Otpadni mulj koji zaostaje nakon takve obrade opterećen je velikim koncentracijama arsena te prema Pravilniku o vrstama otpada (NN 27/96) spada u toksični otpad I kategorije, a njegovo zbrinjavanje predstavlja problem.

U vodoopskrbnom sustavu »Kanovci« Vinkovci kao metoda za uklanjanje arsena primjenjuje se metoda koagulacije i flokulacije pri čemu se kao koagulant koristi željezov(III) klorid ( $\text{FeCl}_3$ ) uz primjenu anionskog polielektrolita kao flokulanta. Sredstvo za predoksidaciju arsena(III) u arsen(V) je kalijev permanganat,  $\text{KMnO}_4$ . Otpadni mulj sadrži velike koncentracije arsena i željeza.

U ovom radu provedena je kemijska i fizikalna karakterizacija otpadnog mulja »Kanovci«. Uzorak je mokro raščinjen koncentriranom dušičnom kiselinom,  $\text{HNO}_3$ , i vodikovim peroksidom,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a nakon toga su metali određeni metodom atomske apsorpcijske spektrofotometrije (AAS). Kvalitativni sastav određen je rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD). Napravljena je i diferencijalna termička analiza (DTA) i termogravimetrijska analiza (TGA). Mjerenjem sorpcije dušika BET-metodom određena je specifična površina, površina i volumen mikropora, prosječni promjer pora i adsorpcijska površina pora. Provedena je i sekvencijalna ekstrakcijska analiza (SEP) [1]. Koncentracija arsena praćena je i u eluatima dobivenim miješanjem mulja u različitim omjerima s destiliranom vodom, vodovodnom vodom, kišnicom, kiselinama i lužinama.

Rendgenskom difrakcijskom analizom ustanovljeno je da je uzorak amorfne strukture. Uzorak sadrži 24,53% željeza, 0,37% mangana i 0,40% arsena. Rezultati pokazuju da se u području pH vrijednosti od 5 do 9 arsen slabo ispire. U eluatima izrazito lužnatog i kiselog pH područja dobivene koncentracije arsena premašuju vrijednosti od 70% ukupne koncentracije arsena. Sekvencijalna ekstrakcijska analiza pokazala je da je 90 % ukupnog arsena vezano na matricu anorganskog porijekla [1].

[1] A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson, *Anal. Chem.* **51** (1979) 844-851.

Post K17

**KONCENTRACIJE TEŠKIH METALA  
U AKUMULACIJSKOM JEZERU BATLLAVA**  
**CONCENTRATIONS OF HEAVY METALS  
IN ACCUMULATION LAKE BATLLAVA**

**Nexhat Daci, Selim Jusufi, Agim Hasani, Tahir Arbneshi**

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-Matematički Fakultet, Sveučilište u Prištini,  
Nëna Tereze, nr. 5, Prishtinë, Kosovë

Akumulacijsko jezero Batllava smješteno je jugoistočno od Prištine. Dio grada Priština i neka okolna mjesta snabdjevaju se pitkom vodom iz ovog jezera. Svrha ovog rada je određivanje koncentracija nekih teških metala (olova, kadmija, cinka, bakra i dr.) u vodi i mulju. Uzorci su uzimani mjesečno iz tri glavna dotoka (Ballaban, Turičica i Kushevetica) i na četiri mjesta u samom jezeru. Koncentracije teških metala određivane su atomskim apsorpcijskim spektrofotometrom.

Eksperimentalni rezultati ukazuju na varijabilnost koncentracija teških metala i u vodi i u mulju. U uzorcima vode koncentracije su znatno niže od onih izmjerenih u uzorcima mulja, što je i očekivani rezultat jer dolazi do njihovog taloženja (akumuliranja) u mulju. Također su uočene razlike u koncentracijama metala po dubini vodenog stupca. Povišene koncentracije olova i cinka zabilježene su na dotoku Turičica, što je posljedica ispiranja tla uslijed protoka kroz područje nalazišta olova i cinka.

Post K18

Tijekom perioda mjerenja (2002-2003), uočen je porast koncentracija metala u akumulacijskom jezeru. Provedena istraživanja omogućila su procjenu opterećenja (zagađenosti) vode akumulacijskog jezera na pojedine teške metale (kvaliteta vode), te shodno tome, usmjerile prioritet sanacije u tom pravcu. S obzirom na opaženi rastući trend sadržaja nekih teških metala u vodi, posebna pažnja treba se posvetiti prilagodbi procesa obrade, kako bi se postigla kvaliteta vode u skladu sa zakonskim propisima za pitku vodu.

## POLICIKLIČKI AROMATSKI UGLJIKOVODICI U MORSKOM SEDIMENTU RIJEČKOG ZALJEVA

## POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN MARINE SEDIMENT FROM THE RIJEKA BAY

Ana Alebić-Juretić

Zavod za javno zdravstvo, Krešimirova 52a, Rijeka, Hrvatska

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) spadaju u grupu perzistentnih organskih polutanata (POP). Sastavni su dio sirove nafte, te njenim izlivanjem dospijevaju u okoliš, npr. u more te morski sediment. PAU nastaju i izgaranjem fosilnih goriva, odnosno bilo kojeg organskog materijala i tako dospijevaju u atmosferu. Vežanjem na aerosole te njihovim taloženjem mogu također dospjeti u površinske vode, mora te time i morski sediment. Određivanje PAU u morskom sedimentu na području Riječkog zaljeva započelo je 1998. na tri postaje na području postrojenja INA rafinerije Urinj, da bi se 1999. god ta mjerenja proširila i na tri postaje na području utjecaja brodogradilišta »V. Lenac« u Martinšćici. Kao kontrolna točka uzeto je područje uvale Svežanj u Kostreni, koja se nalazi između te dvije radne zone. Određivanje PAU vršilo se HPLC tehnikom s UV detektorom nakon ekstrakcije uzoraka suhog sedimenta u cikloheksanu te pročišćavanja ekstrakta stupnom kromatografijom na silikagelu [1]. Nakon uočene interferencije sumpora, ovaj je najprije uklanjan elementarnom živom u pročišćenom ekstraktu, a nakon toga ekstrahiranjem uzorka sedimenta u cikloheksanu uz elementarni bakar. Prosječne vrijednosti ukupnih PAU na području rafinerije u Urinju iznose: 294 µg/kg S.T. (raspon: 57-892 µg/kg S.T.) na postaji Tankerski vez, 854 µg/kg S.T. (raspon: 90-6655 µg/kg S.T.) kod Centralnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda te 1045 S.T. (raspon: 256-2295 µg/kg S.T.) u Bakru. Na prve dvije postaje količina ukupnih PAU u razini je vrijednosti što su sredinom devedesetih dobivene u morskom sedimentu u blizini rafinerije nafte blizu Venecije [2]. Na području brodogradilišta »V. Lenac« količine ukupnih PAU su više: 3169 µg/kg S.T. (raspon: 960-6934 µg/kg S.T.) zapadno od uvale, 4645 µg/kg S.T. (raspon: 2653-9957 µg/kg S.T.) na izlazu, te 6732 µg/kg S.T. (raspon: 1026-12532 µg/kg S.T.) na udaljenosti cca 100 m od izlaza iz uvale Martinšćica. Na postaji Svežanj prosječna vrijednost ukupnih PAU iznosi 735 µg/kg S.T. (raspon: 207-2057 µg/kg S.T.) te se može smatrati referentnom za područje Martinšćice.

Post K19

[1] A. Alebić-Juretić, *Fresenius Environ. Bull.* **3** (1994) 84-89.

[2] E. Fattore *et al.*, *Water, Air and Soil Pollution* **99** (1997) 237-244.

## ORGANOKLOROVI PESTICIDI U LEBDEĆIM ČESTICAMA PM<sub>10</sub> SKUPLJENIM U ZAGREBU

### ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN ATMOSPHERIC PARTICLES PM<sub>10</sub> COLLECTED IN ZAGREB

**Želimir Vasilić, Vlasta Drenvenkar, Ivan Bešlić, Krešimir Šega**

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb, Hrvatska

Postojani organoklorovi (OC) spojevi ubrajaju se u najrasprostranjenija onečišćenja u okolišu čemu doprinosi i njihov prijenos na velike udaljenosti od primarnog izvora onečišćenja zračnim strujanjima. Posebna pažnja posvećuje se njihovoj sorpciji na čestice u zraku, inhalabilne ekvivalentnog aerodinamičkog promjera manjeg od 10 µm (PM<sub>10</sub>) i respirabilne ekvivalentnog, aerodinamičkog promjera manjeg od 2,5 µm (PM<sub>2,5</sub>), jer moguća toksičnost čestica ovisi ne samo o njihovoj veličini već i o kemijskom sastavu.

OC pesticidi heksaklorbenzen (HCB), alfa-, beta-, i gama-heksaklorcikloheksan (alfa-, beta- i gama-HCH), 1,1,1-triklor-2,2-di(4-klorfenil)etan (4,4'-DDT) te produkti razgradnje 4,4'-DDT-a 1,1-diklor-2,2-di(4-klorfenil)eten (4,4'-DDE) i 1,1-diklor-2,2-di(4-klorfenil)etan (4,4'-DDD) određivani su u uzorcima inhalabilnih lebdećih čestica PM<sub>10</sub> sakupljenim od listopada 2000. do prosinca 2003. godine na jednoj lokaciji u sjevernom dijelu Zagreba. Jedan uzorak činile su čestice sakupljene tijekom sedam uzastopnih dana na sedam (jedan na dan) ili 14 (dva na dan) filtera od staklenih mikrovlakana. Kroz svaki je filter prisano približno 100 m<sup>3</sup> zraka. Ukupno je analiziran 161 uzorak. OC pesticidi su iz čestica akumulirani ultrazvučnom ekstrakcijom smjesom otapala aceton:*n*-heksan 1:1 i analizirani kapilarnom plinskom kromatografijom uz detektor zahvata elektrona.

Post K20

Masene koncentracije spojeva određene u česticama u zraku (pg m<sup>-3</sup>) bile su na razini globalnog onečišćenja okoliša. Ispitane su sezonske varijacije masenih koncentracija spojeva u promatranom višegodišnjem razdoblju i ovisnost koncentracija o temperaturi zraka. Najčešće detektirani OC pesticidi u česticama bili su izomeri heksaklorcikloheksana, pri čemu je gama-HCH detektiran u svim uzorcima, i spojevi tipa DDT-a. Omjer masenih koncentracija 4,4'-DDE-a i 4,4'-DDT-a manji od jedinice, uočen u više od 50 % uzoraka, ukazivao je na skorašnji unos DDT-a u atmosferu, uzrokovan najvjerojatnije pritjecanjem zračnih masa iz tropskih područja gdje se 4,4'-DDT još uvijek primjenjuje.

**ODREĐIVANJE RAZNIH OBLIKA ŽIVE  
U PRIRODNIM UZORCIMA****DETERMINATION OF DIFFERENT SPECIES  
OF MERCURY IN NATURAL SAMPLES****Željko Kwokal, Marko Branica**

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Živa je prirodno prisutan element u stijenama i zemlji odakle raznim fizičkim, kemijskim i biološkim procesima dopijeva u prirodne odjeljke atmosfere, biosfere i akvasfere. Najčešći oblici u kojima se živa pojavljuje su  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ . Tijekom biogeokemijskog ciklusa žive svi spomenuti oblici, pod određenim uvjetima, prelaze jedan u drugi pa tako i u monometil živu kao najtoksičniji. Ekotoksičnost žive naglašena je nekim specifičnostima: posjeduje izrazito svojstvo biomagnifikacije (svaki nivo od virusa i bakterije do predatora u hranidbenom lancu povećava u sebi koncentraciju žive tako da u vodenim sustavima biokoncentracijski faktor pojedinih jestivih organizama može biti i do  $10^8$ ), kao monometil dominantno se ugrađuje u mišićno tkivo (ne u masnoće) jestivih organizama, transportira se zrakom (vrijeme zadržavanja godina dana) dopijevajući na mjesta i tisućama kilometara od antropogenih izvora. Bez mogućnosti mjerenja svih oblika kao i njihovih prirodnih koncentracija, praćenje i proučavanje biogeokemijskog ciklusa žive te posljedica za čovjeka bilo bi nepotpuno, a često i pogrešno.

Post K21

Metoda ovdje korištena za određivanje žive (bilo ukupne bilo pojedinih oblika) je atomska absorpcija hladnih para (CV AAS). Ta metoda zahtijeva konverziju svakog pojedinog oblika u  $\text{Hg}^{2+}$ , nakon čega slijedi redukcija ( $\text{SnCl}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ ), amalgamizacija  $\text{Hg}^0$  na zlatnoj vuni, termalna desorpcija ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) te transport evaporirane žive u struji helija u AAS. Za razne oblike žive koriste se i različite metode tretiranja uzoraka, separacije i razaranja (oksidacije). Te metode uz osnovnu osjetljivost instrumenta izravno utječu na granicu dokazivanja mjerenja (*limit of detection*) kao najniže izmjerene koncentracije koja se statistički razlikuje od slijepa probe. Tako je granica dokazivanja mjerenja ukupne žive  $0,01\text{ ng L}^{-1}$  odnosno  $0,01\text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$ ; za monometil-živu  $0,007\text{ ng L}^{-1}$  odnosno  $0,01\text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$ ; za dimetil-živu  $0,005\text{ ng L}^{-1}$  odnosno  $0,002\text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$  te za elementarnu živu u zraku  $0,0001\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$ . Razrađivanje i usavršavanje metoda za mjerenje žive u ekstremno niskim koncentracijskim područjima (piko i femtomoli) potrebno je i važno, jer se s tim koncentracijama pojedini oblici žive pojavljuju u čistim prirodnim sustavima. Uz to, ove metode omogućavaju mjerenje žive i u atipičnim uzorcima kao što su benzin, cjepivima za koje postoje sumnje da sadrže živu kao konzervans, u intraoralnom zraku (dahu) osoba s amalgamskim ispunama u zubima itd.

Prilikom svake serije mjerenja određuje se efikasnost i reproducibilnost metode, a kontrola kvalitete (QC/QA) odnosno preciznost i točnost mjerenja kontrolira se mjerenjem standardnih referentnih materijala (CRM) te sudjelovanjem na međunarodnim interkalibracijama u organizaciji IAEA Monaco.

**UTJECAJ FIZIKALNO-KEMIJSKIH SVOJSTAVA VODA  
NA PROCES EUTROFIKACIJE****STUDY OF EUTROPHICATION PROCESS BY  
PHYSICO-CHEMICAL MEASUREMENTS OF WATER****Nada Horvatinčić<sup>1</sup>, Jadranka Barešić<sup>1</sup>, Romana Čalić<sup>2</sup>,  
Bogomil Obelić<sup>1</sup>, Ines Krajcar Bronić<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, Zagreb, Hrvatska<sup>2</sup> Vodovod, Patačićkina 2, Zagreb, Hrvatska

Proces eutrofikacije zamjećen je na pojedinim jezerima, sedrenim barijerama i vodenim tokovima Plitvičkih jezera. Eutrofikacija može ukazivati na određeno zagađenje, antropogeno ili prirodno, a ukoliko je prisutna u većoj mjeri može ugroziti proces sedrenja, odnosno fenomen taloženja karbonata u formi sedrenih barijera. U svrhu praćenja procesa eutrofikacije odabrano je 15 mjernih točaka na području Nacionalnog parka Plitvička jezera uključujući 4 izvora, 5 jezera te 6 vodenih tokova između jezera, odnosno pritoka u jezera. Mjerne točke obuhvaćaju područja bez eutrofikacije i područja s izraženim obraštajem. Mjerenja su rađena sezonski tijekom 2003. i 2004. godine.

Temperatura, pH, vodljivost i koncentracija otopljenog kisika mjereni su direktno na terenu, a za laboratorijska mjerenja uzimani su uzorci vode koji su konzervirani u koliko je to bilo potrebno. U laboratoriju su određene koncentracije kationa ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), elemenata u tragovima (B, Al, Cr, Sr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba, Pb), aniona ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ), zatim dušični i fosforni spojevi (nutrienti  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) te otopljeni organski ugljik.

Na osnovu izmjerenih vrijednosti temperature, pH, koncentracije kalcija i bikarbonata u vodi izračunat je indeks zasićenja  $\text{CaCO}_3$  ( $I_{\text{sat}}$ ). Vrijednosti  $I_{\text{sat}}$  pokazuju da je voda prezasićena na svim područjima gdje je sedrenje izraženo, bez obzira na to je li eutrofikacija prisutna ili ne. Rezultati mjerenja nutrienata, kao i elemenata u tragovima, ne pokazuju razliku u koncentraciji u vodama s izraženom eutrofikacijom i neeutroficiranih područja. Sve izmjerene koncentracije su relativno niske i ispod dopuštenih koncentracija za pitke vode. Međutim, uočena je razlika u koncentraciji otopljenog organskog ugljika, koja je viša u vodama s izraženim procesom eutrofikacije (1-2 mg/L), dok je u vodama bez eutrofikacije manja od 1 mg/L.

Prema dobivenim fizikalno-kemijskim rezultatima mjerenja voda može se zaključiti da u samim vodama na području Plitvičkih jezera nema indikacije antropogenog zagađenja. Povišena koncentracija otopljenog organskog ugljika na nekim lokacijama gdje je izražena eutrofikacija, ili na mjestima gdje nema procesa eutrofikacije, ali nema ni taloženja sedre iako je voda prezasićena kalcij karbonatom, ukazuje na mogućnost zagađenja voda unosom veće količine humusa iz okolnih šuma. Povišena koncentracija otopljenog organskog ugljika može u nekim slučajevima inhibirati rast sedre, odnosno taloženje  $\text{CaCO}_3$  iz prirodnih voda.

Post K22

**KARAKTERIZACIJA TALA U ŠUMAMA  
OBALNE HRVATSKE**  
**CHARACTERIZATION OF SOILS IN THE FORESTS  
OF THE COASTAL REGION OF CROATIA**

**Jasmina Obhodaš<sup>1</sup>, Matko Bogunović<sup>2</sup>, Vladivoj Valković<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup> Faculty of Agriculture, University of Zagreb, Zagreb, Hrvatska

In this study results of geochemical and pedological analyses are presented for 18 soils located in the coastal areas of Croatia. All the investigated locations are in the karst, waterless region.

For the soil samples investigated concentrations of chemical elements: Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Br, Rb, Sr, Y, Pb and Bi were analyzed using the Energy Dispersive X-Ray Fluorescence method. Pedological characteristics were obtained following the criteria of land use, rockiness, stoniness, slope, ecological soil depth, natural drainage, erosion, soil moistening, soil morphology and distribution of soil particles.

Concentration values for the chemical elements observed in different soil samples were subjected to statistical analysis and correlation factors were determined. Analyzed soils were classified as calcocambisol, terra rosa, cambisol and rendzina types, mostly coming as shallow soils. These soils types are typical for the coastal region of Croatia. Geochemical analysis showed that among the different types of soils, concentrations of major elements vary less than concentrations of trace elements.

The study performed has quantified the state of the environment in the forests of the coastal region of Croatia.

Post K23

## KAKVOĆA OBORINE U KARLOVCU, OGULINU, ZAVIŽANU I RIJECI QUALITY OF PRECIPITATION IN KARLOVAC, OGULIN, ZAVIŽAN AND RIJEKA

**Višnja Šojat, Dunja Borovečki, Zlatica Gliha,  
Gordana Hrabak-Tumpa**

Državni hidrometeorološki zavod, Grič 3, Zagreb, Hrvatska

Na određenim meteorološkim postajama Državnog hidrometeorološkog zavoda sustavno se, određivanjem fizikalno-kemijskih svojstava i kemijskim analizama, prati kakvoća oborine i zraka. Praćenje kakvoće oborine daje uvid u ukupno onečišćenje u raznim granama gospodarstva i omogućuje planiranje i provođenje politike zaštite okoliša na nacionalnoj i međunarodnoj razini.

Važna načela ekosustava su načelo kruženja tvari i energije, te načelo samoregulacije, koje opisuje međudjelovanje populacije i uvjeta u okolišu, uključujući i klimatske. Svaka promjena jednog dijela ekosustava uzrokuje promjenu u ponašanju cjeline. Kvaliteta okoliša utječe na privredni razvoj, zdravlje stanovništva i ukupnog živog svijeta te na prirodnu i kulturnu baštinu općenito (od razvoja poljoprivrede, rekreacije i turizma pa nadalje). Ovo ukazuje na nužnost očuvanja okoliša zbog ekološke, ekonomske i društvene važnosti.

Post K24

U ovom radu analizirana je kakvoća oborine u Karlovcu, Ogulinu, Zavižanu i Rijeci. Dnevni uzorci oborine dobiveni su otvorenim uzorkivačem, u razdoblju od 2000-2004. (za Karlovac od svibnja 2002). Određivanja pH i električne vodljivosti provedena su standardnim elektrokemijskim metodama a za određivanje aniona i kationa primijenjena je ionska kromatografija.

Na temelju dnevnih podataka izračunate su i u ovom radu prikazane ukupna godišnja količina oborine, udio kiselih oborina te količine istaloženih sulfata, nitrata i amonijaka. Određen je kako mjesečni tako i godišnji hod koncentracija za svaku od promatranih postaja. Ustanovljen je povećan broj kiselih oborina i povećana količina istaloženih sulfata.

Kontinuirano, manje ili veće opterećenje ekosustava taloženjem kiselih štetnih tvari iz oborine može biti rezultat lokalnog, ali i regionalnog izvora onečišćenja. Utjecaj kako lokalnog tako i daljinskog i prekograničnog prijenosa onečišćenja ovisan je o meteorološkim čimbenicima. Ustanovljena je veza između stanja atmosfere i kemijskog sastava oborine. Međutim, tumačenje informacija, dobivenih mjerenjima i razlučivanje važnih procesa koji djeluju u lokalnom, regionalnom i globalnom mjerilu, najčešće nije jednostavno.

U svezi s održivim razvojem potrebno je nastaviti sustavno praćenje atmosferskog onečišćenja, uz što bolju suradnju stručnjaka raznih profila, uz uvođenje modernih metoda istraživanja koje propisuje međunarodna zajednica.



**GRADSKI AUTOBUSI KAO ZAGADIVAČI  
U SUSTAVU UPRAVLJANJA OKOLIŠEM**  
**MUNICIPAL BUS POLLUTION IN  
ENVIRONMENTAL MANAGMENT**

**Monica Filice, Emanuela Maria Elia, Pierantonio De Luca,  
Alfonso Nastro**

Dipartimento di Pianificazione Territoriale, Università della Calabria,  
87036 Arcavacata di Rende (CS), Italy

Any environmental action is based on a relationship between social and environmental policies. In the last years, we have observed an increase of particulate matter concentration in the urban air, in particular PM10 (particulate with an aerodynamic diameter below 10 micrometer) [1]. The weight of the effects of air pollution on citizens' health [2] suggested us to direct the experimental evaluation in order to detect the degree of exposure of the citizens to the particulate matter. We present a study on the evaluation of particulate matter concentration, focusing on some measurements carried out inside the context of an urban area in Southern Italy, where urban pollution is mainly due to the traffic of any kind of vehicles: public and private. Public transport is an important aspect of environmental management. Indeed, in the city management it is necessary to plan the bus transit. We have monitored emission of municipal buses.

The goal of our study consists of investigating the relationships between the concentration of expelled particulate matter and the temperature and operating regimen of the bus engines.

Samplings were performed by exploiting a new methodology based on capture of the particles in proximity of the tail pipe, in order to estimate the polluting power of the buses. The weight of particles has been determined with the gravimetric method. The subsequent chemical-physical characterization has revealed particle dimensions. The knowledge of the polluting power of buses allows planning of their paths across the city and becomes an integrated part of the management of the municipal atmosphere, with the final aim of protecting the citizens.

Further research studies will involve several aspects not yet addressed, such as evaluating of environmental impact of the busses.

[1] R. Van Dingenen, *et al.*, *Atmospheric Environment* **38** (2004) 2561-2577.

[2] N. Englert, *Toxicology Letters* **149** (2004) 235-242.

Post K25

## TEŠKI METALI U VODOTOKU RIJEKE UNE HEAVY METALS IN THE UNA RIVER WATER

**Samira Hotić**

Biotehnički fakultet, Kulina bana 2, Bihać, Bosna i Hercegovina

Oživljavanjem proizvodnje, izgradnjom infrastrukture i širenjem naselja, ponovo smo suočeni sa sve većom degradacijom naših vodotoka. Prirodne vode sadrže u širokom opsegu organske i anorganske čestice. Teški metali su toksični čak i u tragovima [1]. Organske i anorganske supstance grade komplekse s teškim metalima, koji su veoma važni u kemiji teških metala. Cilj ovog rada je da se primjenom vrlo sofisticirane elektroanalitičke metode, kakva je voltometrija anodnog otapanja (ASV), odredi sadržaj teških metala i prodiskutira preciznost ove metode u odnosu na atomsku apsorpcijsku spektroskopiju (AAS).

Inverzna voltometrija provodi se u elektroanalitičkoj ćeliji s radnom, referentnom i pomoćnom elektodom. Nakon izlučivanja živine kapi slijedi proces elektrolize. Postupak voltometrije anodnog otapanja započinje procesom elektrodepozicije ili katodnog izlučivanja određivanog metala iz otopine na površinu radne elektrode. Ako se kao radna elektroda koristi živina elektroda i ako je metal topiv u živi, otapa se u živi stvarajući amalgam [2]. Nakon elektrodepozicije slijedi proces mirovanja, a zatim proces anodnog otapanja depozita koji se odvija uz linearnu promjenu potencijala radne elektrode. Tijekom procesa anodnog otapanja mjeri se rezultirajuća struja koja je proporcionalna koncentraciji istaloženog metala koji se analizira.

Post K26

Analizirana su tri metala i to kadmij, olovo i bakar. Uzorci su uzeti s lokacija izvorište i rezervoar.

Ukupne koncentracije olova, kadmija i bakra određene metodom ASV i AAS u uzorcima vode su ispod maksimalno dozvoljenih vrijednosti propisanih direktivom EU i WHO.

Neophodnost kontinuiranog praćenja sadržaja teških metala zbog njihove visoke toksičnosti, nametnula je aktualnost primjene suvremenih polarografskih tehnika u kontroli vode.

[1] J. Đuković, D. Lazić, B. Đukić i M. Marsenić, *Tehnologija vode*, Beograd, 2000., str. 32-35.

[2] I. Piljac, *Elektroanalitičke metode*, Zagreb, 1995., str. 355.-359.

## **BRODARSTVO – IZVOR ONEČIŠĆENJA VODA JADRANA – PROBLEM BALASTNIH VODA**

### **SHIPS – A SOURCE OF ADRIATIC SEAWATER POLLUTION – THE BALLAST WATER PROBLEM**

**Ilija Vukadin**

Intitut za oceanografiju i ribarstvo (IOR)- Split, Hrvatska

Oduvijek se smatralo da je brodarstvo ekološki vrlo prikladan način općeg transporta robe i putnika. No, i ono može biti i te kako opasno. Kroz Mediteran, kao zatvoreno more, prolazi oko 30% svjetskog trgovačkog brodarstva, odnosno 20% ukupnog naftnog transporta tijekom godine (REMPEC '96) [1]. Pomorske tankerske nesreće s pravom izazivaju najveću javnu pažnju, kao i nelegalno odbacivanje rasutih tereta i/ili balastnih voda. Ove predstavljaju jedan od glavnih izvora onečišćenja mora. Ukupni volumen balastnih voda u svjetskim razmjerima iznosi oko  $3-5 \times 10^9$  t/god., što je oko dva puta više od volumena vode u Kaštelanskom zaljevu. Volumen balastnih voda u tankerima koji ulaze u Jadran iznosi oko  $30-50 \times 10^6$  t/god. Brodovi koriste balastne vode da bi postigli potrebnu stabilnost i ravnotežu, posebice dok je brod prazan. Do sada su se uglavnom koristili čvrsti balasti (stijenje, pijesak i /ili metal), no moderniji brodovi koriste morsku vodu kao balast. No, problemi nastaju uzimanjem, odnosno ispuštanjem tih voda, odnosno morskih organizama u tim vodama. Bakterije i drugi mikroorganizmi, razne planktonske vrste, male avertebrate i jaja, ciste i larve različitih vrsta također su prisutne u tim vodama. Mnoge vrste uzete balastnim vodama ne prežive duža putovanja, no neke se vrste ipak održe, posebice u zaostalim muljevima na dnu tankova, i mogu postati ozbiljna opasnost ekosistemu u koji se ponovo nastanjuju. Dolaskom u nova područja, često mogu poremetiti i ugroziti ekološku ravnotežu. Nepoželjni unos novih organizama balastnim vodama, danas predstavlja jednu od najvećih prijetnji svjetskim morima i oceanima. Pomorske nezgode, uz izljeve odnosno zagađenje naftom, s vremenom se dâ sanirati i oporaviti, no unošenje stranih organizama u novi ekosistem često je nepovratan proces. Stoga su (IMO '97) [2] donesene upute i odredbe za strogu kontrolu i način upravljanja balastnim vodama na svim brodovima. Te upute sadrže sljedeće preporuke:

- smanjiti na najmanju moguću mjeru uzimanje morskih organizama prilikom balastiranja.
- ne uzimati balastne vode u plitkom moru, i/ili noću kad se mnogi pridneni organizmi podižu u površinske slojeve mora.
- redovito čistiti brodske tankove i odstraniti nastali mulj i sedimente koji se tamo skupljaju.
- pravilno upravljati balastnim vodama, odnosno izmjenjivati ih na otvorenom “čistom” moru, odnosno najmanje 12 Nm od kopna.

[1] REMPEC-'96. An Overview of Maritime Transport in the Mediterranean, Athens, UNEP.

[2] IMO-'97. Global Ballast Water Management Programme, London.



L

OBRAZOVANJE I NASTAVA  
EDUCATION



# L

## Usmena priopćenja Oral Presentations





**PRIMJENA PROGRAMSKOG PAKETA MATLAB  
U NASTAVI KEMIJSKE KINETIKE**  
**APPLICATION OF MATLAB SOFTWARE  
IN TEACHING CHEMICAL KINETICS**

**Sandra Svilović, Ratimir Žanetić, Davor Rušić**

Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, Split, Hrvatska

U okviru laboratorijskih vježbi iz kolegija “Mjerenje i vođenje procesa” je i vježba “Primjena programskog paketa Matlab u kemijskoj kinetici”. Ova vježba je plod suradnje nastavnika i asistenata na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu. Cilj studentske vježbe je pomoću alata Simulink iz ovog programskog paketa izvesti analizu kinetike reakcija.



Usporedbom rezultata dobivenih teorijskim i eksperimentalnim putem studenti uočavaju prednosti koje u kemijskom inženjerstvu pruža upotreba ovog alata.

Valja istaknuti da je ova vježba svojedobno bila razvijena za analogna računala [1]; međutim, napuštanjem ove tehnologije prepravljena je za digitalna računala.

[1] I. Mandić, R. Žanetić, *Zbornik radova JUREMA* (1982) 35-38.

Usm L1

»KEMIJSKI DAN« U ŠKOLI  
»CHEMISTRY DAY« AT SCHOOL

**Mihaela Vrbnjak, Karmen Holenda**

VI. Osnovna škola Varaždin, Dimitrija Demetra 13, Varaždin, Hrvatska

Jedna od temeljnih zadaća suvremene nastave kemije jest razviti interes učenika prema prirodnim znanostima i pokazati da su znanja iz područja prirodnih znanosti dio opće kulture. Osim znanja, u osnovnoj školi učenici trebaju steći i eksperimentalne vještine te sposobnosti opažanja, promatranja i zaključivanja. Ovi se ciljevi nastave najbolje postižu organizacijom nastave u blok-satu u kojem je ključni dio pokus koji izvode učenici [1].

Kemijski dan u školi je zamišljen kao svečanost koja se organizira povodom Dana škole u obliku radionica za učenike, roditelje i goste. Učenici izvode atraktivne pokuse koje su upoznali tijekom nastave te ih prisutnim gostima ukratko objasne. U ovom projektu obično sudjeluje oko četrdeset učenika u svim poslovima pripreme i izvođenja pokusa.

Pokazat će se fotografije učenika pri izvođenju pokusa, a uz svaku fotografiju nalazi se informacijski džepić s listićem na kojem je naziv i opis pokusa.

[1] M. Sikirica, *Metodika nastave kemije*, priručnik za nastavnike kemije, Školska knjiga, Zagreb, 2002.

## KONZERVACIJA I KONZERVACIJSKA ZNANOST CONSERVATION AND CONSERVATION SCIENCE

**Šefka Horvat-Kurbegović**

Akademija likovnih umjetnosti Sveučilišta u Zagrebu, Ilica 85, Zagreb, Hrvatska

Sve veća potreba za poznavanjem materijala i destruktivnih procesa koji se odvijaju na djelima kulturne baštine dovela je do razvoja znanosti u funkciji konzervacije (i restauracije) predmeta materijalne kulture. Takvo znanstveno djelovanje sve češće se naziva konzervacijska znanost.

Unatrag petnaestak godina započinje intenzivna znanstvena obrada kulturnog dobra koja podrazumijeva multidisciplinarni pristup u dijagnostici stanja. Međutim, sve više se uočava potreba ne samo za znanstvenom dijagnostikom stanja u kojem se nalazi kulturno dobro, već i potreba za razvojem i istraživanjem materijala i procesa, utjecaja okoliša, razvoj novih materijala i metoda, razvoja normi i kvalitete, evaluacije konzervatorskog koncepta i dr.

Za razliku od konzervacije, restauracija kulturnog dobra definirana se kao zanatska vještina. To umijeće prenosilo se je uglavnom usmenim putem i najčešće se restauracija povjeravala umjetnicima kada se radilo o umjetnini i sl. Međutim danas je međunarodnim konvencijama prihvaćeno stajalište da restaurator nije i ne smije biti umjetnik već se samo koristi npr. likovnim vještinama kada je riječ o praktičnoj intervenciji na kulturnom dobru kao što je retuš ili rekonstrukcija.

Suvremeno poimanje konzervacijskog znanstvenika podrazumijeva znanstvenika koji je diplomirao jednu od znanstvenih disciplina kao što su kemija, fizika, biologija, kemijsko inženjerstvo, graditeljstvo, geologiju i dr., s dodatnim znanjem povijesnih tehnologija, suvremenih konzervacijskih tehnologija, kulturnih vrijednosti, etike, konzervacijske teorije i prakse, legislative i dr.

Rezultati ovoga istraživanja su prijedlozi curricula za obrazovanje konzervacijskih znanstvenika na sveučilišnom poslijediplomskom doktorskom studiju, koji se uklapa u jedinstveni obrazovni sustav EU u skladu s Bolonjskom deklaracijom i njenim ciljevima.

- [1] B. M. Feilden, *Conservation of Historic Building*, Butterworth Scientific, London, 1982.
- [2] Š. Horvat-Kurbegović, P. Burman, *Istraživački program za uspostavljanje koherentne konzervatorske teorije-filozofije za pokretnu i nepokretnu baštinu sa okosnicom na obrazovanju dodiplomskog i poslijediplomskog studija*, Zagreb-York, 1998-2001.
- [3] C. Brandi, *Teoria del restauro*, Storia e Letteratura, Rome, 1963.

**NOVI NASTAVNI PLAN I PROGRAM OBRAZOVANJA  
KEMIJSKIH TEHNIČARA**

**THE NEW CURRICULUM FOR EDUCATION  
OF TECHNICIANS IN CHEMISTRY**

**Zlatko Stić, Sonja Rupčić Petelinc, Zoran Weihnacht**

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

U cilju poboljšanja i unapređenja obrazovanja kemijskog tehničara načinjen je novi nastavni plan i program, koji osim temeljnih znanja i vještina obuhvaća i čitav niz suvremenih sadržaja u okviru izbornih predmeta.

Usm L4

L

Posteri  
Posters



**NASTAVNI PRIMJER PRIMJENE DIGITALNOG  
RAČUNALA U MJERENJIMA**  
**TEACHING EXAMPLE OF DIGITAL COMPUTER'S  
APPLICATION IN MEASUREMENTS**

**Renato Stipišić, Ratimir Žanetić, Drago Radić**

Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10, Split, Hrvatska

Cilj je studentskih vježbi koje se izvode u sklopu kolegija "Mjerenje i vođenje procesa", upoznati osnove rada A/D i D/A pretvornika i njihovu primjenu u praksi.

Zadatak mjernih pretvornika je fizikalne nelinearne veličine pretvoriti u analogne električne vrijednosti koje će se putem analogno-digitalnog pretvornika (A/D) isporučiti računalu u obliku binarnog podatka. A/D pretvornik i njemu srodan digitalno-analogni pretvornik (D/A), uz digitalno računalo, danas su neizostavni dio svakog naprednijeg sustava za praćenje fizikalnih procesa.

Proučavanje ponašanja nekog fizikalnog sustava često puta je otežano zbog složenosti mjerenja njegovih fizikalnih veličina. Napredak tehnologije omogućio je primjenu jeftinih i brzih digitalnih računala koja na osnovi dobivenih podataka mogu simulirati promatrani proces. Digitalnom se računalu pomoću mjernih pretvornika dostavljaju podaci bitni za proučavanje sustava. Uz pomoć programske potpore podaci se analiziraju kako bi se stvorio matematički model promatranog procesa.

Post L1

## **LABORATORIJ U PRIRODI OUTDOORS LAB WORK**

**Marko Petranović, Zlatko Stić, Zorica Popović**

Prirodoslovna škola Vladimir Prelog, Ulica grada Vukovara 269, Zagreb, Hrvatska

Tijekom svog obrazovanja učenici 3<sup>o</sup> razreda, smjera ekološki tehničar, provodili su dio nastave u prirodi. Nastava je interdisciplinarna. Učenike prate profesori kemije i biologije, a ponekad i geologije.

Na teren se nose instrumenti i kemikalije za brzu analizu vode i zraka. Razvijene su neke jednostavne tehnike za identifikaciju lebdećih čestica u atmosferi. Posebno interesantno je usporediti analize načinjene na različitim lokacijama.

Specifična nastava je organizirana u nacionalnim parkovima i parkovima prirode. Izuzetno zanimljiv bio je Papuk sa svojim čistim zrakom, potocima i stijenama.

Ova nastava, osim na posteru, bit će predstavljena učeničkim terenskim dnevnicima, te fotografijama snimljenim na terenu.

Post L2



## **BIOKEMIJA S VJEŽBAMA**

### **BIOCHEMISTRY COURSE WITH APPROPRIATE LAB WORK**

**Jasenka Maleković, Zorica Popović**

Prirodoslovna škola Vladimir Prelog, Ulica grada Vukovara 269, Zagreb, Hrvatska

Biokemija je, u ovom trenutku, jedan od manje zastupljenih nastavnih predmeta u srednjoj školi.

U prirodoslovnoj školi Vladimir Prelog tijekom četvrtog razreda, u usmjerenjima ekološki i kemijski tehničar, program biokemije izvodi se već jedanaest godina. Iskustvo govori da je njegovo uvođenje bilo potpuno opravdano. Nastavni sadržaji obuhvaćeni ovim predmetom su suvremeni, a predloženi na prikladan način, zanimljivi su i aktualni za srednjoškolski uzrast. Osim toga, objedinjuju stečena znanja kemije, biologije i fizike.

Program biokemije teorijski obrađuje cjeline: lipidi, ugljikohidrati, proteini, nukleinske kiseline. Obrađuju se tako da se objasni struktura i kemizam određene grupe spojeva, te njihov metabolizam. U ove četiri cjeline ugrađeni su sadržaji: hormonalni ciklusi, vitamini, enzimi, prehrana. Kod obrade metabolizma, vodi se računa o tome da se bitni metabolički putovi pojednostave i prezentiraju na način koji je primjeren uzrastu. Teorijsku nastavu prate vježbe. Ispituju se svojstva biološki važnih spojeva, izolira ih se iz prirodnih materijala, te simuliraju neki metabolički procesi. Program je prihvatljiv za projektnu nastavu, što je učenicima posebno zanimljivo.

Kako ulaskom u 21. stoljeće uvidamo važnost biokemije, smatramo da je naše jedanestogodišnje iskustvo dobra podloga za uvođenje nastavnih sadržaja biokemije i u druge srednje škole.

Post L3

## S<sup>3</sup>–LJETNA ŠKOLA ZNANOSTI U VIŠNJANU S<sup>3</sup>–SUMMER SCHOOL OF SCIENCE IN VIŠNJAN

**Nikola Biliškov**

Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute,  
Bijenička c. 54, Zagreb, Croatia

Ljetna škola znanosti (S<sup>3</sup>) je desetodnevna ljetna radionica iz područja znanosti pri zvjezdarnici Višnjan. Namijenjena je srednjoškolskim učenicima iz Hrvatske i inozemstva, talentiranim za prirodne, ali i društvene znanosti.

Radionica se temelji na projektima čija je svrha omogućiti srednjoškolskim učenicima bavljenje znanstvenim radom pod vodstvom iskusnih mladih znanstvenika. Projekti su dio znanstvenog rada samih voditelja na interdisciplinarnim projektima koji drže korak sa suvremenom znanosti. Ukratko, ovo je mjesto upoznavanja mladih ljudi sa znanstvenom metodom prije samog polaska na fakultet.

Osim toga, ovo je i mjesto na kome mladi znanstvenici igraju ulogu voditelja projekta, na kojemu trebaju organizirati posao i skupinu ljudi kako bi došli do određenog cilja, što je također vrijedno iskustvo koje im pomaže u daljnjem profesionalnom životu.

Uz rad na projektima, svakog dana održavaju se i predavanja mladih znanstvenika, čiji je cilj uputiti polaznike u tokove suvremene znanosti. Osim tema povezanih s nekim od projekata, biraju se i one koje upoznaju s najsuvremenijim znanstvenim metodama, te se naglašava mjesto polaznika unutar suvremenog znanstvenog sustava. Potiče se postavljanje pitanja predavačima, što se dodatno stimulira simboličnim nagradama.

Post L4

Zadnji dan škole rezerviran je za prezentacije rezultata rada na projektima, u obliku usmenog izlaganja polaznika. Rezultati se također prezentiraju u pismenom obliku, u formi znanstvenog rada. I nakon završene škole polaznici ostaju u kontaktu s voditeljem projekta kako bi nastavili rad.

Znanstvena polja dosad pokrivena S<sup>3</sup> školom su biologija, molekularna biologija, ekologija, kemija, fizika, astronomija, povijest i sociologija. Mnogo se pažnje posvećuje i zaštiti okoliša. Cijela S<sup>3</sup> 2002. bila je posvećena multidisciplinarnom istraživanju utjecaja svjetlosnog onečišćenja na živi svijet.

## TEMELJNI POKUSI U NASTAVI ORGANSKE KEMIJE

### BASIC EXPERIMENTS IN TEACHING ORGANIC CHEMISTRY

Petar Vrkljan<sup>1</sup>, Helena Peter Jelenčić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>XVIII. gimnazija, Mesićeva 35, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Školska knjiga, Masarykova 28, Zagreb, Hrvatska

Za nastavu organske kemije bila je iznimno važna pojava udžbenika D. J. Crama i G. S. Hammonda *Organic Chemistry* (1959). Tekst je organiziran prema vrstama reakcija, a ne prema vrstama spojeva. Na zagrebačkom PMF-u već se početkom šezdesetih studiralo po tom sjajnom udžbeniku. Međutim, ni pojava odgovarajućeg udžbenika [1], niti zauzetost pojedinaca, nije dovela do opće primjene takvog pristupa i u srednjoj školi. Ipak, postoji tridesetogodišnje iskustvo učenja organske kemije u četvrtim razredima gimnazije prema ideji Crama i Hammonda. Prvi put je taj pristup primjenjen u petrinjskoj gimnaziji 1973.

U prvom dijelu nastave učenici upoznaju strukture molekula i metode određivanja strukture. U drugom dijelu organske se reakcije uče samo kroz istraživačke miniprojekte. Počinje s pokusom gorenja metana i etina s ciljem da se postavi pitanje o vrstama reakcija. Ove reakcije, prema našoj klasifikaciji, ne treba shvatiti kao oksidacije. Gorenje metana shvaća se kao eliminacija, a gorenje etina kao supstitucija. Temelj klasifikacije je struktura atoma ugljika.

Na pitanje koja vrsta reakcije je hidroliza  $t$ -BuCl učenici tijekom nastavnog sata (90 min.) odgovaraju tako da postavljaju hipotezu koju provjeravaju pokusima. Na temelju analize rezultata pokusa donose zaključke o kojem se mehanizmu reakcije radi ( $S_N1$ ,  $S_N2$ , E1 ili E2). Na kraju, o tome pišu esej koji sami ocjenjuju uz stručnu pomoć nastavnika i E-škole.

Formaldehidni sat, aldolna kondenzacija i reakcija aldehida i ketona s DNFH karakteristične su reakcije tih spojeva (nukleofilne adicije na karbonilnu skupinu). Vrlo jednostavni pokusi u kojima reagiraju salicilna kiselina i metanol, te natrijev acetat i etanol, vode nas do pojma nukleofilne supstitucije na karbonilnu skupinu. Nitriranje benzena po jednostavnom receptu A. Pucića [2] uvodi nas u aromatsku (elektrofilnu) supstituciju. I na kraju, imamo pokus u kojem lijepa ljubičasta boja joda u kloroformu nestaje djelovanjem limonena iz narančine kore, pa ionsku adiciju možemo naučiti i bez broma.

Prikazani pokusi vode nas u šest tipova reakcija (samo 6) koje su svojstvene mnogo većem broju spojeva. Ovih šest tipova reakcija i više nego dobro pokrivaju područje koje bi prema našim udžbenicima gimnazijalci trebali znati.

[1] I. Bregovec, A. Deljac, D. Sunko, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1979.

[2] A. Pucić, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1973, str. 53.

## POKUSI NA ŽABAMA – UČENIČKI MINIPROJEKT

### EXPERIMENTS WITH FROGS – A STUDENT MINI-PROJECT

**Petar Vrkljan<sup>1</sup>, Helena Peter Jelenčić<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>XVIII. gimnazija, Mesićeva 35, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Školska knjiga, Masarykova 28, Zagreb, Hrvatska

Zahvaljujući pionirskim radovima koje učiniše L. Galvani, A. Volta, A. Carlisle, W. Nicholson, H. Davy, M. Faraday i J. Daniell razvila se prelijepa grana kemije – elektrokemija.

Kao nastavnu cjelinu elektrokemiju možemo učiti kroz nekoliko istraživačkih miniprojekata, npr:

- 1.) Određivanje niza elektrodnih potencijala iz elektromotorne sile galvanskih članaka,
- 2.) Određivanje entropije reakcije u galvanskom članku,
- 3.) Predviđanje i identifikacija produkata elektrolize,
- 4.) Određivanje Faradayeve konstante.

Počinjemo s jednostavnim i povijesnim eksperimentom. Dva štapića, jedan od željeza, a drugi od bakra ubodu se u žablje krake. S multimetrom je izmjerena razlika potencijala. Eksperiment je ponovljen s raznim voćem; rezultati su bili isti. Znači li to da tkivo proizvodi elektricitet kako je mislio profesor Galvani? Pokus je uvod u učenička istraživanja u elektrokemiji.

Post L6

Od elektroda  $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ ,  $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ ,  $\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$ ,  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+} | \text{C}$  moguće je konstruirati šest galvanskih članaka. Na temelju rezultata mjerenja elektromotorne sile galvanskih članaka učenici otkrivaju niz elektrodnih potencijala. Drugi zadatak je iz elektromotorne sile galvanskih članaka izračunati Gibbsovu energiju i predvidjeti spontanost reakcije.

Slijedi predviđanje produkata elektrolize vodenih otopina  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  te eksperimentalna potvrda postavljenih hipoteza.

Mjerenjem elektromotorne sile galvanskih članaka pri različitim temperaturama učenici dobivaju rezultate na temelju kojih mogu izračunati reakcijsku entropiju. Entropija se može izračunati prema jednadžbi:

$$\Delta_r S = zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

Navedene male istraživačke projekte učenici podijeljeni u pet skupina izvode u učionici u trajanju od 90 minuta. Svaka skupina eksperimentira zajedno, ali zadatke rješavaju individualno.

## PUT DO STRUKTURE KRISTALA KROZ RAZVOJNI CRTEŽ I MODELE

### USING SKETCHES AND MODELS – A WAY TO TEACH CRYSTAL STRUCTURE

**Petar Vrkljan<sup>1</sup>, Helena Peter Jelenčić<sup>2</sup>**

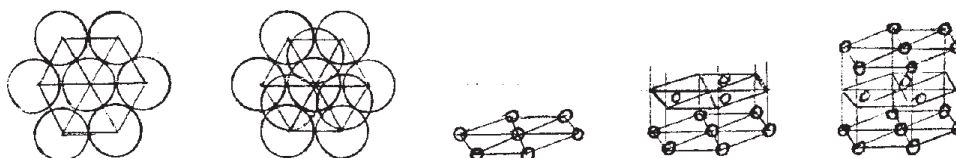
<sup>1</sup>XVIII. gimnazija, Mesićeva 35, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Školska knjiga, Masarykova 28, Zagreb, Hrvatska

Još je Haüy pretpostavio da je vanjski pravilni oblik kristala posljedica njegove unutarnje pravilne građe. Kristal je shvaćen kao niz atoma ili molekula ili iona čiji se strukturni motiv periodički ponavlja u tri dimenzije. Cilj je nastavnog projekta iznaći strukturne motive kristala metala, a potom i ionskih kristala.

Zašto počinjemo sa strukturom kristala metala?

Metalna veza nije usmjerena pa strukture možemo predočiti kao trodimenzionalni niz čvrstih kuglica koje se međusobno privlače. Struktura kristala metala može se dobro predočiti modelima od loptica za stolni tenis međusobno slijepljenih acetonom. Na ploči shematski prikazujemo presjeka atoma crtajući kružnice pomoću Petrijeve zdjelice s raznobojnim kredama. Učenici se služe novčićima od jedne kune i olovkama u boji. Iz prikaza rasporeda atoma u slojevima, prikazanog mudro odabranim brojem atoma u svakom sloju, izvodimo trodimenzionalni motiv gustih slagalina. Npr:



Post L7

Dvije guste slagaline (heksagonska i kubična) i kubična volumno centrirana slagalina najčešće su strukture kristala metala.

Ionsku kristalnu strukturu možemo predočiti rasporedom aniona među kojima su šupljine koje popunjavaju kationi. Struktura ovisi o omjeru radijusa kationa i aniona i njihovim nabojnim brojevima. Mali projekt za studente je izračunavanje ionskih radijusa na temelju kristalografskih podataka i Slaterovih pravila.

I na kraju, nikada nije dovoljno naglasiti razliku između kristalne strukture i kristalne rešetke. Kristalna rešetka je niz točaka, dakle apstraktan pojam, a ne niz atoma.

## ISTRAŽIVAČKI MINIPROJEKT: DUŠIK »NITROGEN« – A STUDENT RESEARCH MINI-PROJECT

**Petar Vrkljan<sup>1</sup>, Jurica Bauer<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>XVIII. gimnazija, Mesićeva 35, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zvonimirova 8, Zagreb, Hrvatska

Istraživanja započinjemo pokusom Ire Remsena kojeg je učinio još kao dječak i stekao prva iskustva i interes za kemiju. Taj pokus učenici mogu izvesti u epruveti gdje se na bakrenu pločicu nalije malo koncentrirane dušične kiseline. Prije nego nastali žuti plin dosegne polovicu epruvete, ulije se malo vode nakon čega nastaje bezbojan plin. Slijede zadaci iz područja strukture molekula, redoks reakcija i elektrokemije.

U nastavku rada učenici izvode Geberov pokus u koljenastoj epruveti; na dnu epruvete grije se smjesa modre galice i salitre, a u koljenu epruvete skuplja se destilat. Učenici otkrivaju da je destilat kiseo. Na temelju reakcije ohlađenog destilata s bakrom zaključuju da je nastala dušična kiselina.

Načelo dobivanja dušične kiseline po Ostwaldovom postupku nalazimo u dojmljivom pokusu oksidacije amonijaka uz užareni kromov(III) oksid kao katalizator. Na temelju literaturnih podataka mjerenja treba odgovoriti zašto je za oksidaciju amonijaka potreban suvišak zraka, zašto se prvi stupanj oksidacije izvodi pri atmosferskom tlaku i zašto se plinovi hlade prije druge oksidacije.

Post L8

Haber-Boschovu sintezu amonijaka moguće je izvesti kao demonstracijski pokus pri niskom tlaku. Iz dobivenih literaturnih podataka o tlakovima i temperaturama, učenici nalaze optimalne uvjete za sintezu te objašnjavaju slabo iskorištenje provedene reakcije.

Pokusi s tekućim dušikom vrlo su atraktivni. Na temelju pokusa s natrijem u tekućem amonijaku postavljamo više problemskih zadataka. U tekućem dušiku sumpor pobijeli, olovno zvono zvoni, guma se ukruti, itd. Aparatom za gašenje požara s CO<sub>2</sub> može se demonstrirati Joule-Thomsonov efekt, odnosno način postizanja niske temperature.

Ako se smjesa NO<sub>2</sub>(g) i N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g) u zataljenoj ampuli zagrije, boja postaje intenzivnija, a hlađenjem se smjesa obezboji. Koji plin je obojen? Na to se pitanje može odgovoriti na tri načina; analizom strukture molekula, analizom termodinamičkih veličina i primjenom Le Chatelierovog načela.

## »ZAŠTO DOLAZI DO KEMIJSKE REAKCIJE?« »WHY DOES CHEMICAL REACTION TAKE PLACE?«

Jurica Bauer<sup>1</sup>, Petar Vrkljan<sup>2</sup>, Milan Sikirica<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zvonimirova 8, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>XVIII. gimnazija, Mesićeva 35, Zagreb, Hrvatska

Termodinamika se uglavnom bavi prijelazom energije iz jednog sustava u drugi te pretvorbom jednog oblika energije u drugi. Sažeta je u dva zakona; prvi zakon obuhvaća prijelaz energije, a drugi pretvorbu energije. Termodinamici se može pristupiti fenomenološki ili statistički.

Mjerenje reakcijske entalpije reakcije cinka i otopine modre galice može se transformirati u istraživački miniprojekt. Učenici reakciju provode u plastičnoj čaši te mjere temperaturu kao funkciju vremena nakon čega konstruiraju termogram i računaju reakcijsku entalpiju. Dobivene vrijednosti najčešće su za 10 do 15 % manje od literaturnih.

Reakcija natrija i kloroform izvodi se kao demonstracijski pokus. Na osnovi literaturnih podataka učenici crtaju Born-Haberov ciklus nastajanja NaCl(c).

Kapljica tinte se rasprši u čaši vode, šibica potpuno izgori, a plin izlazi iz otvorene boce. Naglašava se da se zbiva promjena koju očekujemo (spontana) a ne upravo suprotna.

Raspodjela i ponašanje molekula plina može se simulirati statističkim pokusima iz kojih učenici zaključuju da se događa onaj proces koji se može ostvariti na veći broj načina te da svaki dodani objekt množi broj načina.

Može se simulirati i distribucija energije u Einsteinovom kristalu, koji je predstavljen pločom od 6 x 6 polja, gdje svako polje predstavlja atom, te s 36 žetona koji predstavljaju kvante. Bacanjem dviju raznobojnih kocaka, premještaju se žetoni. Rezultat se prikazuje histogramom.

Na temelju tih pokusa učenike se heurističkom metodom vodi do Boltzmannove statističke i Clausiusove fenomenološke definicije entropije;  $S = k_B \ln W = Q / T$ . Naglašava se da je entropija nekog termodinamičkog stanja proporcionalna logaritmu vjerojatnosti ostvarenja tog stanja.

Gibbsova energija se uvodi kao mjera ukupnog prirasta entropije  $\Delta G = -T \Delta S_{\text{tot}}$  odnosno kao kriterij spontanosti izotermno-izobarnog procesa.

Kemijsku ravnotežu učenici eksperimentalno ispituju na sustavima  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  i  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/[\text{CoCl}_4]^{2-}$ .

S gumenom vrpcom mogu se načiniti dva pokusa. Učenici zapažaju promjenu temperature vrpce pri njezinom rastezanju i ponovnom opuštanju dok u drugom pokusu privezuju uteg na vrpce koja visi sa stalka te ispituju utjecaj zagrijavanja vrpce na njezinu duljinu. Učenici objašnjavaju svoja zapažanja interpretirajući ih termodinamičkim veličinama.

Mjerenje reakcijske entropije u galvanskom članku može se transformirati u istraživački miniprojekt. Učenici pripremaju galvanski članak

$\text{Zn(s)} | \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) || \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{aq}) | \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq}) | \text{C(s)}$  te mjere elektromotornu silu članka pri različitim temperaturama. Grafički obrađuju rezultate te računaju reakcijsku entropiju. Miniprojekt se može provesti i na komercijalnoj dugmastoj bateriji. Rezultati odstupaju do 30 % od literaturnih vrijednosti.

## KEMIJSKA KINETIKA U NASTAVI TEACHING CHEMICAL KINETICS

Jurica Bauer<sup>1</sup>, Petar Vrkljan<sup>2</sup>, Milan Sikirica<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zvonimirova 8, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>XVIII gimnazija, Mesićeva 35, Zagreb, Hrvatska

Istraživački miniprojekt, kao vježba u znanstvenoj metodi, osobito dolazi do izražaja u učenju kemijske kinetike. Predviđen je blok sat (90 min) i rad učenika u pet skupina. Svi miniprojekti planirani su u skladu s važećim nastavnim programom.

Prvi miniprojekt je istraživanje kinetike oksidacije jodida u jod peroksidisulfatom. Reakcija je modificirana u "clock" reakciju zbog jednostavnijeg mjerenja reakcijske brzine. Učenici određuju red reakcije s obzirom na reaktante mijenjanjem početne količine samo jednog reaktanta i mjerenjem vremena potrebnog za obojenje reakcijske smjese. Isti postupak ponavljaju i za drugi reaktant. Obradom podataka, učenici najčešće zaključuju da je reakcija prvog reda i s obzirom na peroksidisulfat i jodid. Ista mjerenja mogu se provesti pri različitoj temperaturi. Grafičkom obradom podataka prema Arrheniusovoj jednadžbi, učenici računaju energiju aktivacije i najčešće dobivaju vrijednosti između 48 i 54 kJ mol<sup>-1</sup>.

Kinetika reakcije joda i acetona u vodenoj otopini može se pratiti "home-made" kolorimetrom. Koncentracija joda proporcionalna je otporu fotootpornika. Učenici prvo izabiru optički filter u kolorimetru nakon čega izrađuju baždarnu krivulju na temelju koje kasnije određuju koncentracije joda. Ispitivanje provode više puta pri čemu svaki put mijenjaju početnu koncentraciju samo jednog reaktanta, dok početne koncentracije ostalih reaktanata ne mijenjaju. Svaki niz takvih ispitivanja daje red reakcije s obzirom na jedan reaktant. Rezultate obrađuju grafički i računski te zaključuju da je reakcija prvog reda s obzirom na acetone i oksonijeve ione, a nultog reda s obzirom na jod. Učenici predlažu mehanizam reakcije.

Ispitivanje kinetike reakcije bromida i bromata u kiselom mediju, pri čemu nastaje brom, također se može transformirati u miniprojekt. U reakciji se troše oksonijevi ioni te se reakcija može pratiti obezbojenjem metiloranža. Učenici mjere vrijeme potrebno za obezbojenje otopine koje je obrnuto proporcionalno reakcijskoj brzini te određuju red reakcije s obzirom na reaktante kao i u već opisanim miniprojektima. Obradom podataka, učenici zaključuju da je reakcija prvog reda s obzirom na bromid i bromat, a drugog reda s obzirom na oksonijeve ione.

Dobro poznata "plava boca" jednostavan je i efektan pokus, ali i temelj izuzetno zanimljivog problemskog zadatka. Uz vodstvo nastavnika, učenici eksperimentiraju i na temelju svojih zapažanja postavljaju hipoteze o svojstvima tvari u otopini, o redu reakcije i o reakcijskom mehanizmu ne poznavajući sastav otopine u boci.

Atraktivna Old Nassau reakcija također se može transformirati u problemski zadatak. Učenici upoznaju "clock" reakcije te uočavaju povezanost reakcijskog mehanizma i vidljivih promjena boje.



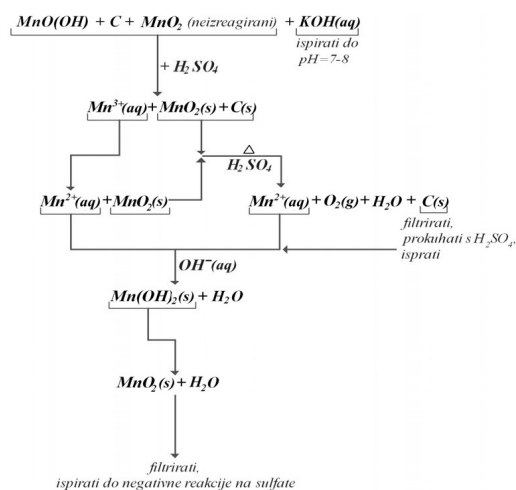
## RECIKLIRANJE $MnO(OH)$ IZ BATERIJE – UČENIČKI MINIPROJEKT

### RECYCLING $MnO(OH)$ FROM THE BATTERY – A STUDENT MINI-PROJECT

Josip Čičovački, Dubravka Turčinović

V. gimnazija, Klaićeva 1, Zagreb, Hrvatska

Manganov(III) oksid hidroksid u bateriji nastaje nizom reakcija iz manganova(IV) oksida i nakuplja se u katodnom prostoru [1]. U istrošenoj bateriji nalazi se u smjesi s ugljikom, koji u reakcijama u bateriji ostaje nepromijenjen. Cilj ovog rada bio je dobivanje manganova(IV) oksida iz manganova(III) oksida hidroksida na što jednostavniji i ekološki prihvatljiviji način [2]. Proces recikliranja mora biti i financijski prihvatljiv.



Post L11

#### Shematski prikaz postupka recikliranja $MnOOH$

Dobiveni  $MnO_2$  sušen je u sušioniku do stalne mase. Obradom početne smjese dobiveno je 24 %  $MnO_2$  i 56 % ugljika. Dio mase u katodnom prostoru čini kalijev hidroksid. Gubici nastaju ako se pri taloženju  $Mn^{2+}$  iona doda previše lužine, jer je manganov(IV) oksid amfoteran. U opisanom postupku recikliranja troši se jedino sumporna kiselina i nema za okolinu štetnih produkata. Uporabom klorovodične kiseline nastao bi klor i manganov(II) klorid.

Rad je izrađen u V. gimnaziji kao učenički miniprojekt E-škole za vježbu u znanstvenoj metodi.

[1] M. Sikirica, B. Korpar-Čolig, *Kemija s vježbama 2*, Školska knjiga, Zagreb, 2001, str. 109.

[2] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1985, str. 1008-1010.

## KISELJENJE MLIJEKA – UČENIČKI MINIPROJEKT

### ACID FERMENTATION OF MILK – A STUDENT MINI-PROJECT

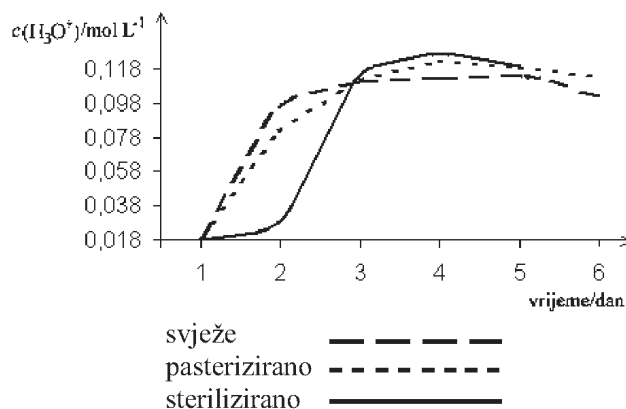
**Jelena Zenko, Dubravka Turčinović**

V. gimnazija, Klaićeva 1, Zagreb, Hrvatska

Proces “kvarenja” mlijeka je vrlo složen [1]. Uzročnici promjena uglavnom su prisutne bakterije. Razgradnjom laktoze (vrenjem) nastaje najčešće mliječna, ali i druge kiseline (maslačna, limunska i propionska).

Cilj je ovog rada pratiti tijek procesa kiseljenja mlijeka pri sobnoj temperaturi. Obrađeni su uzorci steriliziranog mlijeka, čiji je deklarirani rok uporabe 2 mjeseca, pasteriziranog mlijeka kojemu je zagarantirano trajanje 3 dana, te mlijeka uzetog neposredno nakon mužnje.

Promjena ukupne koncentracije  $\text{H}_3\text{O}^+$  iona praćena je konduktometrijskom titracijom [2] u vremenskom slijedu od šest dana. Korišten je digitalni konduktometar MA 5950 s elektrodom HEK 1323, a titrirano je natrijevom lužinom,  $c(\text{NaOH}) = 1,0000 \text{ mol dm}^{-3}$ .



Post L12

Komparativni prikaz promjene ukupne koncentracije  $\text{H}_3\text{O}^+$  iona

Tijekom prvih pet dana koncentracija kiseline u svježem i pasteriziranom mlijeku je gotovo identična. U uzorku steriliziranog mlijeka primjećuje se kasniji početak stvaranja kiseline. Nakon tri dana koncentracija  $\text{H}_3\text{O}^+$  iona gotovo se izjednači u svim uzorcima.

Nakon petog dana kiselost se počinje smanjivati u svim uzorcima, što upućuje na zaključak da se u daljnjim procesima kvarenja razgrađuju i nastale organske kiseline.

Rad je izrađen u V. gimnaziji kao učenički miniprojekt za vježbu u znanstvenoj metodi.

[1] Lj. Tarnik, *Mlijeko – tehnologija, biokemija i mikrobiologija*, Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb, 1998.

[2] P. W. Atkins, M. J. Clugston, *Načela fizikalne kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1996, str. 107-108.

**ODREĐIVANJE MAGNEZIJA U KLOROFILU –  
UČENIČKI MINIPROJEKT**

**DETERMINING THE CONTENT OF MAGNESIUM IONS  
IN CHLOROPHYLL – A STUDENT MINI-PROJECT**

**Eugen Divjak, Dubravka Turčinović**

V. gimnazija, Klaićeva 1, Zagreb, Hrvatska

U reakcijama kompleksnih spojeva u srednjoj se školi obično spominje zamjena liganda oko centralnog iona. To je potaknulo ideju o pokušaju zamjene centralnog iona u kompleksnom spoju. Magnezijevi su ioni u porfirinskom prstenu klorofila zamijenjeni bakrovim(II) ionima.

Provedena je ekstrakcija klorofila iz blitve etanolom u tarioniku. Ekstrakt je profiltriran i mućkan s otopinom modre galice,  $c(\text{CuSO}_4) = 0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ . Iz vodenog sloja sumporovodikom je istaložen bakrov(II) ion, a nastali bakrov(II) sulfid odvojen filtriranjem. Filtrat je titriran otopinom EDTA,  $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,100 \text{ mol dm}^{-3}$  uz eriokrom crno T, pri  $\text{pH} = 10$  i temperaturi otopine od  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  [1]. Utvrđeno je da bakrov(II) ion istiskuje magnezijev ion iz klorofila. Maseni je udio tako određenog magnezija u lišću blitve 0,0078%. Literaturne su vrijednosti masenog udjela klorofila u biljkama od 0,50 % do 1,00 % [2], odnosno magnezija iz klorofila od 0,017 % do 0,033 %. Dakle, dio je klorofila ostao u lišću, a dio u alkoholnom ekstraktu.

Klorofil iz lišća blitve ekstrahiran je etanolom u Soxhletovom uređaju za ekstrakciju. Iz dobivenog je ekstrakta klorofil izdvojen petroleterom, a petroleterski sloj u lijevku za odjeljivanje izmućkan otopinom modre galice,  $c(\text{CuSO}_4) = 0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ . Daljnji je postupak bio isti. Rezultati su prikazani u tablici. Ovim postupkom određen maseni udio magnezija u lišću blitve iznosio je 0,0188%.

Dobiveni su rezultati u skladu s literaturnim vrijednostima. Potvrđeno je da je moguće zamijeniti centralni ion u kompleksnom spoju.

Rad je izrađen u V. gimnaziji kao učenički miniprojekt E-škole kemije za vježbu u znanstvenoj metodi.

[1] N. Šušterčić, *Anorganska kvantitativna analiza*, Školska knjiga, Zagreb, 1967, str. 129.

[2] O. P. Springer i B. Pevalek-Kozlina, *Biologija 3*, Profil, Zagreb, 2002.

## ENTROPIJA GALVANSKOG ČLANKA – UČENIČKI MINIPROJEKT

### ENTROPY OF A GALVANIC CELL – A STUDENT MINI-PROJECT

**Dragica Podgorski<sup>1</sup>, Dubravka Turčinović<sup>1</sup>, Petar Vrkljan<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>V. gimnazija, Klaićeva 1, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>XVIII. gimnazija, Mesićeva 35, Zagreb, Hrvatska

Cilj rada bio je eksperimentalno odrediti promjenu entropije za reakciju galvanskog članka [1] i usporediti dobivene rezultate s literaturnima [2].

Načinjena su tri galvanska članka kombinacijom sljedećih polučlanaka:



Metalne elektrode načinjene su od priručnog materijala. Množinske koncentracije otopina soli bile su  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ , a kao elektrolitski most poslužila je U-cijev ispunjena otopinom kalijeva sulfata u želatini.

Elektroliti su zagrijani do  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  i polako hlađeni do  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ . Razlike potencijala mjerene su digitalnim voltmetrom METRIX MX3000. Promjena entropije galvanskog članka izračunata je prema izrazu:

$$\Delta_r S = nF (\Delta E / \Delta T)_p$$

Rezultati mjerenja razlike potencijala pokazali su da u promatranom temperaturnom intervalu postoje dva područja linearne ovisnosti razlika potencijala o temperaturi (1) i (2).

Post L14

Galvanski članak	Mg–Cu	Mg–Fe	Fe–Cu
	$\Delta_r S / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$\Delta_r S / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$\Delta_r S / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
<b>Eksperimentalno (1)</b>	–3328	–2257	–403
Eksperimentalno (2)	–289	–116	–96.5
Literaturno	–38.3	–5.8	–32.2

Vrijednosti promjene entropije najbliže literaturnim određene su za galvanski članak



u kojem je i najmanja razlika standardnih redukcijskih potencijala. Rezultati su točniji pri temperaturama nižim od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (2). Odstupanjima od literaturnih vrijednosti vjerojatno je razlog hidroliza kationa, uslijed koje se talože hidroksidi i smanjuje koncentracija elektrolita.

Rad je izrađen u V. gimnaziji kao učenički miniprojekt E-škole kemije za vježbu u znanstvenoj metodi.

[1] M. Sikirica, P. Vrkljan: *Zašto dolazi do kemijske promjene*, Skripta za internu uporabu, ZOAK-PMF, Zagreb, 1995.

[2] M. Sikirica, B. Korpar Čolig, *Kemija s vježbama 2*, Školska knjiga, Zagreb, 2001, str. 154-155.

**MULTIMEDIJALNO PREDSTAVLJANJE  
LABORATORIJSKIH POKUSA IZ OPĆE  
I ANORGANSKE KEMIJE**

**MULTIMEDIA PRESENTATION OF LABORATORY  
EXPERIMENTS IN GENERAL AND INORGANIC  
CHEMISTRY**

**David Sović, Mario Roboz, Božidar S. Grabarić**

Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska

Izvedeni su neki karakteristični laboratorijski pokusi iz praktikuma opće i anorganske kemije, te pohranjeni kao video zapisi u digitalnom obliku uz popratna objašnjenja pokusa.

Video zapisi pokusa omogućuju gledanje i analiziranje potrebnih operacija u svrhu bolje pripreme učenika i studenata, te radi temeljitijeg shvaćanja samih pokusa kao i njihove teorijske pozadine. Ovakav multimedijalni sadržaj može obogatiti nastavu opće i anorganske kemije i tamo gdje nema prikladnih uvjeta za izvođenje laboratorijskih pokusa.

Cilj je prikazati mogućnosti uvođenja novih multimedijalnih sadržaja u redovne nastavne aktivnosti.

Post L15

## FENOLFTALEIN – UČENIČKI MINIPROJEKT PHENOLPHTALEIN – A STUDENT MINI-PROJECT

**Petar Vrkljan<sup>1</sup>, Nenad Judaš<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>XVIII. gimnazija, Mesićeva 35, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska

Temelj svakog učeničkog miniprojekta je pokus. Zbog toga se u svakom miniprojektu, svaka na svoj način, ogledaju i kemija i fizika i biologija.

Poznato je da će se boja fenolftaleina promijeniti promijeni li se kiselost otopine. Iz jednostavnog pokusa, poput ovog s otopinom fenolftaleina, lako je načiniti miniprojekt – valja samo postaviti prikladna pitanja.

*Koliko puta možemo naizmjenice u otopinu fenolftaleina dodavati kiselinu i lužinu, uz vidljivu promjenu boje? Može li se otopinu fenolftaleina obezbojiti bez dodavanja kiseline? Može li se otopinu obezbojiti dodavanjem vode?*

Važan dio ovakvog miniprojekta bit će analiza promjene strukture molekula fenolftaleina.

*Što je boja? Na što ukazuje promjena boje? Koja je promjena strukture povezana s promjenom boje tvari? Koje je boje fenolftalein? Na ovo pitanje učenici mogu odgovoriti analizom apsorpcijskog elektronskog spektra fenolftaleina*

U drugom dijelu miniprojekta učenici mogu rješavati problemski zadatak.

Post L16

*Četiri epruvete koje sadrže bezbojne tekućine – otopinu fenolftaleina, HCl(aq), NaOH(aq) i vodu. Zadatak je iznaći u kojoj se epruveti nalazi pojedina tekućina. Nije dozvoljena uporaba drugih reagensa niti su dozvoljeni organoleptički testovi. Dozvoljeni su jedino međusobni pokusi s dobivenim tekućinama.*

U posljednjem dijelu miniprojekta cilj može biti sinteza fenolftaleina.

*Učenici dobivaju kratke upute i vrijeme potrebno za izbor i uporabu literature. Sami pripremaju pribor i kemikalije te počinju s eksperimentalnim radom. Nakon sinteze provjeravaju djelotvornost dobivenog produkta.*

Ovo je samo jedan od mogućih scenarija učeničkih miniprojekata s fenolftaleinom.

Fenolftalein je pogodan za istraživanje jer povezuje strukturu molekula s bojom tvari (*mikro* i *makro* svojstvo tvari). Osim toga, učenjem strukture fenolftaleina postavljaju se temelji racionaliziranja struktura složenijih molekula na strukturne motive jednostavnijih (malih) molekula.

Kroz opisani miniprojekt učenici upoznaju različita područja znanosti (dinamička ravnoteža, struktura molekula, elektromagnetsko zračenje, interakcija elektromagnetskog zračenja s tvarima, boja, fiziologija oka). Interdisciplinarnost miniprojekta temelj je rasterećenja nastavnog procesa!

## OD VITRIOLA DO KISELO-BAZNIH RAVNOTEŽA ACID-BASE EQUILIBRIA – *AB VITRIOLI*

**Petar Vrkljan<sup>1</sup>, Nenad Judaš<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>XVIII. gimnazija, Mesićeva 35, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska

Do sedamdesetih godina XX. stoljeća kemija se učila na “klasičan” enciklopedijski način s naglaskom na pamćenju činjenica i nabranjanju svojstava elemenata i spojeva. Ipak, već tijekom šezdesetih započeo je preokret – forsirana je kvantna teorija i potiskivana deskriptivna kemija. Međutim, brzo su se pokazale i mane ovakvog pristupa nastavi kemije. Vrhunac možda najbolje opisuje poznata anegdota kada je prof. Davenportu student odgovorio da je AgCl svjetlozeleni plin [1]!

Deskriptivna kemija ima svoje mjesto u nastavi opće kemije, ali kao temelj općim načelima. Važan dio opće kemije može se naučiti objašnjavanjem svojstava soli – posebice kristalnih hidrata (otopine, polarne molekule, termokemija, ionski radijusi i naboji, kompleksni ioni, koordinacijski broj i nadasve Brønsted-Lowryeva teorija kiselina i baza).

Mnoge soli kristaliziraju s određenim brojem molekula vode, a njihove vodene otopine su kisele. Neke soli, pak, kristaliziraju bez vode, a njihove su otopine neutralne.

Jake lužine s hidratima daju želatinozne taloge, a s bezvodnim solima netopljive i bezvodne hidrokside. Zagrijavanjem produkata u prvom slučaju nastaju metalni oksidi, a u drugom bezvodne soli.

Ovakve eksperimentalne činjenice lako je tumačiti konceptom hidratiziranih iona, posebno kationa, i BL teorijom kiselina i baza.

Prema BL teoriji kiselina je donor, a baza akceptor hidrona [2]. Pogrešno je reći da neka kiselina može biti, umjesto da jest donor hidrona. Upravo prijelaz hidrona u konkretnoj reakciji određuje što je kiselina. Jaka kiselina (u vodenoj otopini) je ona koja je jača od oksonijeva iona, a jaka baza je ona koja je jača od hidroksidnog iona. Sve ostale kiseline (odnosno baze) u vodenim otopinama su slabe. Oksonijev ion najjača je kiselina, a hidroksidni ion najjača baza postojana u vodenoj otopini. U tekućem amonijaku to vrijedi za  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NH}_2^-$ .

Dobro je kloniti se nekih vrlo raširenih fraza. Nije dobro reći da oksidi metala s vodom daju lužine. Reakcijom oksidnih iona i molekula vode nastaju hidroksidni ioni! Kiselost otopina soli ne ovisi o tome od kakve je kiseline i baze sol nastala, nego o veličini i naboju kationa! Nastajanje netopljivih želatinoznih hidroksida, njihova svojstva, amfoternost hidroksida, termičku dehidraciju halida i sličnih soli može se objasniti veličinom i nabojem kationa te prijenosom hidrona [3].

[1] D. A. Davenport, *J. Chem. Ed.* **47** (1970) 271-276.

[2] V. Simeon, V. Tomišić, *Kem. Ind.* **46** (1997) 319-326.

[3] G. B. Kauffman, J. F. Baxter, Jr., *J. Chem. Ed.* **58** (1981) 349-353.

## KAKO PREDVIDJETI GEOMETRIJU MOLEKULE HOW TO PREDICT THE MOLECULAR GEOMETRY

**Petar Vrkljan<sup>1</sup>, Nenad Judaš<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>XVIII. gimnazija, Mesićeva 35, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska

Poimanje oblika molekula (stereokemija) izuzetno je važno u kemiji. Fizička svojstva tvari lako je tumačiti (i predviđati) ako su poznate stereokemijske karakteristike njenih temeljnih građevnih jedinica – molekula. Kemijska aktivnost molekula (primjerice biokemijska ili katalitička funkcija) temelji se, u svakom pojedinačnom slučaju, na njihovoj specifičnoj strukturi. Prostorna struktura molekule u neposrednoj je vezi s njenom elektronskom strukturom.

Današnja stremljenja (međumolekulska prepoznavanje, kontrola kristalnog rasta i polimorfije) pri sintezi novih materijala [1] upravo do maksimuma koriste poznavanje stereokemijskih karakteristika kako pojedinačnih molekula tako i njihovih rojeva (supramolekulska kemija).

Kemija je kreativna znanost! Današnji kemičari sintetiziraju molekule kakvih u prirodi nema, niti ih je prije bilo.

Na žalost, upravo taj kreativni aspekt nije dovoljno naglašen (ni iskorišten) u nastavi kemije iako bi zasigurno, svojom praktičnom i izazovnom naravi, bolje stimulirao i pobuđivao učenika.

Post L18

Gillespie je, kao posljedicu Paulijevog načela, razvio jednostavan model (VSEPR) koji može poslužiti za predviđanje strukture jednostavnih molekula, a time i strukturnih karakteristika složenijih molekula [2].

Metoda učenja predviđanja geometrije molekula koju smo razvili u nastavnoj praksi kombinacija je Lewisove simbolike [3] i VSEPR modela. Lewisove strukturne formule učenik izvodi pomoću razrađenog skupa pravila. Međutim, taj skup pravila nije zatvoren. Upravo je iznalaženje strukturnih rješenja za primjere kod kojih postoji otklon od nekog pravila (primjerice kršenje pravila okteta) vrijedan problemski zadatak.

S poznatom strukturom molekule može se dalje predviđati fizička i kemijska svojstva tvari te s razumijevanjem tumačiti strukture i svojstva složenijih molekula.

[1] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989.

[2] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **38** (1916) 762-786.

[3] R. J. Gillespie, *J. Chem. Ed.* **40** (1963) 295-301. R. J. Gillespie, *J. Chem. Ed.* **47** (1970) 18-23.



## POVIJEST U NASTAVI KEMIJE: HEMATIT I MAGNETIT

### HISTORY IN TEACHING OF CHEMISTRY: HAEMATITE AND MAGNETITE

**Nenad Raos**

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

»Žrtvujte nešto beživotnih, nebitnih činjenica za kulturne, humanističke i imaginativne aspekte kemije«, poručuje nam Bernard Jaffe, pionir povijesnog pristupa u nastavi kemije [1]. Taj »kulturni, humanistički« aspekt kemije susrećemo danas više-manje u svakom udžbeniku, no na povijesni je način moguće prikazati praktički sve srednjoškolsko gradivo [2, 3]. Ipak, mnogo ovisi o nastavniku koji se povijesnim pristupom mora htjeti i znati služiti – jer se za taj pristup hoće znanja koja često nedostaju usko specijaliziranom stručnjaku.

Da bih prikazao moć povijesnog pristupa izabrao sam jednu naoko neinspirativnu temu – hematit i magnetit. Ta se dva oksida željeza spominju u nastavi obično samo kao primjer dvaju oksidacijskih stanja željeza, te kao najčešće rude. No već malo traženje po svakom dostupnoj literaturi otkriva zanimljive činjenice:

- A. Hematit su kao pigment (»crveni oker«) rabili još ljudi mlađeg paleolitika za izradu spiljskih crteža [4].
- B. Egipćani su crveni pigment (»umjetni crveni oker«) dobivali žarenjem limonita (»žuti oker«) [4].
- C. Crveno-crna grčka keramika dobivala se iz gline u tri koraka: 1. žarenje u oksidativnom plamenu (crvena keramika, nastajanje hematita), 2. žarenje u reduktivnom plamenu pri čemu je keramika pocrnila (nastajanje magnetita), 3. žarenje u oksidativnom plamenu. Pri tome je posuda pocrvenila, osim dijelova koji su prije pečenja bili premazani pepelom (kalijevim karbonatom) [4].
- D. Magnetit je prvi magnetski materijal. Legenda ga veže s pastirom Magnesom [5].
- E. Tales iz Mileta je smatrao kako je magnetit živ jer privlači željezo (hilozoizam) [6].
- F. Od magnetita se izrađuju magnetofonske vrpce. Prvi su magnetofoni imali zapis na čeličnoj žici. Magnetofoni sa žicom još se uvijek koriste – za «crne kutije» u avionima.

Ovaj nam primjer pokazuje kako se naoko nezanimljiva tema može povezati s poviješću umjetnosti (A–C), fizike (D) i filozofije (E) te s poviješću tehnike i tehničkom kulturom uopće (F).

[1] B. Jaffe, *J. Chem. Educ.* **32** (1955) 183-185.

[2] N. Raos, *Zlatni san*, Konzor, Zagreb, 1999.

[3] N. Raos, *Deset kemijskih pokusa koji su promijenili svijet*, Konzor/Tehnički muzej, Zagreb, 2000.

[4] D. Grdenić, *Povijest kemije*, Školska knjiga/Novi liber, Zagreb, 2001.

[5] I. Supek, *Povijest fizike*, Školska knjiga, Zagreb, 1980.

[6] H. Diels, *Predsokratovci. Fragmenti*. Naprijed, Zagreb, 1983.

## OD TITRIRANJA BEZ BIRETE DO STRUKTURE KOMPLEKSNOG SPOJA

### STRUCTURE OF A COMPLEX COMPOUND AND TITRATION WITHOUT THE BURETTE

Nenad Judaš<sup>1</sup>, Petar Vrkljan<sup>2</sup>, Ivana Šelko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zvonimirova 8, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>XVIII. gimnazija, Mesićeva 10, Zagreb, Hrvatska

<sup>3</sup>Kemijski odsjek, Prirodoslovnomatematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Strossmayerov trg 14, Zagreb, Hrvatska

Tražeci način kojim bi se titraciju moglo izvesti i bez birete nađena je i metoda da se dođe do strukture kompleksnog spoja. Kombinacijom je načinjen miniprojekt u području nastave o aminokiselinama.

Postupni dodatak lužine u sulfatno kiselu vodenu otopinu modre galice i nepoznate tvari **X** u početku uzrokuje promjenu boje otopine, a potom i nastanak modrog taloga. Pretpostavlja se da tijekom opisane promjene dolazi do reakcije bakrovih(II) iona i molekula tvari **X**.

Na temelju ovih činjenica načinjen je učenički miniprojekt koji provjerava postavljenu hipotezu. Sljedeći pokusi čine srž tog miniprojekta:

- 1) Priprava sulfatno kisele vodene otopine modre galice, otopina **A**, i priprava sulfatno kisele vodene otopine modre galice i tvari **X**, otopina **B**. pH vrijednost obiju otopina je jednaka (pH = 2).
- 2) Priprava natrijeve lužine poznate množinske koncentracije, 1,00 mol L<sup>-1</sup>.
- 3) Određivanje prosječnog volumena jedne kapi kapalice.
- 4) Dodavanje natrijeve lužine u serijama od po deset kapi u otopinu **A**. Nakon dodatka svake serije kapi natrijeve lužine pH vrijednost otopine **A** određena je univerzalnim indikatorskim papirom.
- 5) Dodavanje natrijeve lužine u serijama od po deset kapi u otopinu **B**. Nakon dodatka svake serije kapi natrijeve lužine pH vrijednost otopine **B** određena je univerzalnim indikatorskim papirom.

Podaci dobiveni tijekom pokusa 4) i 5) zapisani su tablično, a potom i grafički prikazani kao ovisnost pH vrijednosti otopine o broju dodanih kapi lužine.

Na temelju dobivenih podataka, popratnih pitanja i dobivenih materijala učenici otkrivaju svojstva tvari **X** te spoja tvari **X** i bakrovih(II) iona, molekulsku formulu dobivenog spoja i njegovu vrstu.

Vrijeme trajanja ovog miniprojekta je do 90 minuta, a odabirom prikladnih pitanja i informacija može ga se uporabiti na različitim nivoima učenja kemije.

Ovaj miniprojekt primjenjen je u radu s učenicima četvrtog razreda zagrebačke XVIII. gimnazije uz provjeru znanja. Većina učenika uspješno je i s velikim zadovoljstvom sudjelovala u radu.

»KEMIJSKA ANALIZA« EMPIRIJSKA FORMULA  
KOMPLEKSNOG SPOJA  
»CHEMICAL ANALYSIS« EMIPRICAL FORMULA  
OF A COMPLEX COMPOUND

Dragica Podgorski<sup>1</sup>, Dubravka Turčinović<sup>1</sup>, Nenad Judaš<sup>2</sup>

<sup>1</sup>V. gimnazija, Klaićeva 1, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zvonimirova 8, Zagreb, Hrvatska

Dodatak lužine u sulfatno kiselu vodenu otopinu modre galice i alanina uzrokuje pojavu modrog taloga. Pretpostavljeno je da tijekom opisane promjene nastaje spoj bakra(II) s L-alaninom. Radi provjere načinjana je kemijska analiza dobivenog produkta.

Dobiveni talog filtriran je i osušen pri sobnoj temperaturi. Uzet je uzorak taloga poznate mase i sušen u sušioniku pri 130 °C tijekom nekoliko sati. Kako tijekom zagrijavanja uzorak taloga nije gubio masu zaključeno je da spoj ne sadrži kristalizacijsko otapalo. Postojanost uzorka pri višim temperaturama (i prisutnost mogućeg kristalizacijskog otapala) provjerena je dodatno i dinamičkim termogravimetrijskim pokusom. Uzorak svježeg taloga zagrijavan je u termovagi Mettler M3 u korundnom lončiću u struji dušika. Dobiveni termogram ne pokazuje promjenu mase uzorka sve do približno 200 °C kad počinje piro-litički raspad dobivenog spoja.

Alikvot taloga otopljen je u sumpornoj kiselini,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,00 \text{ mol L}^{-1}$ . Iz dobivene otopine bakrov(II) ion istaložen je uvođenjem sumporovodika. Talog bakrova(II) sulfida filtriran je, osušen u eksikatoru i vagnut. Na temelju mase dobivenog bakrovog(II) sulfida izračunat je maseni udio bakra u talogu. Pretpostavljeno je da ostatak mase u talogu pripada alaninu. Na temelju rezultata analize dobivena je empirijska formula produkta –  $\text{Cu}(\text{Ala})_2$  [ $w(\text{Cu}/\text{Cu}_x\text{Ala}_y) = 26,13 \%$  i  $w(\text{Ala}/\text{Cu}_x\text{Ala}_y) = 73,87 \%$ ].

Pregledom literature utvrđena je identičnost empirijske i molekulske formule pripremljenog spoja [1, 2].

Molekule L-alanina i bakrovi(II) ioni tvore kompleksne jedinice. Bakrovi(II) ioni po- vezani su s molekulama L-alaninom polarnim kovalentnim vezama. Ove veze ostvaruju se tako da molekule L-alaninom dijele s bakrovim(II) ionom jedan elektronski par atoma dušika i jedan elektronski par atoma kisika.

[1] F. H. Allen, *Acta Cryst.* **B58** (2002) 380-388.

[2] A. Dijkstra, *Acta Crystallogr.* **20** (1966) 588-590.

»KEMIJSKA PROMJENA« – MOGUĆNOSTI  
UČENIČKOG MINIPROJEKTA  
»CHEMICAL CHANGE« – POTENTIAL  
OF A MINIPROJECT

Nenad Judaš

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Zvonimirova 8, Zagreb, Hrvatska

Glavni cilj učeničkog miniprojekta je vježba u znanstvenoj metodi [1]. Uporaba miniprojekata u redovnoj nastavi posebno je razvijena tijekom proteklih godina [2, 3, 4]. Ova radionica zamišljena je kao simulacija uporabe učeničkog miniprojekta u nastavi kemije. Uporabljeni miniprojekt u sebi uključuje i jedan od mogućih modela učeničkog samoocjeњivanja. U radionici će biti načinjena i analiza mogućnosti koje predloženi miniprojekt pruža nastavi kemije u različitim trenucima učenja (OŠ, SŠ, fakultet).

Iako vrijeme trajanja učeničkog miniprojekta koji će biti uporabljen u redovnoj nastavi može varirati, preporučljivo je trajanje od 90 minuta. Ovo je vrijeme dovoljno za izvođenje prilagođenih kvalitativnih i kvantitativnih pokusa, za obradu rezultata mjerenja i donošenje zaključaka.

Svaki nastavnik može kreirati vlastiti miniprojekt na temelju svojeg iskustva i ideja. Naravno, većina miniprojekata bit će osmišljena na temelju već objavljenih i dobro poznatih činjenica, no, bit je u tome da su one učenicima nepoznate. Učeničke miniprojekte moguće je razviti na temelju vrlo jednostavnih pokusa.

Post L22

Pojmovi – kemijska promjena i kemijska ravnoteža – važni su za razumijevanje kemije. Iako se ove pojmove razrađuje na različitim nivoima (makroskopski, mikroskopski i simbolički) učenici ih često ne razumiju. Uzroci takvom stanju različiti su i mnogobrojni, a radionica će ukazati na neke od njih.

Jednostavna reakcija vodenih otopina kalijevog dikromata i srebrova nitrata ukazat će na često zanemarene posljedice kemijskih promjena te ponuditi rješenja kako ih iskoristiti u nastavnom procesu.

Radionica povezuje probleme iz organske, anorganske, analitičke, fizičke i strukturne kemije.

- [1] Ariel H. Guerrero, *Research Miniprojects for Chemistry Teaching*, Conference Proceedings, VI International Conference on Chemical Education, Baltimore, Md, USA, 1981, pp. 201.
- [2] I. Ljubić, P. Vrkljan, Z. Weihnacht, *Istraživački miniprojekt u nastavi kemije*, XIV. Skup hrvatskih kemičara, Book of Abstracts, Zagreb, RH, 1995, str. 414.
- [3] P. Vrkljan, N. Judaš, *Research Miniproject in the Classroom*, XVIII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, 2003.
- [4] P. Vrkljan, N. Judaš, H. Peter, *Research Miniproject and Evaluation of Knowledge and Abilities*, XVIII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, 2003.

**»BIOLOŠKI VAŽNI SPOJEVI« – BLOK-SAT  
PONAVLJANJA NASTAVNIH SADRŽAJA KROZ  
PRAKTIČNE RADOVE**

**»IMPORTANT BIOLOGICAL COMPOUNDS«  
A DOUBLE CLASS PERIOD OF REPETITION  
OF THE PART OF CURRICULUM  
THROUGH LAB WORK**

**Karmen Holenda**

VI. osnovna škola Varaždin, Dimitrija Demetra 13, Varaždin, Hrvatska

Organizacija nastave kemije u blok-satu odgovara suvremenoj koncepciji nastave kemije [1] koja je zanimljiva i uzbudljiva, a ujedno omogućava svakom učeniku aktivno sudjelovanje u nastavnom procesu. Eksperimenti koje izvode učenici ključni su dio takve nastave. Tijekom rada učenici uočavaju promjene, međusobno diskutiraju, surađuju i uzajamno si pomažu. U ovakvom nastavnom satu učitelj je voditelj i koordinator nastavnog procesa, a ujedno ima više mogućnosti procijeniti zalaganje, sposobnosti i znanje svakog učenika.

U radionici će se prikazati nastavni blok-sat ponavljanja nastavnih sadržaja u kojem učenici provjeravaju stečeno znanje o biološkim važnim spojevima (ugljikohidrati i bjelančevine). Učenici su podijeljeni u radne grupe od šest članova. Svaka radna grupa ima pribor i materijal za izvođenje pokusa. Pokusi se izvode uz vodstvo učitelja i uz upute na radnom listu. Na kraju slijedi vrednovanje rada učenika.

Ovaj se oblik rada može koristiti kod svih nastavnih tema, a također se može uskladiti s nastavnim satom koji traje četrdeset i pet minuta.

[1] M. Sikirica, *Metodika nastave kemije – priručnik za nastavnike kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2002, str. 23-55.

Post L23

**PRIMJENA INFORMATIKE U OBRAZOVANJU  
EKOLOŠKIH TEHNIČARA**  
**APPLICATION OF COMPUTER SCIENCE  
IN EDUCATION OF TECHNICIANS IN ECOLOGY**

**Siniša Živković, Mara Husain, Sonja Rupčić-Petelinc**

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

U okviru nastavnih predmeta “Stručna praksa” te “Računalne metode u zaštiti okoliša” učenici na terenu prikupljaju uzorke voda koje analiziraju u školskim laboratorijima.

Dobiveni podaci obrađuju se na računalu programima MS Access, MS Excell i Arc View.

Dobiveni rezultati dosadašnjih analiza prikazani su u tablicama i pripadajućim im dija-gramima te raznim izvješćima koji se mogu kombinirati sa ostalim računalnim aplikacijama i tako dati višu razinu informacije.

Post L24

## KAZALO AUTORÂ / AUTHOR INDEX

### A

Adžamić, Z. 323  
Ahmetović, E. 324, 327  
Akrap, M. 305  
Alajbeg, A. 267  
Albrecht-Gary, A. M. 15  
Alebić-Juretić, A. 417  
Alihodžić, S. 71, 72, 151  
Allegretti Živčić, V. 258  
Andrassy, M. 378  
Andričić, B. 351  
Anđelić, I. 223  
Antol, I. 219  
Antolović, R. 152  
Antonić Jelić, T. 47  
Aquino, A. 219  
Arbneshi, T. 279, 413, 416  
Ašperger, S. 172  
Ataide, S. 6

### B

Babić, D. 49  
Babić, R. 296  
Babić, S. 277  
Babić-Ivančić, V. 190, 194  
Bai, L. 262  
Bajić, M. 149  
Balzarini, J. 146, 147  
Banjanin, B. 87, 220  
Baranović, G. 101, 165, 189  
Barešić, J. 193, 420

Barić, D. 221  
Barišić, A. 285  
Barišić, L. 78, 113, 114  
Bartolinčić, A. 80, 117, 124, 125, 232, 263, 264  
Bartoš, K. 262  
Basarić, N. 25  
Batičić, L. 269  
Bauer, J. 183, 444, 445, 446  
Bauman, D. 313  
Bedek, J. 395  
Belamarić, I. 266  
Benedetti, F. 13  
Berdik-Fajdetić, A. 157  
Bermanec, V. 57  
Bertoša, B. 217  
Bešlić, I. 418  
Białas, A. 298  
Bilandžija, H. 395  
Bilić, M. 309  
Biliškov, N. 165, 440  
Biljan, I. 131  
Biljan, T. 44, 133, 166, 258, 384  
Blagović, B. 84, 88  
Blagus, A. 64  
Blagus, S. 239, 240  
Blanuša, M. 241, 242  
Blažeković, S. 267  
Blažević, I. 144  
Bogdan, S. 337  
Bogdanić, G. 206, 356, 358

Bogunović, M. 421

Bolanča, T. 231

Bolf, N. 339

Bonifačić, M. 207

Borovečki, D. 422

Bosnar, S. 380

Bošnjak, B. 159

Božić, D. 297

Bralić, M. 271, 272

Branica, G. 202

Branica, M. 419

Bratoš, I. 106, 230

Brečević, Lj. 190, 194

Breški, Đ. 242

Brgles, M. 90

Brinić, S. 271, 272

Brničević, N. 43, 45

Brodnjak-Vončina, D. 275

Bronić, J. 381, 384

Bruce, D. W. 98

Bruno, I. 389, 390

Bucić, A. 309

Bučar, D.-K. 59, 60, 61

Bučević-Popović, V. 83

Bujan, M. 204

Bukvić Krajačić, M. 158

Burger, N. 196

Butković, K. 142

Butković, V. 192

Butorac, V. 179, 180, 182

Buzuk, M. 271, 272

## C

Caktaš, F. 271, 272

Car, Ž. 127

Cenčić Kodba, Z. 413

Cepanec, I. 80, 117, 118, 119, 120, 121,  
122, 123, 124, 125, 232

Cerić, H. 62, 156

Cerjan-Stefanović, Š. 231, 247, 399,  
402, 407

Cetina-Čižmek, B. 172

Ciganović, M. 241

Cinčić, D. 55, 56, 57

Cindrić, Marina 37, 50, 51

Cindrić, Mario 158, 229, 259

Contini, S. 71

Cvitaš, T. 14

## Č

Čadež, S. 266

Čakić, M. 78, 115

Čalić, R. 406, 420

Čalić, V. 409, 412, 413

Čempuh Klunkay, A. 159

Čepo, T. 229

Černčić, S. 375

Čičak, H. 126

Čičovački, J. 447

Čikoš, A. 158

Čop, A. 174, 175

Čorić, I. 130

Čurlin, M. 293, 294

## Ć

Ćaleta, I. 139

Ćosić, L. 315

Ćosić, M. 403

Ćurić, M. 49

Ćurković, L. 415

## D

Dabić, P. 366

Daci, N. 416

Danilovski, A. 62

Darcy, R. 107



- Dautović, J. 236  
Day, D. E. 35, 36, 46  
De Clercq, E. 41, 146, 147  
De Luca, P. 388, 389, 390, 423  
Dejanović, I. 322, 323  
Denegri, B. 203  
Devčić, M. 155  
Divjak, E. 449  
Dolar, D. 205  
Draganić, P. 88  
Dragojević, S. 262  
Dragović-Uzelac, V. 253  
Drevenkar, V. 418  
Drmač, M. 333  
Dropučić, M. 115  
Drušković, V. 80, 117, 119, 232, 263, 264  
Dubrović, I. 197  
Duić, Lj. 354, 355  
Dukši, M. 126  
Dumbović, A. 158  
Dumić, M. 62  
Dužić, K. 268
- DŽ**
- Džapo, I. 69  
Džodan, N. 362
- Đ**
- Đaković, S. 116, 253  
Đerek, M. 71, 72  
Đilović, I. 137
- E**
- Eckert-Maksić, M. 91, 92, 93, 94, 213, 219  
Elhabiri, M. 15  
Elia, E. M. 423  
Eraković, V. 88  
Erceg Kuzmić, A. 206, 356, 358  
Erceg, M. 346  
Ernst, R. R. 3
- F**
- Fabek, R. 289  
Faber, K. 4  
Fabulić-Ruszkowski, M. 299  
Fajdetić, A. 72, 151  
Farkaš, A. 399, 400, 402  
Fazlić, A. 327  
Filice, M. 423  
Filić, D. 62  
Filipan, M. 118, 119, 120, 122  
Filipan, T. 402  
Filipović, A. 159  
Filipović, I. 146  
Filipović-Vinceković, N. 186, 191  
Findrik, Z. 333  
Fistrić, I. 230, 262  
Flegar, I. 143  
Fleš, D. 356  
Foretić, B. 196  
Forzatti, P. 5  
Frausin, F. 41  
Frkanec, L. 107, 178, 181, 184  
Frkanec, R. 90  
Frleta, A. 411  
Furač, L. 415
- G**
- Gabelica, V. 230, 260  
Gajdoš Kljusurić, J. 253  
Gajović, A. 371  
Galić, N. 259  
Gašo-Sokač, D. 85, 86  
Gavrić, J. 415

- Gazić, I. 76, 237  
 Gazivoda, T. 147, 148  
 Gembarovski, D. 260, 262  
 Glasnović, A. 306  
 Glasovac, Z. 91, 93, 193  
 Gliha, Z. 422  
 Glück, S. M. 4  
 Glušac, T. 174  
 Gojmerac Ivšić, A. 257  
 Golub, R. 127  
 Gomzi, Z. 286, 290, 297, 299  
 Gotić, M. 383  
 Govorčin Bajsić, E. 370  
 Grabarić, B. S. 200, 250, 251, 252, 451  
 Grabarić, Z. 254  
 Grabeklis, A. 243  
 Graovac, A. 223  
 Grebenar, I. 310  
 Grosse-Eschedor, Y. 276  
 Grozdanić, V. 379  
 Gršković, P. 314  
 Grubač, Z. 199  
 Gruić-Sovulj, I. 75  
 Gvozdić, V. 182
- H**
- Habuda-Stanić, M. 405, 410  
 Habuš, I. 112  
 Hadolin, M. 313  
 Halasz, I. 59, 61, 132, 133  
 Hameršak, Z. 97, 98, 110  
 Hasani, A. 416  
 Hasenay, D. 201  
 Hasimja, H. 279  
 Hausmann, C. 6  
 Hergold-Brundić, A. 148  
 Hodak Kobasić, V. 408, 409  
 Hodžić, E. 407
- Hoecker, H. 345  
 Hojnik, M. 313  
 Holenda, K. 432, 459  
 Holjevac Grgurić, T. 373  
 Horak, A. 325  
 Horvat, G. 178  
 Horvat, J. 286  
 Horvat, M. 63  
 Horvat, P. 116  
 Horvat, Š. 73, 104, 106  
 Horvatinčić, N. 193, 420  
 Horvat-Kurbegović, Š. 387, 433  
 Hotić, S. 424  
 Hrabak-Tumpa, G. 422  
 Hranjec, M. 140  
 Hraste, K. 312  
 Hrnjak-Murgić, Z. 359, 360, 362  
 Hrust, V. 174  
 Hrvačić, B. 70, 79, 152, 154, 159  
 Husain, M. 460  
 Hutinec, A. 71, 72
- I**
- Ibba, M. 6  
 Ivanda, M. 383  
 Ivanković, H. 364  
 Iveković, D. 200, 249, 250, 251  
 Ivezic, Z. 156, 260  
 Ivezic-Pasini, L. 136  
 Ivičić, N. 243  
 Ivšić, T. 130
- J**
- Jakas, A. 73, 104  
 Jakobek, L. 201, 273  
 Jakšić, M. 369  
 Janeković, A. 244  
 Janović, Z. 285

- Jarak, I. 141  
Jasprica, I. 255  
Jelčić, Ž. 373  
Jelenčić, J. 359, 360, 362  
Jerić, I. 106  
Jerković, I. 144  
Jivkov Elenkov, I. 159  
Jović, F. 296, 347  
Jozić, D. 361  
Judaš, N. 58, 59, 452, 453, 454, 456, 457, 458  
Jukić, A. 285  
Juranić, Lj. 265  
Jurašin, D. 186  
Jurčić, K. 166  
Jurić, S. 203  
Jurkin, T. 367, 368  
Jusufović, S. 416
- K**
- Kaitner, B. 56, 57, 64  
Kajfež Novak, T. 51, 188  
Kalajdžić, B. 405, 410  
Kalcher, K. 276, 278  
Kallay, N. 167, 174, 175  
Kamenar, B. 50  
Kapović, M. 269  
Karminski-Zamola, G. 138, 139, 140, 141  
Kaštelan-Macan, M. 277  
Katović, A. 286  
Kaučić, V. 379  
Kazazić, S. 260  
Kereković, I. 249  
Kidemet, D. 130, 152  
Kirin, S. I. 78, 92  
Klarić, I. 346, 351, 352, 405  
Klasinc, L. 192  
Klee, D. 345  
Klepac, D. 197  
Knez, Ž. 311, 313, 375  
Kniewald, G. 236  
Kobe, S. 386  
Kobrehel, G. 151, 157  
Kojić-Prodić, B. 95  
Kolar, M. 274, 276  
Kolundžić, F. 130  
Komac, M. 70, 79  
Kontrec, D. 76, 100  
Kontrec, J. 190, 194, 384  
Kopjar, N. 243  
Koprivanac, N. 414  
Korajlija, H. 293, 294  
Koretić, Š. 80  
Kos, K. 118  
Kosanović, C. 42, 371  
Kosar, V. 290  
Košček, M. 54  
Koštrun, S. 244  
Košutić Hulita, N. 62, 158, 159  
Košutić, K. 205  
Kotnik, P. 311  
Kovač, B. 187  
Kovač, S. 85, 86  
Kovač, T. 408  
Kovač, V. 112  
Kovaček, D. 220  
Kovačević, B. 26, 221  
Kovačević, D. 176, 177  
Kovačević, V. 372  
Kovačević-Ganić, K. 235  
Kovačić, F. 176  
Kovačić, G. 322  
Kovačić, T. 346, 351, 352  
Kraatz, H-B. 113  
Krajcar Bronić, I. 420  
Kralj, D. 190, 194, 195

Kralj, M. 140, 141, 146, 147, 148  
 Kraljević, S. 146, 147  
 Kraljić-Roković, M. 355  
 Kratožil, Lj. 360, 362  
 Krištafor, V. 145  
 Krmelić, A. 231  
 Krolo, P. 366  
 Kronja, O. 203  
 Krpan Lisica, D. 361  
 Krpan, K. 256  
 Krstulović, R. 366  
 Kruhak, I. 253  
 Kujundžić, N. 155  
 Kukovec, B. M. 53  
 Kuleš, M. 405, 410  
 Kurajica, S. 365  
 Kurtanjek, Ž. 253, 291, 293, 294  
 Kuzmanić, N. 305  
 Kwokal, Ž. 419

**L**

Labor, M. 321  
 Landek, G. 100, 237  
 Lapić, J. 116  
 Lazarevski, G. 72, 151, 157, 158  
 Lazarus, M. 242  
 Le Cunff, J. 286  
 Leaković, S. 231, 407  
 Lerman, L. 159  
 Lesac, A. 98  
 Leskovic, M. 370, 372  
 Lešnik, M. 274  
 Levaj, B. 253  
 Levengood, J. 6  
 Ličina, V. 35  
 Ling, J. 6  
 Lischka, H. 219  
 Lisica, A. 366

Litvić, M. 80, 117, 118, 119, 120, 122,  
 123, 124, 125, 263  
 Lobnik, A. 274  
 Lončarić Božić, A. 414  
 Lovrić, I. 147, 148  
 Lovrić, M. 80, 121  
 Lučić Blagojević, S. 372  
 Luić, M. 188  
 Lukić, K. 133  
 Ljubić, G. 80

**M**

Macan, J. 364  
 Macario, A. 286  
 Madunić-Čačić, D. 254  
 Madžar, T. 369  
 Mahmoud, K. 113  
 Majed, T. M. 80  
 Majić, Ž. 54  
 Makarević, J. 178  
 Makaruha Stegić, O. 70, 79  
 Makić, H. 220  
 Maksić, Z. B. 102, 221  
 Makuc, D. 146, 148  
 Maleković, J. 439  
 Malnar, I. 159  
 Malojčić, G. 109  
 Maljevac, D. 256  
 Mandal, S. 87  
 Marcelić, E. 262  
 Maretić, D. 337  
 Margetić, D. 92, 213  
 Marijanović, N. 152  
 Marin, G. B. 7  
 Marinić, M. 109  
 Marinić, Ž. 142, 143  
 Marjanović, M. 141  
 Marković, B. 401

- Marković, S. 70, 79, 152, 159  
Markuš, M. 401  
Martinac, V. 321  
Martinez, S. 150, 235  
Martinović, A. 247  
Marušić-Ištuk, Z. 72  
Mastelić, J. 144  
Mastelić, Z. 310  
Matasović, B. 207  
Matečić Mušanić, S. 245, 246  
Matešić-Puač, R. 252  
Matijašević, Lj. 289, 322, 323  
Matijašić, G. 312, 364, 415  
Matika, D. 239  
Matković, M. 96  
Matković-Čalogović, D. 43, 50, 52, 135, 136, 137, 257  
Matošić, M. 293, 294  
Matoušek, J. 17  
Matusinović, T. 376  
Matusinović, Z. 377  
Mayer, S. F. 4  
Mayr, H. 203  
McGuinness, P. 386  
Medić-Šarić, M. 255  
Medvidović, M. 168, 201  
Meić, Z. 166, 184, 258, 259  
Merčep, M. 69, 70, 79, 152, 153, 154, 159  
Merkaš, S. 111  
Merzel, V. 360  
Mesić, M. 69, 70, 79, 152, 153, 154, 159  
Meštrović, E. 60, 61, 63, 132  
Metelko, B. 158  
Metikoš-Huković, M. 150, 199, 296, 347  
Metzler-Nolte, N. 18, 78, 113, 114  
Mihalić, Z. 126, 138  
Mijatović, I. 293, 294, 407  
Mikac, N. 236  
Miklešević, A. 257  
Miko, S. 404  
Milardović, S. 248, 249, 250  
Miletić, S. 315  
Milić, D. 50  
Milin, Č. 88  
Milovac, S. 134  
Miljanić, S. 184  
Mintas, M. 145, 146, 147, 148  
Miošić, N. 413  
Miroslavljević, K. 90, 185  
Misita, A. 84  
Mitrović-Kessler, E. 305  
Mlinac-Mišak, M. 353, 373  
Mlinarić-Majerski, K. 95, 96  
Mocak, J. 275  
Modrić, M. 69, 153  
Moeller, M. 345  
Moguš-Milanković, A. 35, 36, 46  
Molčanov, K. 49, 95, 112  
Momčilović, B. 243  
Momčilović, M. 106  
Mornar, A. 255  
Moslavac Forjan, D. 99  
Mrak, Ž. 244  
Mrvoš-Sermek, D. 148  
Müller, T. 221  
Murković Steinberg, I. 248  
Musić, S. 44, 48, 382, 383  
Mutak, S. 71, 72, 151, 157  
Mužic, A. 381, 384  
Mužic, M. 299
- N**
- Najbar, M. 298  
Nastro, A. 423  
Nastro, V. 389, 390  
Nemet, I. 103

Noethig-Laslo, V. 90, 185  
 Norby, P. 42  
 Novak, I. 187, 406  
 Novak, P. 50, 51, 171, 230  
 Novak, Z. 375  
 Novosel-Radović, V. 268  
 Nujić, K. 152

**NJ**

Njegić Džakula, B. 195

**O**

Obelić, B. 420  
 Obhodaš, J. 239, 421  
 Odžak, R. 77  
 Olujić, Ž. 19  
 Orct, T. 241  
 Oreščanin, V. 400  
 Orhanović, S. 83  
 Oršulić, M. 128  
 Otmačić, H. 27, 363  
 Ozimec Landek, I. 69, 154, 155

**P**

Paio, A. 71  
 Pantović, R. 88  
 Papić, S. 414  
 Patik-Mikšaj, T. 80  
 Pavela-Vrančić, M. 83  
 Pavelić, K. 140, 141, 146, 147, 148  
 Pavlišak, L. 173  
 Pavlović, D. 151  
 Pavlović, G. 52, 53, 138  
 Peić, A. 259  
 Perić, B. 43, 45  
 Perić, J. 295, 411  
 Perona, J. J. 75  
 Pešić, D. 69, 153, 154

Peter Jelenčić, H. 441, 442, 443  
 Peternel, I. 414  
 Petranović, M. 438  
 Petric, N. 321  
 Petrović Peroković, V. 130  
 Petrović, V. 127  
 Petrović, Ž. 150, 347  
 Pezelj, E. 378  
 Piantanida, I. 109, 140, 141  
 Picek, I. 196  
 Picek, M. 285  
 Picer, M. 408, 409, 412, 413  
 Picer, N. 408, 412, 413  
 Piljac, J. 235  
 Pintar, C. 274  
 Pisarović, A. 399, 402  
 Pišonić, D. 147  
 Pitarević, L. 395  
 Planinić, M. 309  
 Planinić, P. 43, 45  
 Plavec, J. 49, 146, 148  
 Podgorski, D. 450, 457  
 Podmiljšak, B. 386  
 Podolski, Š. 265  
 Pogorelić, I. 80, 119, 120, 122, 123  
 Poljak, T. 112  
 Poljak, V. 70, 79  
 Popović, S. 382, 383  
 Popović, Zora 52, 53, 54  
 Popović, Zorica 438, 439  
 Portada, T. 110  
 Požar, J. 181  
 Praetorius-Ibba, M. 6  
 Prekupec, S. 146  
 Preočanin, T. 167, 174, 181  
 Prigorec, H. 289  
 Primožič, I. 128, 129  
 Pritzkow, H. 78

Prlić Kardum, J. 306  
Prugovečki, B. 135, 136  
Ptiček, A. 359, 362  
Pucić, I. 367, 368, 369  
Pujić, Z. 278  
Pustak, A. 357

**R**

Racané, L. 138  
Radić, A. 326  
Radić, D. 437  
Radić, Nj. 247  
Radić, V. 261  
Radović, N. 268  
Raić-Malić, S. 145, 146, 147, 148  
Rajić Linarić, M. 245, 246, 385, 386  
Ramek, M. 89  
Raos, N. 218, 455  
Rapić, V. 20, 78, 112, 113, 114, 115, 116  
Regelja, M. 231  
Rek, V. 353, 370, 373  
Ristić, M. 48, 382  
Roboz, M. 251, 451  
Rogošić, M. 377, 403  
Roje, M. 110  
Roje, V. 236  
Roksa, I. 338  
Romano, J. 285  
Romić, Ž. 410  
Rončević, S. 166, 395  
Roščić, M. 73  
Roy, H. 6  
Rožić, M. 399, 400  
Rožmarić Mačefat, M. 400  
Rubčić, M. 37  
Rugova, A. 413  
Rugova, M. 279  
Rumenjak, V. 249

Runje, M. 370  
Rupčić Petelinc, S. 434, 460  
Rupčić, J. 84  
Rupčić, R. 69, 153  
Rušić, D. 292, 431

**S**

Sabolović, J. 202, 244  
Safundžić, M. 173, 270  
Sak-Bosnar, M. 252, 254  
Sander, A. 306  
Sekovanić, L. 384  
Selmani, S. 70, 79  
Serdt, K. 274, 275  
Sertić-Bionda, K. 299, 323, 374  
Sikirica, M. 445, 446  
Simeon, V. 178, 179, 180, 182  
Simeon-Rudolf, V. 74  
Simonić, A. 88  
Sinčić-Modrić, G. 269  
Sipos, L. 205, 406, 415  
Sironić, A. 401  
Skalny, A. 243  
Smolić, T. 258  
Smólska, A. K. 177  
Smrečki-Lolić, N. 54  
Sokol, V. 198  
Soldin, Ž. 52  
Solladić, N. 111  
Sović, D. 451  
Stanić, B. 154  
Starčević, K. 140  
Stić, Z. 434, 438  
Stilinović, V. 61  
Stipanelov Vrandečić, N. 352  
Stipčević, T. 235  
Stipišić, R. 437  
Stolić, I. 149

Streiter, A. 203  
 Stubičar, M. 371  
 Stupnišek-Lisac, E. 363  
 Subotić, B. 42, 47, 380, 381, 384  
 Sućeska, M. 245, 246, 385  
 Sudac, D. 239, 240  
 Suljkanović, M. 324, 327  
 Svilović, S. 292, 431

Š

Šafar, F. 268  
 Šahnić, D. 54  
 Šangulin, J. 409  
 Šantić, A. 35, 36, 46  
 Šapčanin, A. 278  
 Šatović, D. 387  
 Šega, K. 418  
 Šegudović, N. 267  
 Šelko, I. 456  
 Šepac, D. 97  
 Šepelj, M. 98  
 Šeruga, M. 168, 201, 273  
 Šestan, M. 43  
 Šijan, G. 70, 79  
 Šiljković, Z. 62  
 Šimunić, V. 85, 86  
 Šimunić-Mežnarić, V. 134  
 Šindler-Kulyk, M. 142, 143, 144  
 Šipušić, J. 376, 377, 415  
 Škerget, M. 313  
 Škorić, I. 143  
 Škrinjar, M. 311  
 Škrilin, A. 229  
 Šmit, I. 357  
 Šmit, Z. 406  
 Šojat, V. 422  
 Šoufek, M. 57

Šparica Miko, M. 404  
 Šporec, A. 80, 117, 119, 232, 263, 264  
 Štanfel, D. 270  
 Štefanić, G. 44  
 Štefanić, Z. 95  
 Štimac, V. 72, 151  
 Štrukil, V. 91  
 Šurina, R. 378  
 Švegl, F. 276

T

Tahirović, I. 278  
 Tarnik, T. 409  
 Telen, S. 267  
 Tepeš, P. 171, 230  
 Tišma, S. 399, 402  
 Tkalčec, E. 364, 365  
 Tomas, S. 309  
 Tomaš, R. 198  
 Tomašić, J. 90  
 Tomašić, N. 371  
 Tomašić, Ve. 286, 298  
 Tomašić, Vl. 186, 191  
 Tomašković, L. 70, 79  
 Tomić, S. 77, 124, 127, 128, 129, 130  
 Tomić, Sanja 89, 217  
 Tomić, T. 267, 356  
 Tominić, I. 198  
 Tomišić, V. 178, 179, 180, 181, 182, 183  
 Topić, M. 48  
 Tralić-Kulenović, V. 138  
 Trgo, M. 295, 411  
 Trojko, R. 44, 69  
 Tumir, L.-M. 108  
 Tunjić, I. 159



Turčinović, D. 447, 448, 449,  
450, 457

Turković, A. 368

Turta, N. A. 388

Tušek-Božić, Lj. 41

## U

Überbacher, B. 4

Udiković, J. 124

Ukić, Š. 231

Ukrainezyk, N. 376

Uzorinac, N. 267

Užarević, K. 51

## V

Valek, L. 150, 235

Valić, S. 197

Valković, V. 239, 240, 421

Vančik, H. 131, 132, 133, 134

Varga-Defterdarović, L. 103, 105

Varljen, J. 269

Varljen, N. 269

Vasić-Rački, Đ. 333, 337, 338, 339

Vasilić, Ž. 418

Vazdar, M. 213, 219

Velić, D. 309

Veltri, M. 388

Veljković, J. 95, 96

Vianello, R. 102

Vidaković, D. 142

Vidović, E. 285, 345

Viher, J. 178, 179, 180

Vikić-Topić, D. 53, 144

Vinceković, M. 186, 204

Vinković, M. 53, 237

Vinković, V. 76, 99, 100, 118, 119,  
121, 123, 232, 237, 263, 264

Višić, M. 198

Višnjevac, A. 49, 97, 112, 188

Vlaisavljević, N. 105

Vodopija Mandić, S. 172

Vojković, V. 255, 404

Vojnović, M. 45

Vojta, D. 189

Vranješ, N. 353

Vrbnjak, M. 432

Vrdoljak, V. 50

Vrkljan, P. 183, 441, 442, 443, 444, 445,  
446, 450, 452, 453, 454, 456,

Vrsalović Presečki, A. 338

Vrsaljko, D. 372

Vujasinović, I. 95

Vukadin, I. 425

Vukičević, D. 223

Vukojević Medvidović, N. 295, 411

Vuković, R. 206, 356, 358

Vuono, D. 388

## W

Wang, S. 6

Weihnacht, Z. 434

Wittine, K. 148

## Z

Zadro, K. 43

Zaić Kubatović, M. 374

Zanotti, G. 9

Zelenika, A. 277

Zelić, B. 333, 337, 338, 339

Zelić, J. 361

Zelić, M. 238

Zenko, J. 448

Zimmermann, B. 101

Zrinski, I. 94

Zrinščak, B. 231

Zrnčević, L. 298

Zrnčević, S. 297, 298

**Ž**

Žalac, S. 171

Žanetić, R. 431, 437

Žauhar, G. 197

Žegarac, M. 62, 158

Žic, M. 354

Žiher, D. 159

Žinić, B. 149, 188

Žinić, M. 10, 108, 109, 110, 111, 140,  
141, 178, 184, 188

Živković, A. 125

Živković, S. 460

Živković, T. P. 222

Žižek, K. 312

Žužek Rožman, K. 386

BILJEŠKE / NOTES

---

BILJEŠKE / NOTES

---

BILJEŠKE / NOTES

---

BILJEŠKE / NOTES

---

**SPONZORI**

**SPONSORS**







# MEDIC

**VAŠ POUZDANI PARTNER**



## **Medic d.o.o.**

Trg Dražena Petrovića 3/V HR-10000 Zagreb MB 3786706

Tel: +385 1 4843661, 4843667 Fax: +385 1 4843626 E-mail: [medic@medic.hr](mailto:medic@medic.hr)

Žiro račun ERSTE & STEIERMARKISCHE BANK d.d. 2402006-1100047039

Preko 200.000  
proizvoda namijenjenih  
laboratorijskom istraživanju i  
rutini na jednom mjestu  
logistika | consulting | podrška

 **Fluka**<sup>®</sup>

 **SIGMA**

 Riedel-de Haen<sup>®</sup>

 **SUPELCO**

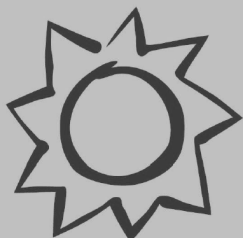
 **ALDRICH**



Zastupnik za Hrvatsku:

M. Laginje 13 tel. 042.260.001  
HR42000 Varaždin fax. 042.260.021

info@biovit.hr  
<http://www.biovit.hr>



sunce



dim cigareta



ekrani



mobilni telefoni



alkohol



oštećeni teflon



**Triovit je vaš najbolji štit.**

Slobodni radikali kao posljedica zračenja (mobilni telefoni, ekrani, sunce i dr.), onečišćenja okoline, štetnih životnih navika (pušenje, alkohol), psihičkog stresa, infekcija, pojačanih tjelesnih napora, nepravilne prehrane, pojedinih lijekova, glavni su uzrok ubrzanog starenja, degenerativnih i malignih bolesti. Triovit sadrži antioksidativne vitamine A, C, E te selen u omjeru idealnom za obranu našeg organizma. Jedna kapsula Triovita dnevno u kurama od 2 mjeseca 2-3 puta godišnje dovoljna je zaštita od štetnog djelovanja nagomilanih slobodnih radikala.

Detaljnije informacije  
možete dobiti od firme:



Krka Farma d.o.o.  
Savska 41/VIII  
10000 Zagreb



Dioki d.d. je tvrtka s više od 40 godina iskustva u proizvodnji organskih kemikalija i plastomera. U cilju jačanja hrvatske organske petrokemije, 1995. god. objedinjene su dvije najveće tvrtke iz te djelatnosti, OKI-Zagreb i Dina-Omišalj, kojima je pridruženo postrojenje etilena INA-Naftaplina.

Dioki d.d. jedini je proizvođač VCM-a, etilena, polietilena niske gustoće, trgovačkog naziva OKITEN® i DINALEN®, polistirena- DOKI POLISTIREN®, ekspanzirajućeg polistirena- OKIROL E/EF® u Hrvatskoj.

Licence i tehnologije proizvodnje plastomera su od renomiranih svjetskih tvrtki kao ICI, ATO, DOW, PSTW.

OKITEN®, polietilen niske gustoće, možemo smatrati izvornim hrvatskim proizvodom, budući da u njegovoj proizvodnji značajan udio čini etilen dobiven pirolizom etana iz hrvatskih prirodnih nalazišta plina.

Dioki d.d. među najvećim je izvoznicima u republici Hrvatskoj; više od 80% ukupne proizvodnje se izvozi, uglavnom u zemlje Europske Unije.

Tvrtka Dioki d.d. promišlja razvoj kroz održivi razvoj lokacije Zagreb, te jačanje i razvoj potencijala lokacije Omišalj na Krku.

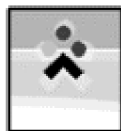
Razvojni projekti uključuju rekonstrukciju postrojenja za proizvodnju ekspanzirajućeg polistirena, povećanje kapaciteta proizvodnje polietilena, ponovno pokretanje zatvorenog postrojenja VCM-a, izgradnju PVC te pokretanje prerade polietilena.

Zaštita zdravlja, sigurnosti i okoliša sastavni su dio svih Diokijevih poslovnih procesa, uključeni su u sve razvojne programe, strategiju i kriterije za planiranje i donošenje odluka.

Osnovne odrednice kadrovske politike su kumuliranje znanja i etičkog radnog ponašanja, sustav osposobljavanja i poticanja radnika da svojim idejama doprinose usavršavanju postupaka, proizvoda i usluga.

Sustavni pristup upravljanja kvalitetom proizvoda ovjeren je od strane uglednih certifikacijskih kuća, LRQA i BVQI. Dina-Omišalj je prva hrvatska tvrtka koja je dobila certifikat osiguranja kvalitete u skladu sa zahtjevima norme HRN ISO 9002 davne 1993. Danas obje lokacije posjeduju certifikate o uspostavljenom sustavu upravljanja kvalitetom prema normi ISO 9001:2000, a lokacija Zagreb i certifikat za uspostavljeni sustav upravljanja zaštitom okoliša prema normi ISO 14001:1996.

U ostvarenju postavljenih ciljeva tvrtka Dioki d.d. očekuje podršku i suradnju domaćih i inozemnih poslovnih partnera, državnih i financijskih institucija, znanstvenih i obrazovnih ustanova i svih ostalih koji izravno ili posredno imaju interesa od razvoja hrvatske organske petrokemije.



Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva RH



Ministarstvo gospodarstva, rada i poduzetništva RH



PRIMORSKOGORANSKAŽUPANIJA



ORGANISATION FOR THE PROHIBITION  
OF CHEMICAL WEAPONS



ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa



*Coca-Cola*

COCA-COLA Beverages Hrvatska d.d.

dioki



Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

HRVATSKA

Hrvatski kongresni i intenzivni ured  
*Hrvatske turističke zajednice*



Institut Ruder Bošković



Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet

*Jamnica*



*školske novine*



OPATIJA



