

ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД

год. 53

бр. 2 (април)

YU ISSN04406826

UDC 54.001.93

ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД CHEMICAL REVIEW



Годиште 53

број 2
април

Editor-in-Chief
RATKO M. JANKOV
Deputy Editor-in-Chief
DRAGICA TRIVIĆ

Volume 53
NUMBER 2
(April)

Publisher
SERBIAN CHEMICAL SOCIETY
Belgrade/Serbia, Karnegijeva 4

Издаје
СРПСКО ХЕМИЈСКО ДРУШТВО

Телефон 3370-467

Карнегијева 4

излази двомесечно

ОДГОВОРНИ И ГЛАВНИ УРЕДНИК
Ратко М. Јанков

ПОМОЋНИК ОДГОВОРНОГ И ГЛАВНОГ
УРЕДНИКА
Драгица Тривић

ЧЛАНОВИ РЕДАКЦИЈЕ
Владимир Вукотић, Бранко Дракулић, Јелена Радосављевић
и Воин Петровић

УРЕЂИВАЧКИ ОДБОР

Иван Гутман, Снежана Зарић, Јован Јовановић, Славко
Кеврешан, Драган Марковић, Радо Марковић, Владимир
Павловић, Радомир Сачић, Живорад Чековић (пред-
седник).

Годишња чланарина, укључује часопис „Хемијски преглед”,
за 2012. годину износи:

- за запослене..... 1.800,00
- за пензионере, студенте, ђаке и незапослене..... 800,00
- претплата за школе и остале институције..... 3.500,00
- за чланове и институције из иностранства..... € 50,-

Чланарину и претплату можете уплатити на рачун СХД:
205-13815-62, позив на број 320.

Web site: <http://www.shd.org.rs/hp/>
e-mail редакције: hempred@chem.bg.ac.rs

Припрема за штампу: Јелена и Зоран ДИМИЋ,
Светозара Марковића 2, 11000 Београд

Штампа: РИЦ графичког инжењерства Технолошко-
металуршког факултета Београд, Карнегијева 4

Насловна страна и Интернет верзија часописа:
Слободан и Горан Ратковић, RatkovicDesign
www.ratkovicdesign.net
office@ratkovicdesign.net

САДРЖАЈ

ЧЛАНЦИ

Иван ЈУРАНИЋ
Ivan JURANIĆ
УЗ МАЛУ ПОМОЋ СВОЈИХ ПРИЈАТЕЉА
WITH THE LITTLE HELP OF MY FRIENDS 30

Јадранка МИЛЕТИЋ, Драгана ЋАКИЋ
Jadranka MILETIĆ, Dragana ĆAKIĆ
БИЉНЕ СМОЛЕ
NATURAL RESINS 36

Вера ОБРАДОВИЋ
Vera OBRADOVIĆ
ЕЛЕКТРОСПИННИНГ ТЕХНОЛОГИЈА
ELECTROSPINNING TECHNOLOGY 41

Наташа БОЖИЋ
Nataša BOŽIĆ
ХИДРОЛИЗА СИРОВОГ СКРОБА - НОВИ ПРАВЦИ
COLD HYDROLYSIS OF STARCH - NEW TRENDS 47

ХЕМИЈА У ШКОЛИ

Милан СТОЈКОВИЋ
Milan STOJKOVIĆ
ПРИМЕНА САВРЕМЕНИХ НАСТАВНИХ СРЕДСТАВА У
ОБЛАСТИ ХЕМИЈЕ - РАЧУНАРИ, РАЧУНАРСКИ ПРОГРАМИ
И ИНТЕРНЕТ
*UTILIZATION OF CONTEMPORARY MEANS IN TEACHING
CHEMISTRY-COMPUTERS, COMPUTER PROGRAMS AND
INTERNET* 51



УВОДНИК

До сада смо пуно пута писали о традицији да се на Свечаној скупштини Друштва члановима СХД обрете прошлогодишњи добитници награда СХД са пригодним предавањем. Део те традиције све више постаје и пракса да се та предавања штампају у *Хемијском ирепегу* а све у жељи да и они чланови СХД који нису били на Свечаној скупштини имају прилику да прочитају о чему су наши добитници највиших одличја говорили. Први чланак у овом броју *Хемијског ирепегу* је прегледни чланак "Уз малу помоћ својих пријатеља!", који је настао као основа за предавање које је проф. **Иван Јурањић**, из *Института за хемију, технологију и металургију*, одржао на свечаној скупштини Српског хемијског друштва 14. децембра 2011. године. Повод за то предавање је била додела Медаље СХД за трајан и изузетан дипринос науци 2010. године. У тексту је приказан научни рад професора Јурањића у распону од четири деценије, на сажет и широкој публици разумљив начин.

* * *

У свакодневном животу под појмом смола подразумевамо густу, лепљиву супстанцу, производ различитих биљних врста, која се не може опрати водом са руку. Још вековима у назад, биљне смоле су имале велику и важну примену, а и данас су присутне у скоро свим гранама индустрије, иако су често замењене вештачким смолама. Овако велику примену смоле дугују својим специфичним физичким и хемијским особинама, које зависе од њиховог сложеног састава. О свему томе, у свом чланку „Биљне смоле“, пишу **Јадранка Милетић** и **Драгана Ђакчић**, *студенткиње биохемије на Хемијском факултету*.

* * *

Електроспининг је веома распрострањена технологија за електростатичко формирање влакана при употреби електричних сила. Ово је моћна и релативно једноставна техника за производњу нановлакна из различитих полимера и за различите потребе. Електроспининг технологија је у току последње деценије доживела огромни раст у истраживању. Помоћу ње се могу производити влакна у субмикронском интервалу (које је тешко добити уз помоћ уобичајених спининг техника), са мањим поразима и већом површином у односу на регуларна влакна. Електроспинована влакна се успешно примењују на разним пољима као што су: нанокатализа, скафолди у инжењерству ткива, заштитна одећа, филтрација, биомедицина, фармација, оптичка електроника, биотехнологија, одбрана и безбедност и инжењерство животне средине. У трећем раду у овом броју Хемијског прегледа, под насловом "Електроспининг технологија" ауторка **Вера Обрадовић**, са *Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду*, приказује историјат електроспининга, опис делова апаратуре за електроспининг, а потом наводи утицаје процесних параметара и параметара раствора на морфологију произведених влакана.

* * *

Скроб је природни, обновиви и биодеградабилни глукозни полимер који се налази у многим биљкама у којима представља резервну енергију. Скроб је други најзаступљенији биоматеријал у природи, те је јефтина сировина за производњу глукозних, фруктозних и малтозних сирупа, као и за добијање различитих производа њиховом ферментацијом (састојци хране, органске киселине, биогори-

ва и др.). Побољшање процеса деполимеризације зрна скроба до глукозе кључни је фактор у смањењу енергетске потрошње у биоконверзији глукозе у индустријски важна једињења. Потреба за смањењем енергетске потрошње могла би да се задовољи заменом процеса ензимске хидролизе на високој температури у течной фази, процесом ензимске хидролизе на нижим температурама и на чврстој фази. Овај процес, још назван и хладна хидролиза, представља корак напред у зеленој технологији за производњу биоетанола, те последњих година у свету расте интерес за развојем оваквог приступа. О овоме нам, у чланку "Хидролиза сировог скроба - нови правци", пише **Наташа БОЖИЋ**, (*ИХТМ-Центар за хемију Универзитета у Београду*) која је добитник Медаље за прегалаштво и успех у науци СХД за 2010. годину, као израз признања које јој је СХД доделило за резултате постигнуте у изоловању, карактеризацији и примени ензима (предавање на свечаној скупштини Српског хемијског друштва 14. децембра 2011. године).

* * *

Рачунари су се у нашим школама први пут појавили осамдесетих година прошлог века и то најпре у специјализованим школама, као што су Математичка гимназија и средње стручне школе. Насупрот рачунарима тога времена, који су имали релативно ограничене могућности, рачунари данашњице имају обиље функција. Њихова главна предност је у томе што, на једном месту, омогућавају репродукцију информација различитог типа, као што су звучни и видео записи, слике, текстови, тродимензионалне структуре и сл. Због тога је употреба рачунара данас саставни део наставе свих школских предмета, а у настави хемије она је од великог значаја из више разлога.

Формирање хемијских појмова обично не може започети непосредним посматрањем објеката о којима се учи, јер ученицима не можемо показати атом, молекул, хемијску везу итд. Као помоћ око лакшег формирања хемијских појмова и бољег разумевања апстрактног градива, у настави хемије користе се наставна средства као што су узорци супстанци, модели молекула и кристалних решетки, слике и фотографије, едукативни филмови што је све могуће дочарати на рачунару. У рубрици *Хемија из/за школе* доносимо чланак Милана Стојковића (*наставника хемије у ОШ "Ђура Јакшић", Јелашница и ОШ "Лела Поповић", Миљковац, Ниш*) "Примена савремених наставних средстава у области хемије - рачунари, рачунарски програми и интернет" у коме су презентовани видови примене рачунара у настави хемије, које је аутор развијао током дугогодишњег радног искуства у области информатике и хемије.

* * *

Рубрике *Вести из СХД* у овом броју нема, пошто су нам интересантни чланци "појели простор". Ипак ћемо поменути само нама најближу од активности које Српско хемијско друштво планира за почетак ове године. У априлу СХД ће организовати и наш традиционални семинар Априлски дани наставника хемије (17. и 18. априла). На последњим страницама овог броја наћи ћете програм рада који је предвиђен за овогодишњи семинар.

Ратко М. Јанков



ЧЛАНЦИ



Иван ЈУРАНИЋ, Институт за хемију, технологију и металургију, Универзитет у Београду, 11000 Београд, Њевошева 12, Србија.

УЗ МАЛУ ПОМОЋ СВОЈИХ ПРИЈАТЕЉА^{а)}

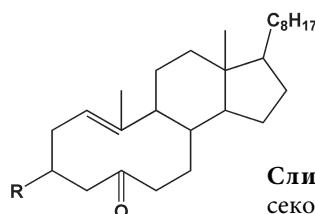
Овај чланак је настао као основа за предавање које је одржано на свечаној скупштини Српској хемијској друштва. 14. децембра, 2011. године. Повод за то предавање је била додела награде СХД за трајан и изузетан допринос науци, 2010. г. Циљ је био да се прикаже научни рад у распису од четвори деценије, на сажет и широкој публици разумљив начин.

УВОД

Одмах по завршетку студија хемије (тада на ПМФ-у), 1968. године, уписао сам постдипломске студије на истом факултету и почео да се бавим научним радом. Након неких 8-9 месеци сам се запослио као асистент. Главни ментор је од почетка био проф. Михајло Михаиловић, који је одредио млађе колеге да надгледају мој рад. Као и код многих, почетак није ишао глатко. Рад у лабораторији проф. Чековића, није кренуо добро. Након краћег рада у лабораторији, проф. Мирослава Гашића, нашао сам се у лабораторији проф. Љубинке Лоренц. У тој лабораторији је већ радио колега Милан Дабовић. После пар година придружио нам се и колега Влада Павловић. Тиме је почела вишедеценијска сарадња и ненадмашно пријатељство нас тројице. Готово цео радни век сам провео на садашњем Хемијском факултету Универзитета у Београду, а од недавно сам запослен у ИХТМ-у, који је такође део Универзитета.

Хронолошки описивати радове било би, благо речено досадно, поготово што сам током 40 година радио у много различитих области хемије.^{б)} Због тога ћу говорити само о неким темама мог рада, о начину на који

сам улазио у рад на новим темама, као и о колегама са којима сам сарађивао и још увек сарађујем.



Слика 1. Структура 5,10-секо стероида

Почели смо са проучавањем солволитичких реакција на дериватима стероида. У лабораторији је постојало искуство у раду са секо-стероидима који су имали десеточлане прстенове. Доба интензивног истраживања на концепту Hammett-ове једначине је у свету почињало да пролази, а ми смо се са пет радова укључили у тај смер механистичке органске хемије.

Центар интересовања нам је био разјашњавање такозване хомоалилне интеракције (Схема 1). Све је било обогаћено постојањем трансануларних интеракција у десеточланим прстеновима. Више детаља се може наћи у мојој магистарској тези. Касније је рад на сличним проблемима настављен у сарадњи са колегама на ТМФ у Београду, на другачијим једињењима.

На истим супстратима је почело проучавање фотохемијских реакција, пошто су секо-стероиди имали у структури познате хромофоре, C=C и C=O двогубе везе. Фотохемијска проучавања су брзо добила смер ка специфичном проучавању фотооксигенација. Нашли смо занимљиву реакцију у којој је долазило до ефика-

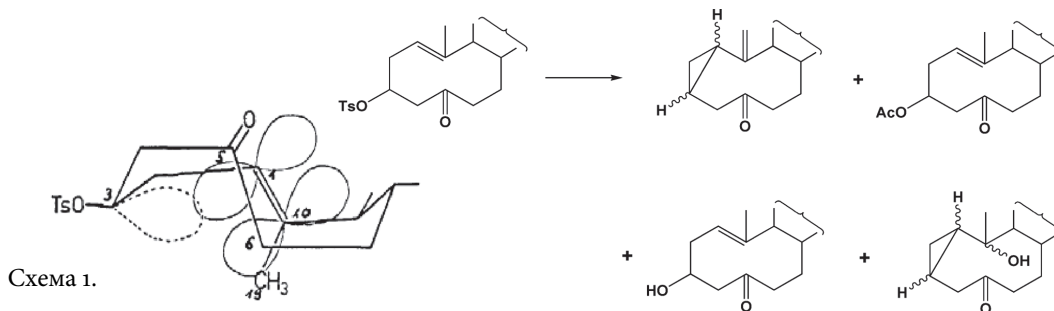


Схема 1.

^{а)} "With the Little Help of My Friends". Ово је наслов познате песме групе „Beatles“, који добро описује како се мој научни рад одвијао. Поред тога, музика ове групе је обележила сазревање моје генерације.

^{б)} Листа објављених научних резултата може се наћи на WEB страници: <http://www.chem.bg.ac.rs/~ijuranic/refer.htm>

сне фотооксигенације, иако се радило са дериватом који није имао хромофоре (Слика 2).

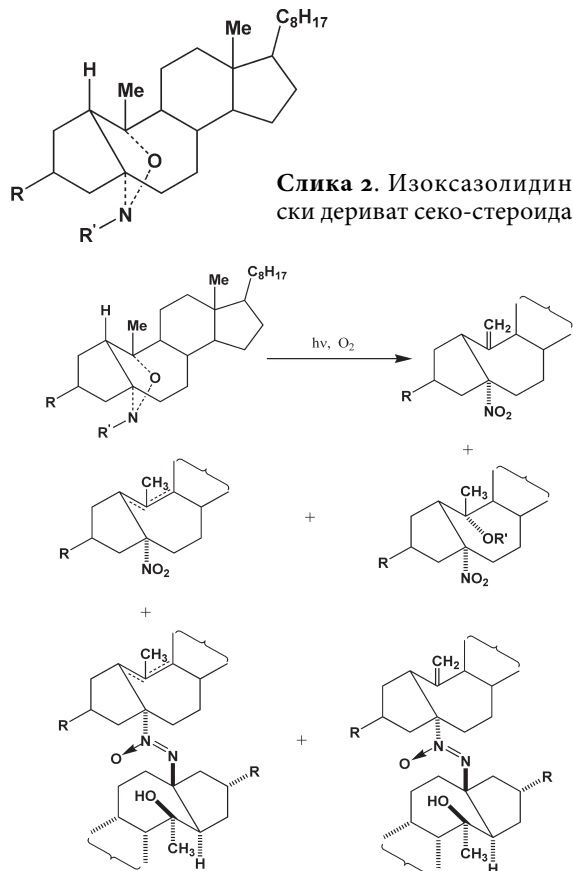


Схема 2.

Оксигенација се нормално радила сензибилизацијом кисеоника у ексцитовано стање (обично еозин). Настајало је више производа оксигенације (Схема 2). Међутим, до исте реакције је долазило и без додавања сензибилизатора.

Решавање структуре производа је био озбиљан проблем, а и сам механизам њиховог настајања није био тривијалан. Предложили смо настајање ексциплекса, као интермедијера који даје производе по следећем механизму (Схема 3):

Из овог интермедијера се лако добијају сви производи идентификовани у поменутој реакцији. Детаљније је испричана прича се може наћи у мојој докторској тези.

Експерименталне тешкоће и несигурности код дефинисања механистичких путева реакција које смо проучавали, допринели су да се озбиљније окренем ка овладавању теоријским методама израчунавања. Још као студент сам почео да користим Hückel-ов молекулско орбитални (МО) метод, који није рачунарски захтеван, али је имао веома ограничену примену. Од колега које сам познавао, само је колега Светозар Никетић био посвећен рачунарској хемији. Имао је чак развијен и сопствени програм за молекулско механичко израчунавање. Нажалост, за проблеме који су мене

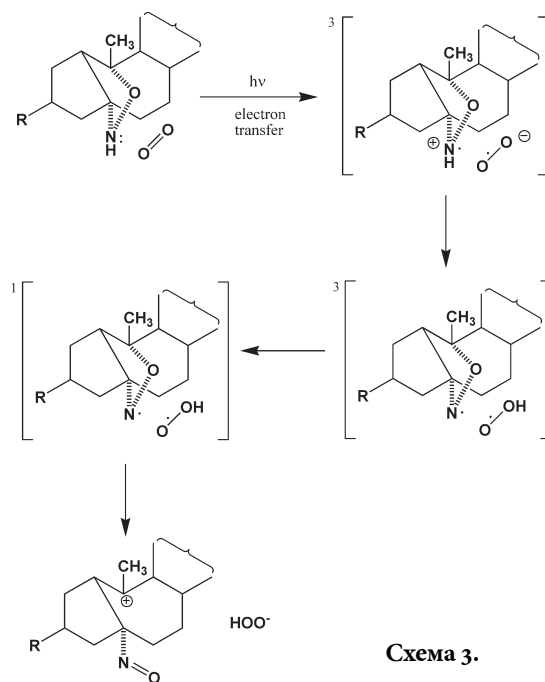


Схема 3.

занимали метод избора су била квантно-механичка (QM) израчунавања.

Због тога сам за постдокторско усавршавање одабрао рад у Институту за примењену таласну механику (Париз, Француска). По повратку у Београд донео сам први програмски пакет CNDO. Иако је тај програм већ био у повлачењу пред новијим квантно-механичким моделима, и није имао претеране рачунарске захтеве, било је много проблема да се имплементира.

У оно време то је била прилично велика новост, а није било ни рачунарских ресурса за рутински рад.^{а)} То ме није обесхрабрило, и уз велику помоћ колеге Никетића програм је прилагођен за рад на доступним рачунарима. Наредне године су испуњене покушајима да се новији програми имплементирају на разним машинама од којих су неке биле у велики фирмама, као што је Нафтагас. У 80-им годинама прошлог века, напорима колега Никетића и неколико људи са Математичког факултета и Математичког института САНУ, академској заједници је постао доступан рачунарски систем Републичког завода за статистику, што нам је олакшало рад наредних неколико година. Крајем 70-их година почела је ера РС-а, и до краја прошлог века РС нам је постао главна опрема за семиемпиријска МО израчунавања. Тек у последњих десетак година РС је достигао снагу за ефикасну примену *ab initio* квантно механичких метода израчунавања. Последњих пар година Институт за физику Србије обезбедио је прави суперрачунар на коме се могу радити заиста обимна израчунавања.

Упознавање са новом методологијом истраживања није једноставно, и поред сопственог залагања треба имати и некога од кога се може учити. У томе су ми пуно помогли колеге из Загреба, Мирјана и Звонимир

^{а)} Пре 35 година најмоћнији рачунар на Универзитету у Београду имао је 128 kB централне меморије и цео дан је радио посао, који данашњи РС-и завршавају за мање од секунде.

Максић. Када се 90-их година прошлог века прекинула сарадња са њима, већ сам имао доста знања да самостално наставим рад.

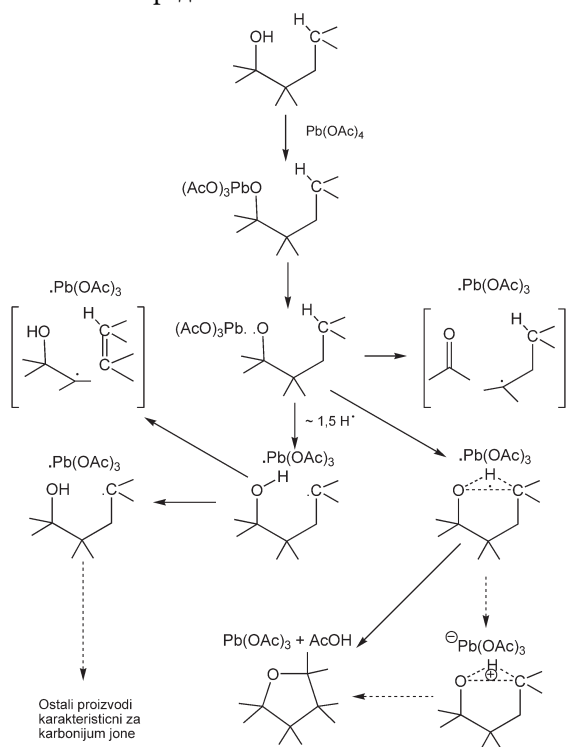


Схема 4.

Године 1994. је изашао рад, нажалост без имена колегице и колеге Максића. У њему је квантно-хемијским израчунавањем потврђен механизнички пут оксидације алкохола са олово-тетраацетатом, као и највероватнија путања 1,5-миграције атома водоника и ОХ групе (Схема 4).

Моје занимање за квантно-механичка израчунавања је у основи имало жељу да се ефикасније и потпуније дође до разумевања структуре и реактивности једињења. Остваривање тог интересовања је нашло пут у низу истраживања која се могу подвести генерално под физичку органску хемију. Сви радови из, на први поглед различитих подобласти хемије, имали су заједнички елемент, а то је да се неки делови истраживања могу ефикасно моделирати квантно хемијским израчунавањима. На пример:

Електрохемијске реакције се могу веома добро корелисати са енергијама граничних орбитала молекула који се хемијски мењају на електроди. Када је структура тих молекула сложенија, онда и стерни утицаји могу

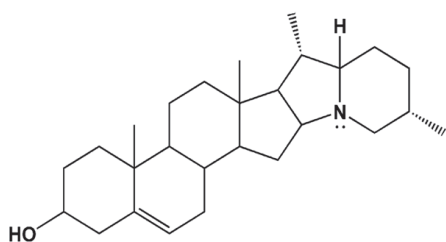
имати значајну улогу. И једно и друго се може повезати са резултатима оптимизације структуре молекула QM методама. Као занимљив бих истакао резултат који смо направили са Ибром Табаковићем, када смо показали да у реакцији која се дешава након оксидације на електроди, ацетон може деловати као база која може за себе везати протон, који би због стерних ометања био недоступан пиридину (слика 3).

Од десетак чланака публикованих у области органске електрохемије, посебно су још занимљиви функционални полимери синтетисани електрохемијским путем, али о томе ће бити више речи у докторату колеге Будимира Марјановића.

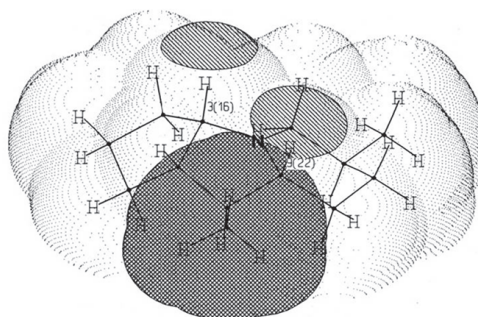
Квантитативне релације између структуре и (ре)активности једињења остале су сталан предмет интересовања, али хтели смо да поред чисто хемијских ефеката, покушамо да разјаснимо и физиолошки ефекат структуре разних молекула. Тиме је било отворено значајно подручје истраживања у медицинској хемији и молекуларној биологији, а оно је за сада произвело и најобимнији део наших резултата. Томе је веома помогло што је моја супруга, Зорица Јурањић успешан истраживач у Лабораторији за експерименталну онкологију, која је увела методе за проверавање цитотоксичних и цитостатских ефеката једињења.

Један од првих радова у овој области је био посвећен разматрању ефеката модификовања нуклеинских база и одговарајућих варијација у структури ДНК на њихову функцију. Рад је публикован 1991. Био је далеко испред времена, јер се тек последњих година питања разматрана у том раду широко проучавају, па се и читави научни конгреси одржавају и нови научни часописи оснивају за публикавање радова у области епигенетике.

Касније смо сарадњу продужили углавном у смеру испитивања квантитативног односа структуре и активности (QSAR – *quantitative structure-activity relationship*). Вероватно први рад из QSAR-а код нас је публикован у JSCS 1999. г.^[6] Истраживања у овој области су настављена до данас и проширена су молекулско динамичким моделирањем како би се теоријски предвиделе интеракције малих молекула са протеинима. У комбинацији са експерименталним мерењима физиолошког дејства једињења, направљен је низ радова који су публиковани у врхунским часописима. О овим резултатима ће у свом докторату више рећи колега Бранко Дракулић.



Слика 3. Израчунавање на соланидину.



Има још много тема на којима смо радили, али се једна линија проучавања наметнула као доминантна и као потенцијално општи приступ за тумачење и предвиђање реактивности органских једињења. Заснива се на једноставној чињеници, која је у основи целе квантне хемије, да се све особине молекула могу извести из расподеле електронске густине у њему.

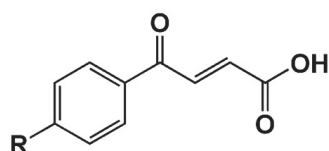
У хемији се одавно користе парцијална атомска наелектрисања за објашњавање и предвиђање особина и реактивности једињења. Она су постала део такозване „хемијске интуиције“, али јако мало људи је свесно чињенице да се те вредности парцијалних атомских наелектрисања не могу измерити. Парцијална атомска наелектрисања нису опсервабле.^{а)} Не постоји квантно-механички оператор који описује такву величину. Чак и код двоатомских молекула она се процењују посредно.

Пошто се квантном-хемијским израчунавањима добијају таласне функције електрона, а квадрати тих функција описују расподелу електрона у простору, могуће их је искористити за придруживање вредности парцијалних наелектрисања атомима у молекулу. Пошто није у питању опсервабла, могуће је дефинисати различите шеме расподеле електрона међу атомима. У различитим шемама има разлика у вредностима наелектрисања која се придружују одређеним атомима. Од, у принципу неограниченог броја, могућности за израчунавање парцијалних наелектрисања, неколико се наметнуло као највише ослоњених на физичке аргументе: Coulson-ова, Mulliken-ова, Bader-ова, NBO и ESP наелектрисања.

Избор методе за израчунавање парцијалних наелектрисања зависи у великој мери од хемијског процеса, или појаве која се жели описати. О тим питањима се добра дискусија може наћи у дисертацији Жељка Витника.

Квантитативна релација структуре и реактивности једињења се већ дуго проучава коришћењем LFER принципа (*linear free-energy relationship*). У тој области смо урадили низ истраживања која су публикована.

Међутим, овакав приступ је имао ограничене могућности, јер се незнају ефекти свих структурних елемената на реактивност једињења. Поред тога, супсти-



R = H, Me, Et, Prⁱ, Bu^t, OH, OMe, F, Cl i Br

Слика 4. Линеарна релација слободне енергије за естерификацију ароилакрилних киселина

а) Observabla (лајџ.) - величина доступна опажању.

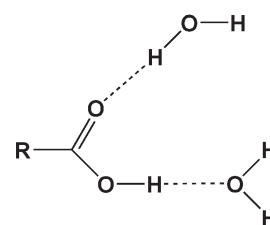
туенти који се налазе близу реакционог места, као и када супституенти могу директно утицати један на другог, овим приступом се не могу разматрати. Покушавао сам да осмислим општији приступ оваквим проучавањима.

Предузели смо да испитамо зависност киселости органских киселина од парцијалних наелектрисања која се могу приписати киселинском водонику и другим атомима. Већ одавно је покушано да се pK_a вредности корелишу са парцијалним наелектрисањем на водонику карбоксилне групе. Упркос јасној хемијској интуицији, није нађена ваљана корелација.

Покушане су сличне корелације атомских наелектрисања киселинског водоника и константи киселости и за феноле и протоноване базе, али са једнако slabим резултатом.

Радећи на курсу из физичке органске хемије, проучио сам детаљније теорије које се односе на факторе који су од значаја за лакоћу дисоцијације.

Када се пажљивије анализира, види се да наелектрисања свих атома карбоксилне групе могу бити од значаја. Колико ће лако настати ањон киселине зависи и од тога колико ће се настали ањон добро стабилизovati, и како ће прелазно стање за дисоцијацију бити стабилизовано солватацијом.



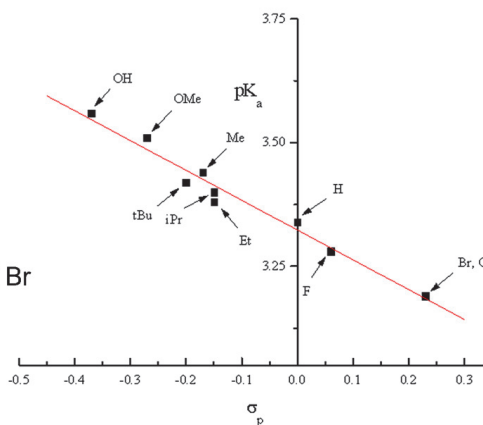
Слика 5. Модел солватације карбоксилне групе

Због тога смо покушали да опишемо константе дисоцијације киселина помоћу парцијалних наелектрисања сва четири атома карбоксилне групе. Већ први покушај у серији огледа, где су проучаване незасићене и епокси поликиселине (Схема 5), са две и три карбоксилне групе дао је добре резултате.

Експериментално су одређене 32 pK_a вредности и упоређене са тзв. композитним наелектрисањем:

$$Q' = q_H + A \cdot q_O + B \cdot q_C + C \cdot q_{O_2} + D$$

Треба истаћи да су у истој корелацији поређене константе киселости незасићених и епокси киселина,

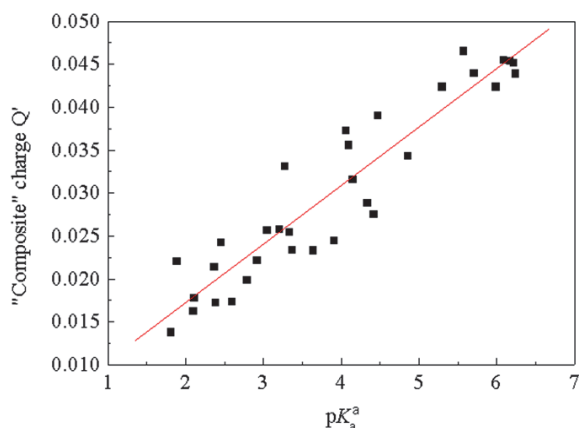




1. $R_1 = H$; $R_2 = H$; $R_3 = COOH$; $R_4 = COOH$
2. $R_1 = H$; $R_2 = COOH$; $R_3 = COOH$; $R_4 = H$
3. $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$; $R_3 = COOH$; $R_4 = COOH$
4. $R_1 = CH_3$; $R_2 = COOH$; $R_3 = COOH$; $R_4 = H$
5. $R_1 = H$; $R_2 = H$; $R_3 = COOH$; $R_4 = CH_2COOH$
6. $R_1 = H$; $R_2 = CH_2COOH$; $R_3 = COOH$; $R_4 = COOH$
7. $R_1 = COOH$; $R_2 = CH_2COOH$; $R_3 = H$; $R_4 = COOH$

Схема 5.

као и оговарајућих ањона (друга дисоцијација) и диањона (трећа дисоцијација), те да је укупна корелација била сасвим добра, као што се може видети на дијаграму (Слика 6).



Слика 6. Корелација измерених pK_a вредности са израчунатим "композитним" наелектрисањем Q ; ($n = 32$; $r = 0,9456$).

На први поглед, корелација не изгледа импресивно, али треба имати на уму да су се на графику заједно нашле вредности за прву, другу и трећу константу дисоцијације различитих киселина, не користећи никакве друге претпоставке изузев парцијалних наелектрисања атома карбоксилне групе. Овако добар резултат до тада нико није постигао.

Исти приступ је коришћен за проучавање брзине реакције естерификације киселина са диазодифенилметаном (Схема 6)

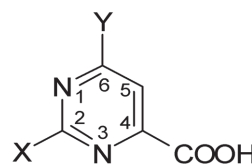
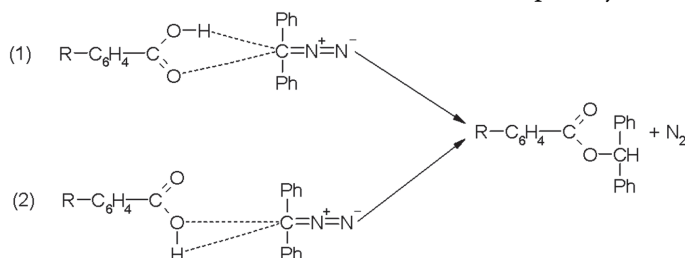
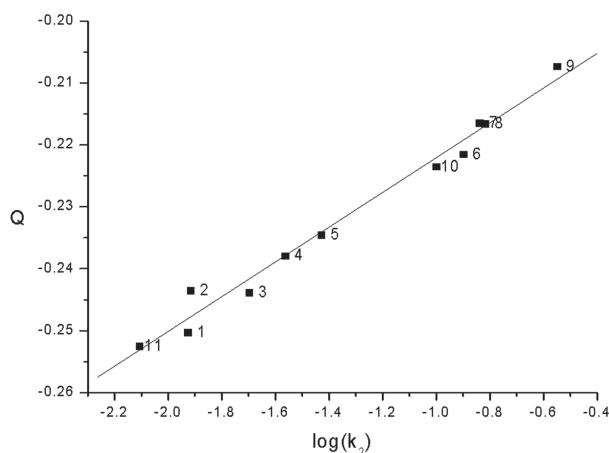


Схема 6.

Константе брзине реакције другог реда су корелисане са "композитним наелектрисањем" и добијен је следећи резултат (Слика 7).



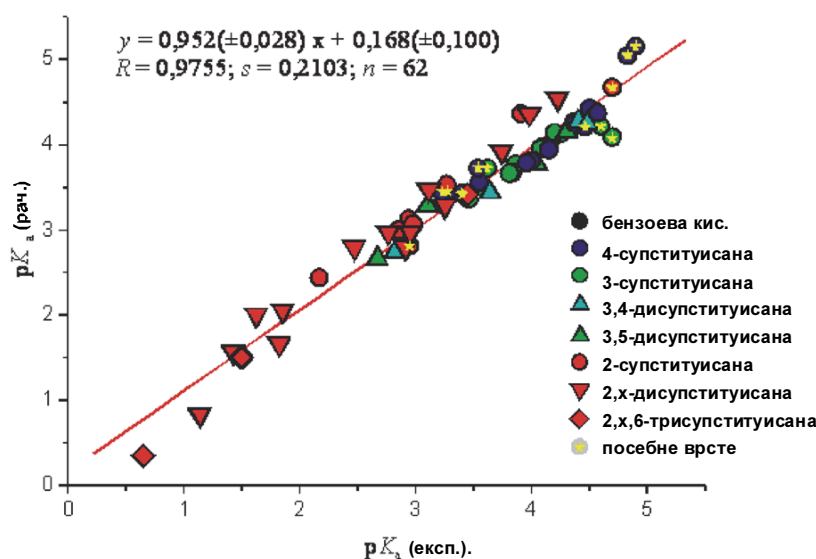
Слика 7. Корелација $\log(k_2)$ вредности са израчунатим изведеним наелектрисањем (Q).

Увидом у вредности параметара који описују удео појединих атомских наелектрисања у композитном наелектрисању карбоксилне групе показује се да је механистички пут (1) највероватнији.

За ове радове коришћене су само вредности наелектрисања за најстабилнији конформер сваког једињења. Међутим, такође је установљено да различити конформери могу имати знатно различите расподеле парцијалних наелектрисања. Логично је било да се користе просечне вредности израчунате на бази Boltzmann-ове расподеле конформера. Поред тога, резултат се побољшава када се у рачун уведе симулација растварања (Слика 8).

Очигледно је да метод омогућава веома поуздано предвиђање pK_a вредности карбоксилних киселина. Одступања се могу јавити само када постоје ефекти који нису последица расподеле електронске густине (нпр. стерно заклањање). У многим случајевима, када није могуће употребити Hammett-ове константе, овај приступ је веома успешан, на пример код вишеструких супституција, када је могућа интеракција између супституената.

У току истраживачког рада бавио сам се и низом других истраживања, која у овом кратком прегледу нису могла да се представе. Жеља ми је да млађим колегама истакнем да је истраживачка радозналост основа за ефикасан научни рад. Да би се неко могао без већих тешкоћа укључити у истраживање неке нове области потребно је да добро познаје главне теорије које се од-



Слика 8. Корелација експериментално одређених, наспрам израчунатих pK_a вредности из наелектрисања добијених HF/6-311++G**/CPCM методом за серију супституисаних бензоевих киселина

носе на хемију, али и физику. Треба имати на уму да се хемија не може ефикасно истраживати без физичкохемијског приступа. Такође, шта год да се у лабораторији ради, на крају са потврђује неким (физичко)хемијским анализама. Без познавања ширег теоријског контекста свог рада, ради се наслепо. Због тога се несме бежати од учења физичких теорија. Теорија помаже да се решавају и веома практични проблеми, што сам доказао низом заштићених патената и технологија, од којих су неке реализоване.

Исто тако, несме се плашити од отвореног пружања свог знања колегама. Јако много људи се плаши да би други њихово знање искористили за себе. Ја сам имао другу филозофију. Колегама сам пружао све информације које сам могао. Уколико су способни и заинтересовани да их искористе, учинио сам нешто добро. У већини случајева сам доживео да су колеге желеле да наставимо сарадњу и да заједнички решавамо проблеме који их интересују. Отвореност према колегама се исплати. Мислим да бих имао једва половину публикованих радова да сам хтео да све држим за себе, или само у оквиру своје истраживачке групе.

На крају треба рећи да публиковани резултати представљају једва трећину напора уложених у истраживање. То не треба да обесхрабри будуће истраживаче. Најлепше тренутке сам провео истражујући неку фасцинантну идеју, која се на крају није показала исправном, али зато сам научио пуно нових ствари које су довеле до још занимљивијих резултата.

Abstract

WITH THE LITTLE HELP OF MY FRIENDS

Ivan JURANIĆ

The title refers to a well-known song of The Beatles group, for two reasons. The music of this group was most influential in the time of the maturation of my generation.

On the other hand, it describes, accurately in a large extent, the way I worked in my scientific career.

The article is actually a transcript of the lecture delivered on festive conference of the Serbian Chemical Society on December 14, 2012. The motive for it was the 2010 awarding of the SCS medal for exceptional and lasting contribution to science. It is an effort to describe 4 decades of scientific work, in a concise way, and in the manner understandable to general public.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Јуранић „Проучавање хомоалилне интеракције у десеточланим прстеновима“. Магистарска теза, ПМФ, Београд, 1971. <http://www.chem.bg.ac.rs/~ijuranic/magistarski.pdf>
2. Љ.Лоренц, И.Јуранић, М.Љ.Михаиловић: "Photochemically induced oxidation of some isoxazolidines by molecular oxygen", *J.Chem.Soc. Chemical Communications*, 1977, 749-51.
3. И. Јуранић: „Фотооксигенације стероидних изоксазолидина“. Докторска дисертација, ПМФ, Београд, 1977. <http://www.chem.bg.ac.rs/~ijuranic/DTeza.pdf>
4. И.Јуранић, М.Љ.Михаиловић, М.Д.Дабовић: "Cyclisation of Alkoxy Radicals. A Semiempirical MNDO-PM₃ Study". *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1994, 877-881.
5. Е.Гунић, И.Табаковић, К.М.Гаши, Д.Миљковић, И.Јуранић: "Products and Mechanisms of the Anodic Oxidation of Solanidine-Type Steroidal Alkaloids". *J. Org. Chem.*, 1994, 59, 1264-1269.
6. З.Јуранић, М.Кидрич, Р.Томин, И.Јуранић, И.Спужић, Ј.Петровић: "The Importance of the Specific Z-DNA Structure and Polyamines in the Cancerogenesis: Fact or Fiction". *Medical Hypotheses*, 1991, 35(4), 353-357.
7. З.Јуранић, Љ. Стевовић, Б. Дракулић, Т.Станојковић, С.Радловић, И. Јуранић: "Substituted (E)-(benzoyl)acrylic acids suppressed survival of neoplastic human HeLa cells". *J. Serb. Chem. Soc.*, 1999, 64, 505-512.
8. Ж.Витник: "Корелације физичких и хемијских особина карбоксилних киселина са израчунатим атомским наелектрисањима". Докторска дисертација.

- ција, Хемијски Факултет Универзитета у Београду, 2011.
- Л. Пфендт, Г. Поповић, М. Костић, Љ. Стевовић, Б. Дракулић, И. Јуранић: "Determination and structural correlation of pK_a values of p-Substituted trans-beta-aroylacrylic acids". *J. Chem. Research (S)*, 2000, 260-261; *J. Chem. Research (M)*, 2000, 727-738.
 - Л. Пфендт, Г. Поповић, М. Костић, Љ. Стевовић, Б. Дракулић, И. Јуранић: "Determination and structural correlation of the pK_a values of p-substituted trans-2,3-epoxy-4-oxo-4-phenylbutanoic acids". *J. Serb. Chem. Soc.*, 2000, 65(11), 781-788.
 - Л. Пфендт, Б. Дражић, Г. Поповић, Б. Дракулић, Ж. Витник, И. Јуранић: "Determination of all pK_a values of some di- and tricarboxylic unsaturated and epoxy acids and their polylinear correlation with the carboxylic group atomic charges". *J. Chem. Res. (S)*, 2003(5), 247-248; *J. Chem. Res. (M)*, 2003(5), 0501-0504.
 - Б. Јовановић, И. Јуранић, М. Мишић-Вуковић, Д. Бркић, Ж. Витник: "Kinetics and mechanism of the reaction of substituted 4-pyrimidine carboxylic acids with diazodiphenylmethane in dimethylformamide". *J. Chem. Research (S)*, 2000, 506-507; *J. Chem. Research (M)*, 2000, 1257-1264.



Јадранка МИЛЕТИЋ, студент биохемије, Хемијски факултет, Београд (kovrdzavajaca@yahoo.com)
Драгана ЂАКИЋ, студент биохемије, Хемијски факултет, Београд (dcakic84@yahoo.com)

БИЉНЕ СМОЛЕ

У свакодневном животињу под појмом смола подразумевамо тврсту, лепљиву супстанцу, производ различитих биљних врста, која се не може отарати водом са руке. Још вековима уназад, биљне смоле су имале велику и важну примену, а данас су њихову улогу скоро свим гранама индустрије, иако су често замењене вештачким смолама. Овако велику примену смоле дају својим специфичним физичким и хемијским особинама, које зависе од њихове сложености.

ОСНОВНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ БИЉНИХ СМОЛА

Лучење смоле представља један од основних одбрамбених механизма биљке. Смола је густа, вискозна течност, која се лачи у шупљинама и каналима епитела биљке. Биљке производе смолу како би се заштитиле од неповољних спољашњих утицаја и да би санирале механичке повреде, најчешће настале деловањем инсеката, гљива, услед болести биљке и слично. Смола, која се лачи на месту механичке повреде, због своје специфичне структуре, спречава губљење воде и сушење биљке. Често, смоле имају и специфичан мирис или укус који одбија инсекте и биљоједе, а примећено је и да могу потпуно сузбити развој и раст бактерија и гљивица на кори. Код зрелог дрвећа, смола се просто излучује из шупљина на кори услед набрекнутости која настаје као последица брзог раста дрвета.

Природна смола се најчешће јавља у виду полутечне, стакласте супстанце, мада неке смоле могу да формирају и кристале. Просечна тачка топљења варира у зависности од врсте - неке смоле које су полутечне имају температуру топљења од око 100 °C, док друге имају нешто вишу температуру топљења, између 100 и 120 °C. Веома су запаљиве, горе пламеном пуним дима, тако да се мора бити опрезан приликом њиховог топљења. Углавном су нерастворне у води, а растворне у

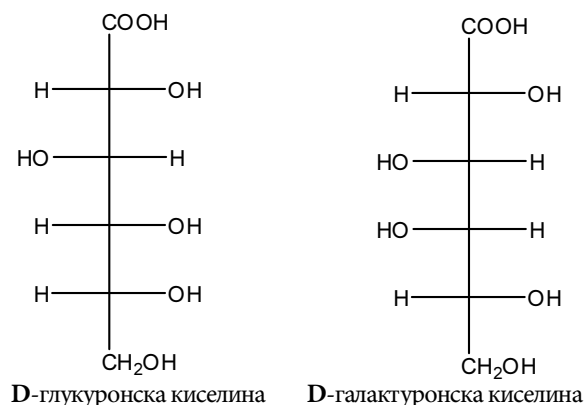
органичним растварачима (алкохолу, етру, бензену, хлороформу)

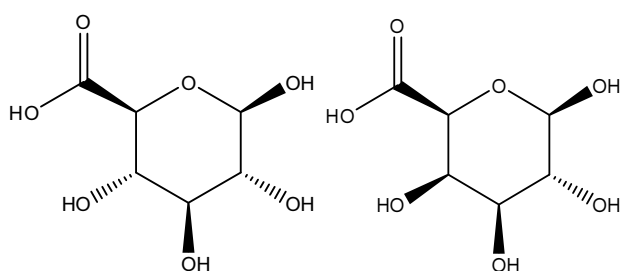
СТРУКТУРНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ БИЉНИХ СМОЛА

Биљне смоле се састоје највише од испарљивих, течних терпена, а мање од неиспарљивих, чврстих, полисахаридних или терпеноидних компоненти које смоли дају густину и лепљивост. Примећено је да састав смоле веома зависи од биљке која је лачи, па су код листопадних дрвећа (као што су: вишња, трешња, шљива, багрем) доминантне полисахаридне, док су код четинара (бор, јела, оморица) доминантне терпеноидне структуре.

Смоле листопадних биљака

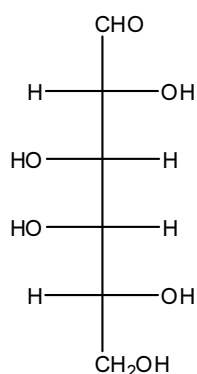
Ако посматрамо полисахаридне структуре, биљне смоле се, заједно са биљним слугима, убрајају у хетерополисахариде, а због високог садржаја уронских киселина (најчешће D-глукуронска и D-галактуронска киселина), често се убрајају и у полиурониде (хетерополисахариде, код којих се као основна моносахаридна јединица јавља нека од уронских киселина).



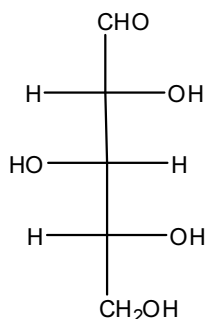


β -D-глюкуронска киселина β -D-галактуронска киселина

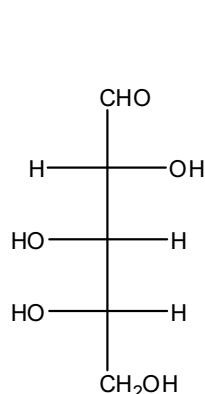
Осим тога, у њихов састав улази велики број неутралних моносахарида, као нпр. D-галактоза, D-ксилоза, L-арабиноза, L-рамноза, као и други моносахариди, али у мањој мери



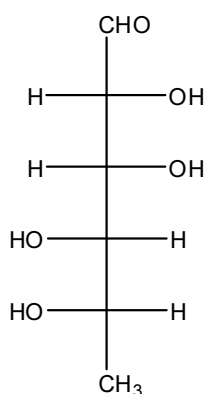
D-галактоза



D-ксилоза



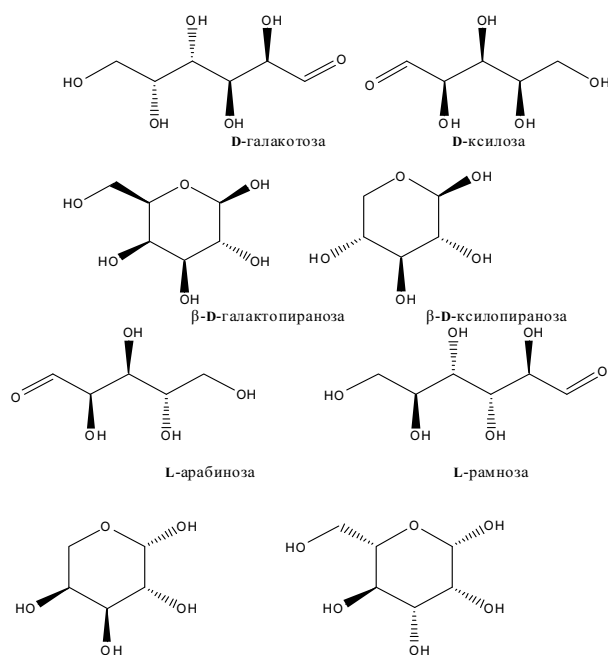
L-арабиноза



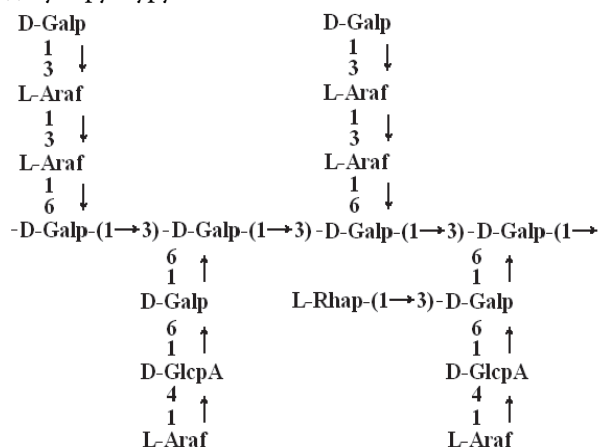
L-рамноза

Структуре хетерополисахарида који улазе у састав биљних смола су најчешће веома комплексне и углавном нису потпуно одређене.

Један од таквих примера је полисахаридна компонента арапске смоле или **гумиарабике**, коју лучи биљка *Acacia senegal* из Северне Африке. Гумиарабика је аморфни хидроколоид који се састоји од комплексне смеше полисахарида и гликопротеина. Природна смола је неутрална, јер се лучи у облику калцијумове, магнезијумове или калијумове соли киселог полисахарида арабинске киселине. Киселом хидролизом ове смоле добијају се L-арабиноза, D-рамноза, D-галактоза и D-глюкуронска киселина у односу 3:1:3:1. Претпоставља се

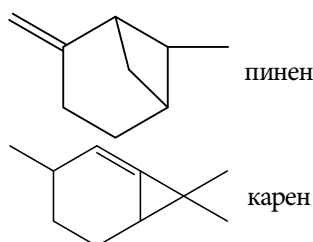


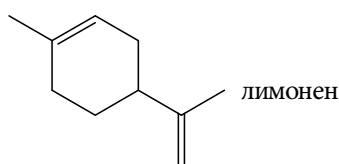
β -L-арабинопиран β -L-рамнопиран
да исечак макромолекула арабинске киселине има следећу структуру:



Структура исечка макромолекула арабинске киселине

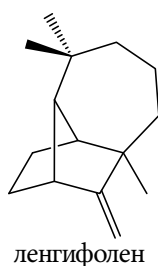
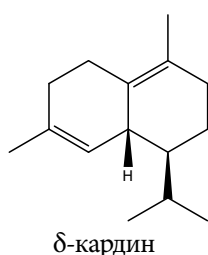
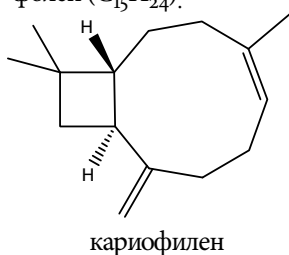
У смолама листопаднoг дрвећа, осим сахараида присутни су и бројни испарљиви моно- и сесквитерпени који им дају специфичан мирис, као и бројне нечистоће. Најзаступљенији терпени у смоли су монотерпени - бициклични: α - и β -пинен ($C_{10}H_{16}$), δ -3-карен ($C_{10}H_{16}$) и сабинан ($C_{10}H_{16}$), моноциклични: лимонен ($C_{10}H_{16}$).





Смоле четинарских биљака

Код четинарског дрвећа у смолама су такође присутни наведени монотерпени, уз нешто веће присуство сесквитерпеноида - бицикличних: кариофилен ($C_{15}H_{24}$) и δ -кардин ($C_{15}H_{24}$), и трицикличних: ленгифолен ($C_{15}H_{24}$).

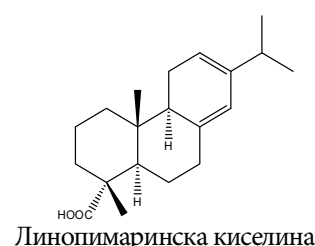
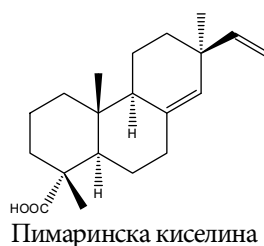
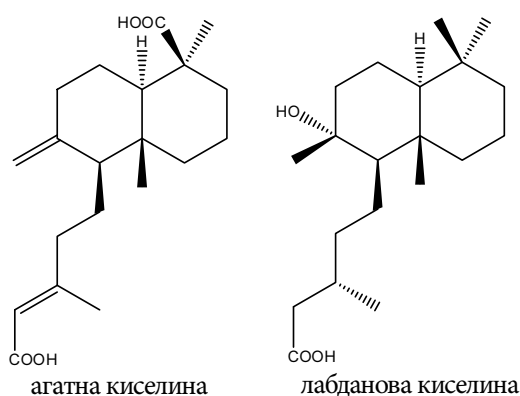


Дестилацијом смоле четинара помоћу водене паре добијају се две фракције: прва, која дестилује са воденом паром терпентинско уље (састоји се од моно- и сесквитерпена), и друга, остатак после дестилације – колофонијум (састоји од такозваних смолних киселина).

Смолне киселине су дитерпеноидне структуре - јављају се у великом броју изомера основне формуле: $C_{19}H_{29}COOH$. Мањи део смолних киселина је бицикличне структуре и 14, 15-секопримаранског скелета (као нпр. агатна и лабданова киселина), док највећи број њих има трицикличну структуру.

Најпознатија трициклична смолна киселина је абиетинска киселина, која је основни састојак смоле четинара. Абиетинска киселина се може екстраховати из смоле врућим алкохолом, а хлађењем се добијају кристали у облику листића. Може настати и загревањем пимаринске, левопимаринске, палустринске и неоабиетинске киселине. Левопимаринска киселина се добија из четинара *Pinus palustris* и лако се изомеризује у абиетинску киселину. Пимаринска киселина је веома слична абиетинској и дестилацијом у вакууму се претвара у абиетинску киселину. Дехидрогенизацијом абиетинске киселине настаје ретен, док њеном оксидацијом настаје велики број једињења као што су: метил-7 α ,13 β -дихидроксиабиет-(8)14-еноат, метил-7 α ,13 α -дихидроксиабиет-(8)14-еноат, метил-12-оксоабиетат и многа друга.

Смолне киселине могу се растворити у базама у форми смолних сапуна, из којих се пречишћене смол-



не киселине регенеришу уколико их третирамо киселинама.

Неколико биљака производи смолу веома специфичног састава, а најзначајнији представници су:

Џефријев (*Pinus jeffreyi*) и сиви бор (*Pinus sabinea-na*), чије испарљиве компоненте највећим делом чини чист *n*-хептан са малом количином терпена или потпуно без њих. Постојање изузетно чистог *n*-хептана, без примеса других изомера хептана, довело је до тога да се ова смола користи као нулта или почетна тачка на октанској скали за квалитет бензина. Дестилат смола, који садрже велику количину хептана, јако је опасан, због изузетне запаљивости самог хептана.

Чиста смола марихуане (*Cannabis sativa*) која се назива хашиш, представља смесу моно- и сесквитерпена, заједно са још око 30 различитих фенолних је-

дињења. Од њих, најзначајнији је делта-тетрахидроканбинол - психоактивни састојак марихуане.

Смола која настаје у епителима отровног храста (*Toxicodendron diversilobum*) садржи уросиол, опасни алерген који изазива болан осип праћен сврабом. Ово фенолно једињење се налази и у смоли која на ваздуху оксидује и полимеризује у тамни, сјајни лак. Занимљиво је да се овај опасни алерген не налази у полену цвета овог дрвета, нити у меду који се од њега прави.

ПРИМЕРИ БИЉНИХ СМОЛА У ПРИРОДИ

Олео-смоле

Неке смоле које су у течном стању познате су као олео-смоле, садрже бензоеву и циметну киселину, а познате су као балзами - мирисне смоле. Због веома пријатног мириса користе се у производњи парфема и козметички. Најзначајнији представници су:

- Бензоева смола (стиракс); која се добија из коре неколико врста дрвећа из рода *Styrax* и као основну компоненту има бензоеву киселину.
- Канадска смола (канадски балзам) која се добија из дрвета јеле (*Abies balsamea*) у виду вискозне, лепљиве, безбојне течности која након испаравања есенцијалних уља, у којима је била растворена, постаје провидна жућкаста маса.

Гумене смоле

Због свог специфичног састава, веома су познате и гумене смоле. У овим биљкама долази до спајања активираних изопрена у процесу стереоспецифичне 1,4-полимеризације како би се наградиле макромолекули. 1,4-*trans*-полиизопрен је постигао мању техничку примену (гутаперка и балата), за разлику од свог изомера, 1,4-*cis*-полиизопрена који је познат као природна гума тј. каучук.

Каучук је изведен из латекс-сока који се лучи из усека на кори тропског дрвећа дикотиледоних биљака фамилије *Euphorbiaceae*, *Aprocynaceae* и *Moraceae*, док монокотиледоне и ниже биљке не садрже полизопрене. Најчешће се за те сврхе користи *Hevea brasiliensis*, које се углавном гаје на плантажама. Састав биљног сока, латекса, чини 30-40% глобула каучука, 55-56% воде и мала количина протеина, стерола, пепела, танина, шећера. Излучује се након повреде ткива биљака и код ве-

ћине је беле боје, док латекс може бити жуте, наранџасте и љубичасто-црвене боје. При додиру са ваздухом се згушава. Каучук је растворан у бензену, петролетру и утљендисулфиду, а нерастворан у алкохолу и поларним растварачима. Иако се 1,4-*cis*-полиизопрен данас синтетички производи, на тржишту још увек има природног каучука у великом проценту.

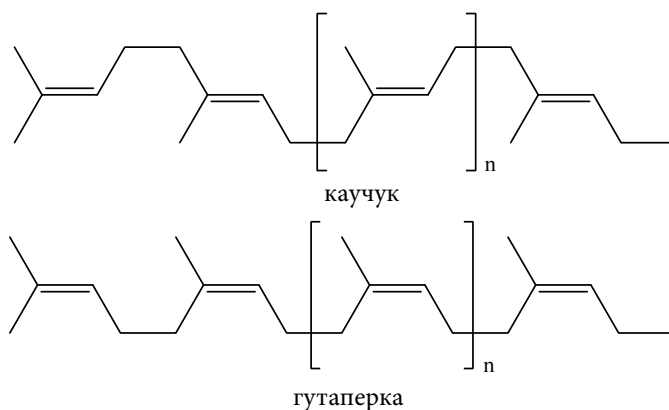
Гутаперка је врста природне гуме која се добија из дрвећа *Palagunium gutta* из Индонезије, а **балата** из дрвећа *Manilkara bidentata*. Гутаперка је кристална на обичној температури, а пластична на вишим температурама..

Чврсте смоле

Одређене врсте смола се добијају у чврстом стању (чврсте смоле), при чему је ћилибар најупечатљивији пример ове класе, а ту спадају и афричка природна смола и каури гума са Новог Зеланда, које су такође дате у делимично чврстом стању.

Ћилибар је окамењена смола, која се формирала као резултат фосилизације смоле којој су потребни милиони година. Иако одређени временски интервал није установљен за овај процес, већина ћилибара је нађена у стенама које су старе између 30-90 милиона година. Ароматична смола од које ћилибар настаје често може обилно да капље и споро истиче низ кору дрвећа, успут попуњавајући унутрашње шупљине, задржавајући остатке као што су семење, лишће, перје и инсекти. Смола постаје закопана и фосилизована путем природне полимеризације првобитних органских компоненти, па је ћилибар добијен на овај начин значајан археолошки извор.

Чврста борова смола са које су дестилацијом уклоњени испарљиви терпени позната је под именом **дрвена смола**, **колофонијум** или грчка смола. То је непровидна чврста супстанца. Има боју која варира од жуте до црне, без мириса је или са благим терпенским мирисом и укусом. Углавном се састоји од различитих смолних киселина, највише од абиетинске киселине. Нерастворна је у води, али је растворна је у алкохолу, есенцијалним уљима, етру или врелом уљу. На собној температури смола је ломљива, али се омекшава и топи под утицајем високих температура, мада не може да сублимира. Гори светлим пламеном пуним дима.



ДОБИЈАЊЕ БИЉНИХ СМОЛА И ЊИХОВО РАЗДВАЈАЊЕ НА ОСНОВНЕ КОМПОНЕНТЕ

Биљне смоле се налазе у четинарима и изолују се из њих методом капљања. Ова метода подразумева прављење резова на кори дрвета, на којима се у виду капи издваја течна смеша. Други извори природних смола, су пањеви дрвећа из посечених шума или отпад-не воде из при процесу производње целулозе.

Као поступак за раздвајања смеше на компоненте раније се користила дестилација воденом паром, али се данас најчешће примењује фракциона дестилација.

Раздвајање мирисне смоле на есенцијално уље терпентина и калофонијум се обично врши у дугачким бакарним дестилационим апаратима. Есенцијално уље дестилује на температури између 100 и 160 °C, остављајући течну смолу, која пролази кроз славину на дну дестилационог апарата и пречишћава се проласком кроз филтер. Боја смоле варира у зависности од старости дрвета из којег се добија и од степена загревања при дестилацији, од тамне скоро катрански црне супстанце преко нијанси браон и жуте до готово перфектно провидне безбојне стакласте масе. У трговини су бројни различити степени оцено квалитета смоле, рангирани су словима од А, најтамније, до N, ехтра бледе, изнад којих је W, као прозрочно стакло, и WW, последњи који има троструку вредност у односу на уобичајан квалитет.

Главни регион за производњу смола је Индонезија, јужна Кина и западни део Вијетнама. Кинеска смола се углавном добија из терпентина врста: *Pinus massoniana* и *Pinus elliotti*. Државе јужног Атлантика и источног залива Сједињених Америчких Држава су такође водећи региони производње смоле. Америчка смола се добија из терпентина врста: *Pinus palustris* и *Pinus taeda*. У Мексику већина смола се добија из свежје течности неколико врста боровог дрвета. Главни извор снабдевања Европе смолом је Француска, где се *Pinus pinaster* навелико гаји.

УПОТРЕБА БИЉНИХ СМОЛА

Биљне смоле су нашле велику примену у различитим гранама индустрије. Смола је састојак мастила за штампање, лакова, лепака, сапуна, средстава за лемљење и воскова за печате. Може да се нађе у средствима за полирање у медицини или у жвакаћим гумама, као и емулгатор у безалкохолним пићима.

У фармацеутској индустрији, смоле су састојци неких лекова, фластера и помада.

Смола се у индустрији користи као прекурсор у средствима за лемљење. Танка оловна жица, која се најчешће користи у електроници, садржи око 1% смоле.

Мешавина катрана и смоле се користи за прављење површина које служе за полирање стакла при прављењу оптичких компонената као што су сочива. Смола се додаје у малим количинама у уља од ланеног семена или за попуњавање рупа које се користе у грађевинарству.

Смола је у широкој употреби због високог капацитета трења:

- Свирачи на гудачким инструментима премазују своја гудала како би када их превлаче преко жица ова треперела и тиме произвођила звук. Друге супстанце као што су: пчелињи восак, злато, сребро, олово или гвожђе се понекад додају у смолу да коригују њена својства - лепљивост, трење и боју тона коју производи.
- Балерине понекад намажу своје балетанке смолом у праху како би смањиле клизање пре него што изађу на сцену - исто се једно време користило у мачевању.
- Јахачи бикова наносе смолу на ужад и своје рукавице.
- Бејзбол играчи и куглаши могу да имају малу количину смоле у праху поред себе, да би је стављали на руке како би боље контролисали лопту.

Док није модификован, природни каучук има веома важну улогу као сиров материјал за израду гуме, али је његова употреба у друге техничке сврхе (као нпр. у индустрији боја и лакова), често могућа само после одређених хемијских модификација.

Гумиарабика се употребљава као лепак, додаток воденим бојама и мастилу, у медицини као пребиотик, и др.

ЗАКЉУЧАК

Хетерогени састав биљних смола отежава њихово дефинисање, утврђивању квалитативног и квантитативног састава, као и редоследа међусобног повезивања компоненти при одређивању структуре. Због ових отежавајућих околности, потпун састав биљних смола је скоро немогуће одредити. Њихова употреба је широко распрострањена.

A B S T R A C T

NATURAL RESINS

Jadranka Miletić, *biochemistry student, Faculty of Chemistry, University of Belgrade, (kovrdzavajaca@yahoo.com)*

Dragana Ćakić, *biochemistry student, Faculty of Chemistry, University of Belgrade, (dcakic84@yahoo.com)*

Plant resins had been having important applications through the past till nowadays. They are present in almost all industries, although they are often replaced with artificial resins. Widely used resins possess specific physical and chemical properties due to their complex composition. Natural resins usually liquid, glassy substances, although some resins are solids and can form crystals. They are composed of the most volatile (liquid) terpene, less volatile (solid) terpene fractions and polysaccharide components which provide stickiness and density to resins. In this paper resins from both deciduous and coniferous plants and are elaborated. Also, production of plant resins and their separation on components is briefly described.

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://waynesword.palomar.edu>

- Beck, C. W.: The Chemistry of Amber. *Estudios del Museo de Ciencias Naturales de Alava* 14 (2): 33-4873-117. Spain, (1999)
- Cleal, C. J.: and Thomas, B. A., *Plant fossils the history of land vegetation*. Woodbridge, Suffolk, UK: The Boydell Press, (1999)
- Göppert, H. R.: Fossile Pflanzenreste des Eisensandes von Aachen. *Nova Acta Academiae C. L. C. Nat., Curi- osum*, 19: 150., (1836)
- Grimaldi, D., Nascimbene, P., Luzzi, K., and Case, G.: North American ambers and an exceptionally diverse deposit from the Cretaceous of New Jersey, USA. World Congress on Amber Inclusions. *Museo de Ciencias Naturales de Alava, Abstracts: Spain*, p. 81., (1998)
- Grujić-Injac, B., Lajšić, S.: Hemija prirodnih proizvoda, Niš, (1983)
- Franks, P. C.: Models of marine transgression-example from Lower Cretaceous fluvial and paralic deposits, north-central Kansas. *Geology* 8(1): 56-61, (1980)
- Langenheim, J. H.: Amber-a botanical inquiry. *Science* 163(3): 1157-1169, (1969)
- Langenheim, J.H.: Plant Resins (Chemistry, Evolution, Ecology & Ethnobotany). Timber Press, Portland Oregon, (2003)
- Petrović S., Mijin D., Stojanović N.: Hemija prirodnih organskih jedinjenja. Tehnološko-metalurški fakultet. Beograd, (2005)
- Perušковић, D., Darić, B.: Biljne sluzi. Hemijski pregled 52(1) 11-16, (2011)
- Prinz, S., Müllner, U., Heilmann, J., Winkelmann, K., Sticher, O., Haslinger, E., Hüfner, A.: Oxidation Products of Abietic Acid and Its Methyl Ester. *Journal of Natural Products* 65(11) 1530-1534, (2002)
- Зандерманн, В.: Природные смолы, скипидары, талловое масло. Лесная промышленность. Москва, (1964).



Вера ОБРАДОВИЋ, Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, Универзитет у Београду, Карнегијева 4, 11120 Београд (e-mail: vobradovic@tmf.bg.ac.rs)

ЕЛЕКТРОСПИНИНГ ТЕХНОЛОГИЈА

Електроспининг је представља технологију добијања нановлакна која све више постоје актуелна у 21. веку. Још увек није у потпуности истражена и њено истраживање представља велики изазов за научнике широм света. Електроспининг је веома распрострањена технологија за електростатичко формирање влакана при употреби електричних сила. Производе се полимерна влакна са пречницима у интервалу од 2 nm до неколико микрометара коришћењем полимерних раствора или раствора природних и синтетичких полимера.

Овај рад обухвата историју електроспининга и опис делова апаратуре за електроспининг. Поштом су наведени утицаји процесних параметара и параметара раствора на морфологију произведених влакана после којих су представљени резултати изведеног експеримента са PVB-SiO₂ композиционим влакнима. На крају је дајт предлог примена електроспинованих влакана.

УВОД У ЕЛЕКТРОСПИНИНГ

Електроспининг технологија је доживела огромни раст у истраживању као и комерцијалну примену у току последње деценије. Помоћу ње се могу производити влакна у субмикронском интервалу које је иначе тешко добити уз помоћ уобичајених спининг (енглески термин *spinning* - извлачење влакана) техника. Са мањим порамом и већом површином у односу на регуларна влакна, електроспинована влакна се успешно примењују на разним пољима као што су нанокатализа, скафолди (енглески термин *scaffold* -

мреже, носачи, подлоге (нпр. за лекове)) у инжењерству ткива, заштитна одећа, филтрација, биомедицина, фармација, оптичка електроника, биотехнологија, одбрана и безбедност и инжењерство животне средине. Уопште, ово је моћна и релативно једноставна техника за производњу нановлакна из различитих полимера. Спинована нановлакна такође пружају више предности као што су изузетно висок однос површине наспрам запремине, складна порозност, њихова растељивост при којој се од њих могу направити разне величине и облици, и могућност контролисања састава нановлакна због постицања жељених резултата из њихових својстава и функционалности [1].

ИСТОРИЈА ЕЛЕКТРОСПИНИНГА

Електроспининг је стара техника. Први пут је посматрана од стране Рејлија, (Rayleigh) детаљно истраживана код Зеленија (Zeleny, 1914) на електроспреју, и патентирана од стране Формхалса (Formhals). Тејлоров рад (Taylor, 1969) који се односи на електрично управљање млазева је поставио основе за електроспининг. Назив „електроспининг“ води порекло од „електростатичког спининга“, и користи се однедавно (отприлике од 1994.-те године), али заправо потиче од пре више од шездесет година. Од 1934.-те до 1944.-те године, Формхалс је публиковао серије патената, описујући експериментални уређај за производњу полимерних нити коришћењем електростатичких сила.

Први патент (US патент број: 2116942) за електроспининг је био предмет за производњу текстилних нити

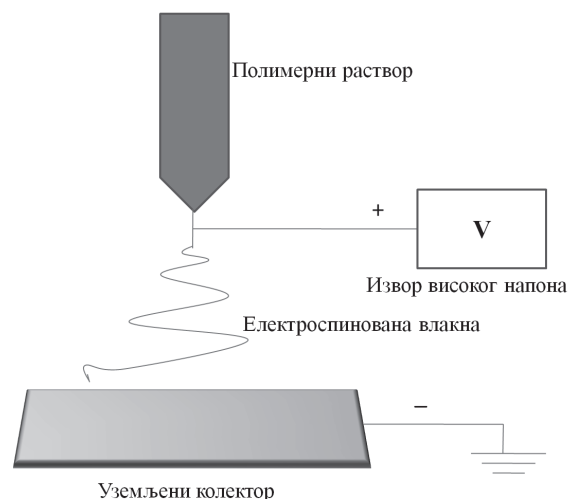
употребом напона од 57 kV за електроспининг целулозног ацетата коришћењем растварача ацетона и монометил етра етилен гликола. Овај процес је патентирао Антонин Формхалс (Antonin Formhals) 1934.-те године. Формхалсов процес спининга се састоји од покретног уређаја за сакупљање нити у истегнутом стању, као што је то цилиндар у уобичајеном спинингу. Од 1980.-их година, а нарочито последњих година, процес електроспининга је задобио више пажње вероватно због повећаног интересовања у нанотехнологији, пошто се веома танка влакна влакнастих структура разних полимера, са пречницима од субмикронских до нанометарских, могу једноставно произвести овим процесом [1].

ПРОЦЕС ЕЛЕКТРОСПИНИНГА

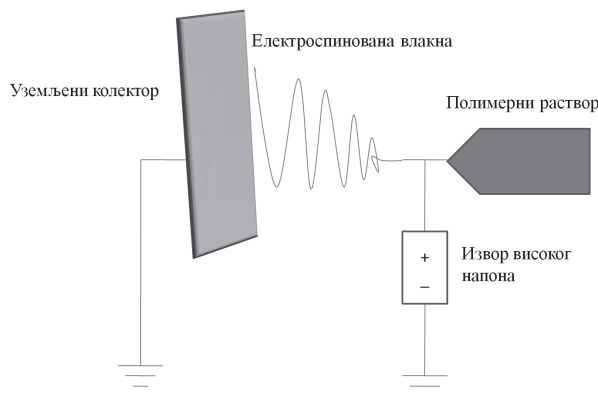
Електроспининг, као спининг техника, представља јединствен приступ који користи електростатичке силе за производњу танких влакана из полимерних раствора или растопа, и тако произведена влакна имају мањи пречник (од нанометра до микрометра) и већу површину у односу на влакна добијена помоћу уобичајених спининг процеса. Поред овога, напон од неколико десетина киловолта је неопходан да изазове електроспининг. Разне технике као што су електростатички преципитатори и спрејеви пестицида раде слично процесу електроспининга који је углавном базиран на принципу јаких, заједничких одбојних електричних сила које могу да надјачају слабије силе површинског напона електрисане полимерне течности. Тренутно постоје два стандардна уређаја за електроспининг – вертикални и хоризонтални (Слика 1 и Слика 2). Са ширењем ове технологије, неколико истраживачких група је усавршило сложеније системе за ефикаснију и више контролисану производњу комплексних структура нановлакна. У те системе, између осталих спадају: вишеслојни електроспининг и мешани електроспининг, израда нановлакна са унутрашњим језгром и електроспининг техника са удубљавањем.

Електроспининг се углавном изводи на собној температури под атмосферским условима [1]. Апарат за електроспининг на Технолошко-металуршком факултету у Београду је приказан на Слици 3.

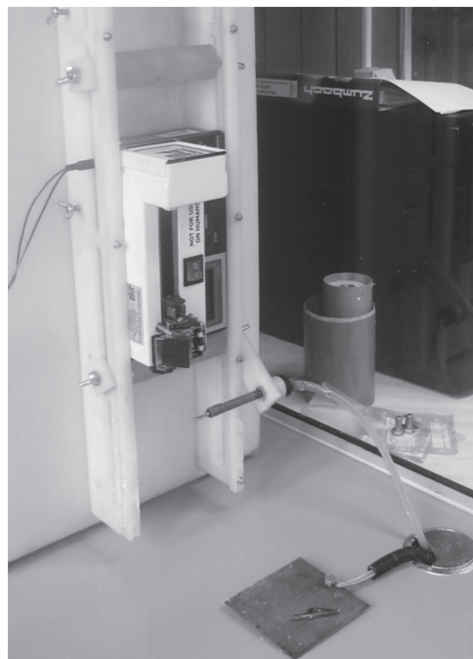
Систем за електроспининг чине три главне компоненте: извор високог напона, млазница (нпр. врх пипете) и уземљена колекторска плоча (што је углавном метални екран, плоча или ротирајућа осовина). Овај систем користи извор високог напона за убацивање наелектрисања одређене поларности у полимерни раствор или растоп, који је потом одвучен ка колектору супротног наелектрисања. Већина ових полимера је растворена у неким растварачима пре електроспининга, и када се у потпуности растворе, формирају полимерни раствор. Полимерни флуид се затим уводи у капиларну цев за електроспиновање. Догађа се да неки полимери могу да емитују непријатне или чак штетне мирисе, тако да процес мора да се обавља у коморама са вентилационим системом. Код процеса електроспининга, полимерни раствор који се одржава помоћу сопственог површинског напона на крају капиларне



Слика 1. Најчешће коришћени уређај за електроспининг



Слика 2. Хоризонтални електроспининг уређај



Слика 3. Уређај за електроспининг на Технолошко-металуршком факултету у Београду

цеви је подвргнут електричном пољу и електрично наелектрисање је индуковано на површини течности због електричног поља. Када примењено електрично поље достигне критичну вредност, одбојне електричне силе превазилазе силе површинског напона. На крају, наелектрисани млаз раствора је избачен из врха Тејлорове купе и нестабилни, брзи удари млаза почињу да се појављују у простору између капиларног врха и колектора што доводи до испаравања растварача, остављајући за собом полимер на колектору [1].

ЕФЕКТИ РАЗЛИЧИТИХ ПАРАМЕТАРА НА ЕЛЕКТРОСПИНИНГ

Процес електроспининга је под утицајем бројних параметара, који се деле на параметре раствора, процесне параметре и амбијенталне параметре. У параметре раствора, између осталих, спадају вискозност, проводљивост, молекулска маса и површински напон раствора. Процесне параметре чине примењено електрично поље, растојање између врха млазнице и колектора и проток напајања. Сваки од ових параметара значајно утиче на морфологију влакана добијених електроспинингом и одговарајућим подешавањем ових параметара добијају се нановлакна жељених пречника и морфологије. Поред ових променљивих, амбијентални параметри обухватају влажност и температуру окружења што игра важну улогу у одређивању морфологије и пречника електроспинованих нановлакна (Табела 1) [1].

Табела 1. Утицај различитих параметара на процес електроспининга

Параметри који утичу на процес електроспининга	
Параметри раствора	Молекулска маса, вискозност, концентрација, напон паре, површински напон растварача, поларност, кристаличност, температура остакљивања
Процесни параметри	Проток напајања, примењени напон, растојање између врха шприца и колектора, пречник игле, геометрија и кретање колектора
Амбијентални параметри	Температура, влажност, проток ваздуха

Параметри раствора

Код електроспининг процеса потребна је минимална **концентрација раствора** за формирање влакана. Требало би да постоји оптимална концентрација раствора за процес електроспининга јер се при ниским концентрацијама формирају грануле уместо влакана, док се при високим концентрацијама не формирају континуална влакна због немогућности добијања тока раствора на врху игле, што доводи до стварања већих влакана.

Молекулска маса полимера јако утиче на реолошка и електрична својства као што су вискозност, површински напон, проводљивост и диелектрична чврстоћа. Ово је други важан параметар раствора који погађа морфологију електроспинованих влакана и углавном се већа молекулска маса полимерних раствора користи у електроспинингу јер обезбеђује жељену вискозност

за стварање влакана. Уочено је да сувише мала молекулска маса полимерних раствора тежи више ка формирању гранула него влакана док већа молекулска маса раствора даје влакна већих пречника у просеку.

Вискозност раствора има важну улогу у одређивању величине влакана и њихове морфологије у току спининга полимерних влакана. Откривено је да са веома малом вискозношћу нема формирања континуалних влакана, док се код веома велике вискозности јавља тешкоћа при избацивању млаза из полимерног раствора. Повећање вискозности или концентрације раствора доводи до раста и униформности пречника влакана. Код раствора мале вискозности, доминантни фактор је површински напон и формирају се једино грануле или грануласта влакна, док се изнад критичне концентрације добија континуална влакнаста структура и на њену морфологију утиче концентрација раствора.

Површински напон, као функција састава растварача игра пресудну улогу у процесу електроспининга и његовим смањивањем код нановлакнастог раствора се могу добити влакна без гранула. Различити растварачи могу допринети различитим површинским напонима. Углавном велики површински напон раствора успорава процес електроспининга због нестабилности млазева и стварања капљица у спреју. Он се одупире истезању површине наелектрисаног млаза јер тежи томе да је смањи [1]. Површински напон се може мењати додатком сурфактаната или јонских соли, што помаже формирању глатких влакана. Облик Тејлорове купе и добијеног млаза, као и брзина депоновања влакана веома зависе од вредности површинског напона [2].

Код диелектричних материјала, са пар изузетака, полимери спадају у највише проводне и наелектрисани јони полимерног раствора имају велики утицај на формирање млаза. **Проводљивост раствора** је углавном одређена врстом полимера, растварачем који се користи и расположивошћу јонизованих соли. Откривено је да се са повећањем електричне проводљивости раствора значајно смањује пречник електроспинованих влакана при чему код раствора ниске проводљивости долази до недовољног издужења млаза изазваног електричном силом који би произвео униформно влакно, тако да се стварају грануле [1].

Избор растварача је кључан за способност формирања влакана, као и њихове порозности. Неопходна је употреба **испарљивог растварача** како би он испарио у довољној количини на путу од врха млазнице до колектора. За формирање влакана је неопходан растварач са високим напонам паре, као што је алкохол. Системи који користе воду као растварач се добро понашају, међутим, уколико напон паре није довољно велики тада се влакна не стварају [3].

Процесни параметри

У процесу електроспининга, пресудан елемент представља **примењени (електрични) напон** у раствору. Само се после постизања прага напона јавља формирање влакана и ово индукује неопходна наелектрисања

трисања на раствору дуж електричног поља и иницира процес електроспининга [1]. Електрични градијент представља покретачку силу за овај процес. Недовољни потенцијал наелектрисања не може да надмаши површински напон полимерне капљице како би се формирала електроспинована влакна. Електроспининг влакана настаје при електричном пољу које је вредности изнад $0,3 \text{ kV/cm}$. Даље повећање напона смањује димензије влакана, да би при јачини поља већој од $1,2 \text{ kV/cm}$ престало то смањење влакана и почело варирање у њиховој величини због растуће нестабилности млаза [4]. Заправо, промене у примењеном напону ће се одразити на облик капљице на отвору млазнице, њено површинско наелектрисање, брзину капања, брзину флуида који тече, и самим тим на морфологију електроспинованих влакана [5].

Проток напајања полимера из шприца је важан процесни параметар који утиче на брзину млаза и проток преноса материје. Пожељнији је мањи проток напајања јер ће растварач имати довољно времена за испаравање. Увек би требало да постоји минимални проток раствора. Откривено је да се са већим протоцима добијају гранулисана влакна због недовољног времена за сушење влакана до спуштања на колектор [1].

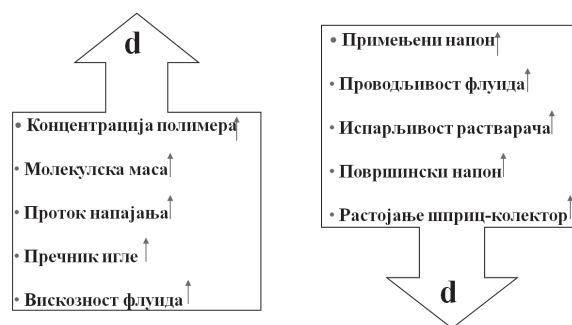
Важан аспект процеса електроспининга је **тип колектора** који се користи. У овом процесу је колектор у служби проводљиве подлоге на којој се нановлакна сакупљају. Углавном се алуминијумска фолија користи као колектор, међутим због тешкоћа код преноса сакупљених влакана и због потребе за уређеним влакнима код разних примена, други колектори као што су проводљиви папир, жичана мрежа, игла, ротациона шипка, ротациони точак, итд. представљају уобичајене типове колектора данашњице [1]. Густина влакана по јединици површине колектора и њихово уређење су под утицајем степена нестајања наелектрисања у односу на депоновање влакана. Употреба металних и проводљивих колектора помаже осипању наелектрисања и смањеном одбијању између влакана. Из тих разлога су влакна глатка и густо пакована. У супротном случају, влакна која су се депоновала на колекторима који нису проводљиви не губе наелектрисања и тиме су расута јер се међусобно одбијају [6].

Раздаљина између врха млазнице и колектора се проучава као други начин за контролисање пречника влакана и њихове морфологије. Откривено је да је неопходно минимално растојање које ће дати влакнима довољно времена за сушење пре него што додирну колектор, иначе ће са дистанцама које су сувише близу или сувише далеко доћи до стварања гранула [1].

Приказ утицаја више важних параметара на димензије пречника влакана дат је Сликаом 4.

Амбијентални параметри

Поред параметара раствора и процесних параметара, постоје и амбијентални параметри у које спадају влажност, температура, атмосферски притисак, итд. Са порастом температуре производе се влакна смањеног пречника. Проучавано је мењање влажности у току



Слика 4. Утицај параметара електроспининга на пречник формираних влакана (пораст : $\uparrow$) [2]

спининга раствора полистирена и показало се да се са повећањем влажности појављују мале кружне поре на површини влакана; даље повећање влажности доводи до коалесценције пора. Откривено је да при веома малој влажности растварач испарава брзо [1].

Формирање йоли(винил бутирал)/силика (PVB/SiO₂) наноконтролних влакана

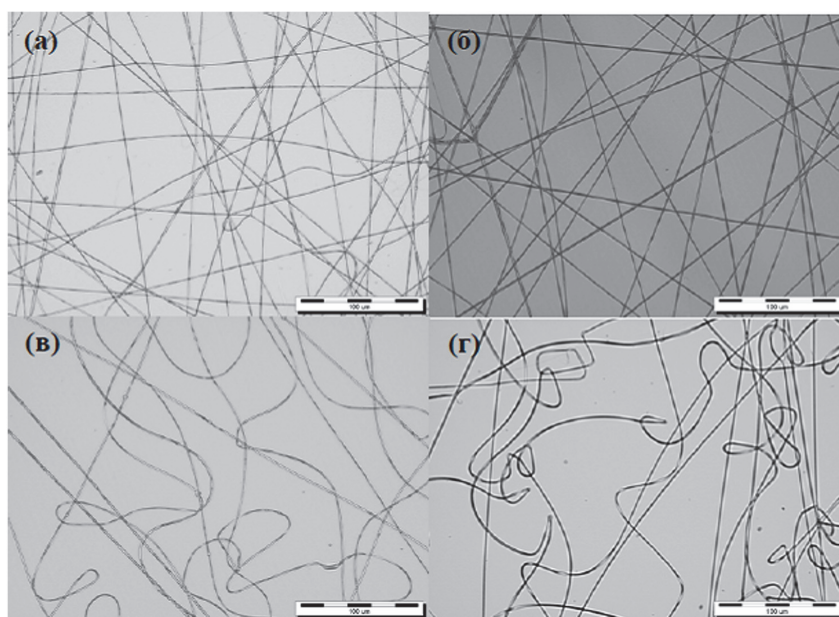
На електроспининг апаратури (Слика 3) су изведени експерименти са производњом поли(винил бутирал)/силика (PVB/SiO₂) композитних влакана код којих се испитивала њихова морфологија са променом њиховог састава и променом процесних параметара.

Силика наночестице су додаване у раствор PVB праха у етанолу (10 мас. %). За експерименте се користио PVB раствор без силика честица, као и са њима (при чему су честице биле немодификоване или модификоване АМЕО силаном, у различитим садржајима). Истраживао се утицај процесних параметара електроспининга које су чинили примењени напон и проток раствора. Сет експеримената се изводио при напонима од 16, 20, 24, 28 и 30 kV, при чему је проток раствора све време био $Q = 1 \text{ mL/h}$. Код друге серије експеримената протоци раствора су износили 0,2, 0,4, 0,6 и 0,8 mL/h, док је примењени напон имао вредност $V = 20 \text{ kV}$. У току електроспининг процеса, произведена нановлакна су се депоновала на равну алуминијумску фолију која је била у служби колектора. У свим случајевима је растојање између врха шприца и колектора било $h = 10 \text{ cm}$.

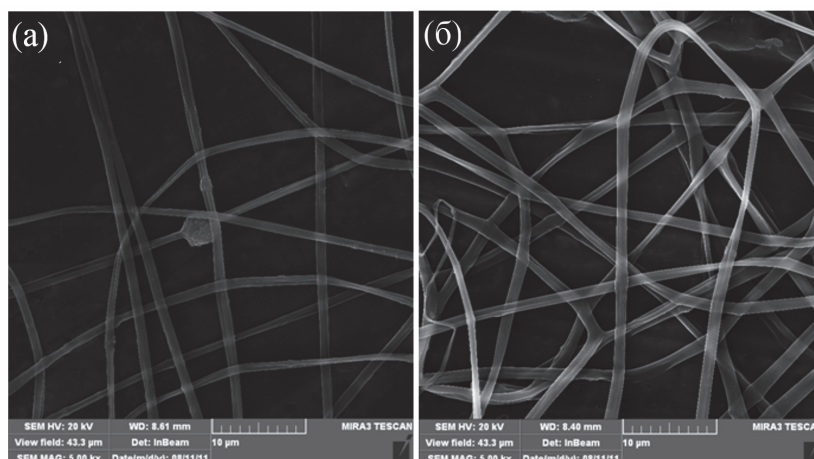
При напонима од 16 kV и 20 kV влакна су била претежно праволинијска (Слика 5(a) и Слика 5(b)), док су се произведена влакна увртала код примењених напона од 24 до 30 kV (Слика 5(v)). Спирална структура формираних влакана је такође уочена при смањењу протока раствора (Слика 5(r)).

Одговарајућа модификација површине силика наночестица се изводила употребом АМЕО силана, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$. Модификација представља хидролизу силана са губитком алкокси група и њиховом реакцијом са хидроксилним групама на површини силика честица.

Слике са скенирајућег електронског микроскопа (SEM микроскопа) су показале појаву да су се силика наночестице које нису модификоване АМЕО силаном



Слика 5. Сlike влакана са оптичког микроскопа (скала 100 μm): (а) PVB са 1 мас.% SiO_2 честицама ($Q = 1 \text{ mL/h}$, $V = 16 \text{ kV}$), (б) PVB са 3 мас.% модификованим SiO_2 честицама ($Q = 1 \text{ mL/h}$, $V = 20 \text{ kV}$), (в) PVB са 5 мас.% SiO_2 честицама ($Q = 1 \text{ mL/h}$, $V = 24 \text{ kV}$), (г) PVB ($Q = 0,4 \text{ mL/h}$, $V = 16 \text{ kV}$)



Слика 6. Сlike влакана са електронског микроскопа (SEM микроскопа): (а) PVB са 5 мас.% SiO_2 немодификованим честицама ($Q = 1 \text{ mL/h}$, $V = 30 \text{ kV}$); (б) PVB са 5 мас.% модификованим SiO_2 честицама ($Q = 1 \text{ mL/h}$, $V = 30 \text{ kV}$)

међусобно спајале и формирале велике агрегате (Слика 6(а)), док су се модификоване силика честице равномерно распоређивале унутар влакана (Слика 6(б)).

ПРИМЕНЕ ЕЛЕКТРОСПИНОВАНИХ ВЛАКАНА

Помоћу електроспининг методе се могу добити разноврсне особине материјала одабиром полимерних, керамичких, металних или композитних нановлакна. Овакав неспецифичан одабир материјала за електроспининг је могућ зато што било какав раствор или течност, који у себи носи наелектрисања и довољно је вискозан да би се истегао без распарчавања у капљице, има потенцијал да буде електроспинован у влакна. Електроспинована нановлакна су углавном на бази по-

лимера, зато што таква влакна не захтевају додатни третман, за разлику од керамичких и металних. Данас се нано честице користе као ојачање матрице у нано-композитима. Међутим, познато је да таква врста ојачања не може поднети велика оптерећења и традиционални композити употребљавају влакна као ојачање. Разлог распрострањене употребе ојачања у виду наночестица је у томе што је друга наноојачања теже произвести. Лакоћа с којом се производе нановлакна коришћењем електроспининг методе је пружила истраживачима могућност да истражују ефективност ојачања у виду нановлакна [1].

Нановлакна пружају везу између нано света и макро света, пошто су њихови пречници реда величине неколико нанометра, док су им дужине у километрима.

Самим тим, нано машине захтевају адекватне структуралне елементе. Познато је да шипке са униформним попречним пресеком имају широку употребу у пројектовању стубова, носача и каблова за постизање већег притиска, слично томе ће се такве особине тражити и у нано структурама [7].

Електроспинована структура се проучава за разновразне биомедицинске апликације, као што су давање лекова организму (до сада је било уобичајено да се лекови уносе орално, или путем инјекција, међутим, сада је могуће давање хемотерапијских агената директно на тумор, на тај начин спречавајући евентуално тровање лековима, пре него што стигну на циљно место), превијање рана и инжењерство ткива. Од горе набројаних области, инжењерство ткива је највише било проучавано. Електроспининг омогућава производњу нановлакнасте основе која опонаша ванћелијску матрицу [8].

Упркос бројним предностима ових влакана, постоје и извесна ограничења. Највећи изазов на који се наишло у употреби електроспинованих матова и скафолда у инжењерству ткива је недостатак миграције ћелија у скафолду са повећањем дебљине приликом засејавања. Исход ћелијске инфилтрације у структуру влакана веома привлачи пажњу захваљујући свом потенцијалу који стагнира у даљим применама електроспинованих мрежа или скафолда у инжењерству ткива. Са коришћењем уобичајених техника електроспининга нановлакна се добијају на начин који је једноставан и није скуп. Како год, овим методом се временом изграђује мрежа са великом густином влакана. Саопштено је да са смањењем пречника електроспинованог влакна расте број међусобних контаката влакана по јединици дужине, као и да опада средњи пречник пора у мрежи. Због свих ових фактора, ствара се велико неслагање у величини између малих пора у структури и већих величина ћелија што онемогућава ћелије да мигрирају и населе унутрашњост скафолда. Ова ограничења могу да спрече развој и примену електроспинованих влакана, нарочито код 3D ткива и органа [1].

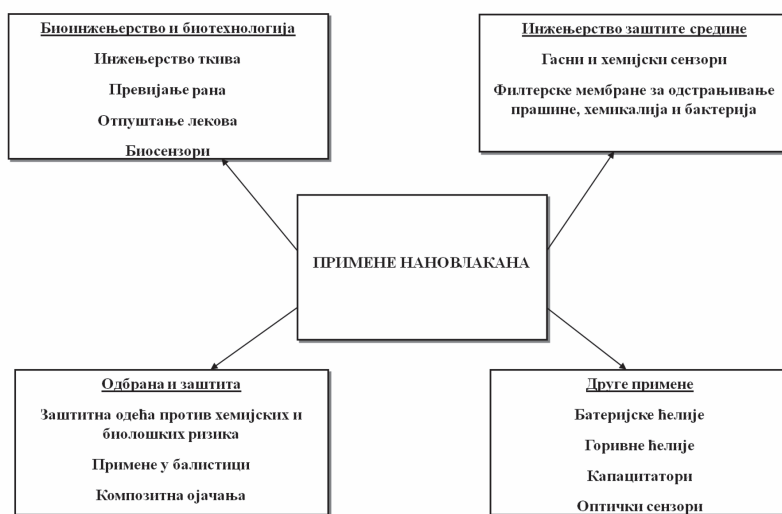
Иако се неткане мембране произведене електроспининг поступком већ неколико деценија користе у филтрацији ваздуха, тек су се недавно почеле проучавати за употребу у третману воде. Разлог вероватно лежи у томе што се доводило у питање да ли су тако направљене мембране способне да издрже високе притиске примењиване у третману воде. Недавно је показано да су електроспиноване мембране јако делотворне као микрофилтери. Више од 99% честица већих од 6 μm је било задржано на мембрани са могућношћу поновне употребе без смањеног флукса.

За заштиту је потребан материјал са разноврсним функцијама. Функције које се уграђују у композите подразумевају детекцију био-хемијских ризика, контакт са ризиком и коначно, неутрализацију ризика. Композит мора, такође, деловати у различитим условима у окружењу и поседовати тражене механичке особине.

Мултифункционално предиво мора бити састављено од нановлакна која су довољно механички јака да издрже процесе плетења и ткања. Јаки наноматеријали се могу уградити у срж нановлакна да би се добила тражена јачина, без ометања функција спољашњих слојева. Пошто је пречник сржи величине једне десетине или једне стотине нанометра, адитиви морају бити још мање величине. Да би се детектовало оштећење предива, корисно је да срж има флуоресцентну активност. Тзв. квантне тачке су познате по својој стабилној флуоресцентној активности, те су тако добар кандидат за њихову инкорпорацију у нановлакна.

Док срж обезбеђује механичку потпору, спољашњи слој има антимикуробну или детоксификациону улогу. Површина нановлакна се може модификовати да функционише као сензор, тако да се било која промена у окружењу може брзо детектовати [8].

Разноврсност примена електроспинованих влакана је илустрована Сликом 7, у којој су наведене и апликације које нису поменуте у тексту [9].



Слика 7. Шематски приказ различитих примена нановлакна

Abstract

ELECTROSPINNING TECHNOLOGY

Vera Obradović, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11120 Belgrade, Serbia

Electrospinning represents a technology for producing polymer nanofibers which is becoming popular in 21st century. It has not yet been investigated completely and its research is a great challenge for scientists around the world. Electrospinning is a widely used technology for electrostatic formation of fibers with the usage of electrical forces. The produced polymer fibers are in diameter between 2 nm and several micrometers, and they are obtained from polymer solutions or melts of natural and synthetic polymers.

The history of electrospinning and the description of the set-up parts for electrospinning are included in this work. The impact of the process parameters and solution parameters on the fiber morphology and the results of the performed experiments with the PVB-SiO₂ composite fibers are presented here. In the end, the summary of the applications of electrospun fibers is given.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Bhardwaj, S.C. Kundu, Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnology Advances* 28 (2010) 325-347.
2. J. J. Stanger, Master Thesis, University of Canterbury, 2008.
3. S. Zhnag, Master Thesis, Graduate Faculty of North Carolina State University, 2009.
4. S. Chakraborty, I. Liao, A. Adler, K. W. Leong, Electrohydrodynamics: A facile technique to fabricate drug delivery systems, *Advanced Drug Delivery Reviews* 61 (2009) 1043-1054.
5. V. Jacobs, R. D. Anandjiwala, M. Maaza, The influence of electrospinning parameters on the structural morphology and diameter of electrospun nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science* 115(5) (2010) 3130-3136.
6. A. Baji, Y. Mai, S. Wong, M. Abtahi, P. Chen, Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties, *Composites Science and Technology* 70 (2010) 703-718.
7. D. H. Reneker, I. Chun, Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning, *Nanotechnology* 7 (1996) 216-223.
8. W. Teo, S. Ramakrishna, Electrospun nanofibers as a platform for multifunctional, hierarchically organized nanocomposite, *Composites Science and Technology* 69 (2009) 1804-1817.
9. S. Karra, Master Thesis, Texas A&M University, 2007.



Наташа БОЖИЋ, Универзитет у Београду, ИХТМ-Центар за хемију, (е-пошта: nbozic@chem.bg.ac.rs)

ХИДРОЛИЗА СИРОВОГ СКРОБА - НОВИ ПРАВЦИ

Побољшање процеса деполимеризације зрна скроба до глюкозе кључни је фактор у смањењу енергетске потрошње у биоконверзији глюкозе у индустријски важна једињења. Код процеса производње диетанола ови кораци обухватају 10-20% укупне енергетске потрошње. Потребда за смањењем енергетске потрошње могла би да се задовољи заменом процеса ензимске хидролизе на високој температуре у течној фази, процесом ензимске хидролизе на нижим температурама и на чврстој фази. Овај процес још назван и хладна хидролиза представља корак напред у зеленој технологији за производњу диетанола, те последњих година у свету расте интерес за развојем оваквој процесу.

УВОД

Скроб је природни, обновиви и биодерадивни полимер који се налази у многим биљкама у којима представља резервну енергију. Скроб је други најзаступљенији биоматеријал у природи [1], те је јефтина сировина за производњу глюкозних, фруктозних и малтозних сирупа, као и за добијање различитих производа њиховом ферментацијом, нпр. састојака хране, органских киселина, биогорива, и других индустријски важних производа.

Деполимеризација гранула скроба до глюкозе резултат је хидролизе α -1,4- и α -1,6-веза између мономера глу-

козе. Од њеног открића 1813. године, па све до седамдесетих година прошлог века за овај процес коришћена је кисела хидролиза. Међутим, употреба киселине на високим температурама (120-150 °C) што је неопходно за овај процес, поред тога што је скупа, доводи до кородирања процесне опреме и стварања нежељених нус-производа уз ограничени принос жељеног производа [2]. Данас се зато за хидролизу скроба примењује ензимска хидролиза при високој температури. Употреба ензима омогућева је проналаском природно постојећих термостабилних бактеријских и гљивичних ензима. Ензимски процес се састоји из три основна корака, Слика 1. У првом кораку 30%-на (по маси) суспензија скроба се кува у присуству амилазе на 90-165 °C, затим се охлади по потреби и термостатира на 90 °C 1-3 сата, а затим охлади на 60 °C и дода глюкоамилаза.

Конвенционална конверзија скроба у глюкозу је ензимски катализован процес хидролизе при високим температурама, а тако висок енергетски утрошак резултује у повећању трошкова добијања производа из скроба. Кључни фактор за развој ефикаснијих процеса са бољим искоришћењем природних ресурса и оптимизованом потрошњом енергије, односно алтернатива ензимском процесу на високој температури, представља могућност употребе ензима који су способни да хидролизују сирови скроб, Слика 1. Штавише, како је енергет-



Слика 1. Схематски приказ конвенционалне и алтернативне ензимске хидролизе скроба по фазама. Применом ензима који хидролизују сирови скроб елиминишу се почетни кораци загревања на високим температурама.

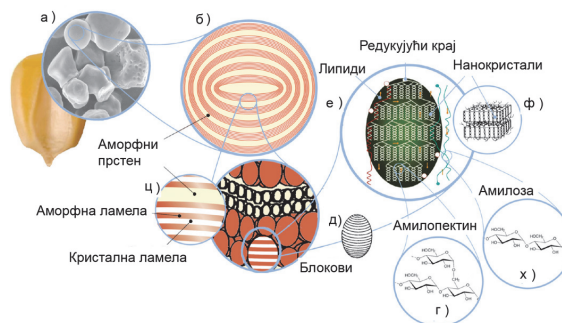
ски ефикаснија алтернатива снижавање температуре процеса конверзије скроба у глюкозу то је употреба ових ензима нарочито пожељна на температурама нижим од температуре гелирања скроба, које су нпр. 54 °C за пшеницу, 60 °C за кромпир и 65 °C за кукуруз [3]. Овај алтернативни процес познат је у литератури као хладна хидролиза скроба. Процес је познат још од другог светског рата [4,5] али му се већа пажња придаје од скоро. Неколико фабрика за производњу биоетанола из кукуруза постоје данас у Сједињеним Америчким Државама [6]. Описани процеси одвијају се на температурама од 40 °C - 65 °C [2].

СТРУКТУРА СКРОБА

Сирови скробови су грануле које могу бити сферне, полиедарске или лентикларне. Скроб из одређене биљке може имати унимодуларну или бимодуларну дистрибуцију (јечам, раж, пшеница). Величина гранула скроба варира од < 110 nm код кромпира, < 30 nm код пшенице, < 25 nm код кукуруза итд [2].

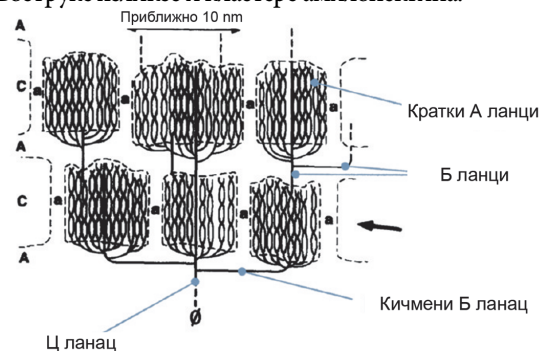
Структура скроба је предмет истраживања дуги низ година и због своје комплексности још увек не постоји опште прихваћен модел. Па ипак, током последње деценије тзв. модел вишескалне структуре почиње да бива доминантан захвањујући истраживањима коришћењем скенирајуће електронске микроскопије [1]. Према овом моделу, Слика 2, гранула скроба (а) се састоји из растућих прстенова (б) који се састоје од блокова (д) изграђених од аморфних и кристалних ламела (ц) које садрже амилопектинске (г) и амилозне (х) ланце.

Већина скробних гранула се састоје из наизменичних ламела аморфних и семикристалних региона [7], као и комплекса липид-амилоза [8]. Структура нелипидне фазе је последица организације амилопектина чији ланци и гране пролазе кроз ламеле. Молекулска структура расте од једне кичме односно Ц ланца који садржи једну редукујућу групу у близини центра грануле до радијалног кластера паралелних ланаца (А и Б) који су повезани α-1,6 гранама [9,10], Слика 3. А ланци су по-



Слика 2. Структура скроба: (а) грануле кукурузног скроба (30 μm), (б) аморфни и семикристални региони тј. прстенови (120-500 nm), (ц) аморфне и кристалне ламеле (9 nm), увеличани детаљи семикристалних региона, (д) блокови (20-50 nm) конститутивна јединица прстена, (е) двоструки хеликси амилопектина који формирају кристалне ламеле блокова, (ф) нанокристали: други облик кристалне ламеле назван нанокристал када се изолује киселом хидролизом, (г) молекулска структура амилопектина, и (х) молекулска структура амилозе (0.1-1 nm) [1].

везани једном, а Б ланци са два или више других ланаца, Слика 3. Ово нам омогућава идеализовани модел структуре скроба који илуструје једноструке хеликсе амилозе и двоструке хеликсе и кластере амилопектина.



Слика 3. Амилопектински кластер модел [1].

Скробови житарица садрже и лизофосфолипиде и слободне масне киселине од 0,5-1% суве масе [11]. Липиди се налазе као слободни или у виду инклузионих комплекса са амилозом. На површини дехидратисаних или влажних гранула скроба посматраних скенирајућом електронском микроскопијом уочавају се депресије које су код скроба из кукуруза насумично дистрибуиране, док су код скробова пшенице и јечма дистрибуиране у виду екваторијалних кластера. Могуће је да су то места архитектонски подложна дејству ензима.

Хидролиза сировог скроба може да прати неколико могућих рута: 1) локална дигестија на површини гранула, 2) центрипетална дигестија дуж ланаца полимера скроба, 3) дигестија по вештачки створеним пукотинама и 4) дифузија кроз структуру скроба до места подложних хидролизаци. Дифузија ензима кроз ултраструктуру грануле без дигестије, услед разлике у величини ензима и пора на скробу није могућа, те произилази да ензим мора иницијално да креира пукотине.

ЕНЗИМСКИ СИНЕРГИЗАМ

До сада је познато неколико ензимских синергија за ефикасну дигестију сировог скроба, и то је најчешће комбинација ендо- и екзо-амилаза [2]. Ефикасност у хидролизису се објашњава чињеницом да када амилазе дејствују у смеси, сваки пут када ендо-амилаза хидролизује скроб, ослобађа већи број супстратних места за екзо-делујуће амилазе, чиме се убрзава конверзија скроба [12]. Ово је показано на растворном скробу, а важи и за сирови скроб, нарочито у каснијим фазама дигестије - када је већина скроба постала растворна. Ипак, и у почетним фазама хидролизе сировог скроба, каталитичким дејством оба ензима у смеси, долази до физичке дезинтеграције структуре скроба и тиме излагања нових супстратних места подложних хидролитичком дејству оба ензима.

ПРЕДНОСТИ И НЕДОСТАЦИ ПРОЦЕСА ХЛАДНЕ ХИДРОЛИЗЕ СКРОБА

Од бројних предности процеса хладне хидролизе скроба могу се издвојити следеће [13]:

1. Уштеда енергије, воде и хемикалија.
2. Мања почетна инвестиција у фабричко постројење услед интегрисања више подпроцеса у производњи.
3. Већи укупан принос биоетанола, јер на нижим температурама не долази до Maillard-ових реакција, чији производи инхибирају квасац који ферментише глукозу у етанол.
4. Мање нежељених продуката као што су глицерол и виши алкохоли, јер се шећери постепено ослобађају, а тиме се смањује и осмотски шок.
5. Повећање квалитета сувог остатка које се користи као сточна храна због нижих температура процесавања.

Наравно, и овај процес као и сви други има и неке недостатке као што су:

1. Већа потрошња ензима услед отежане хидролизе сировог скроба на хладно.
2. Већа подложност микробиолошким контаминацијама које се у конвенционалним поступцима добијања биоетанола елиминишу грејањем.

Бројни су начини побољшавања технологије производње биоетанола, односно бројне су области чијим развојем се може утицати на виши крајњи квалитет производа, од којих су неке и овде наведене [13]:

1. Биљна биотехнологија: развој житарица које имају ген за експресију амилазе.
2. Молекуларна биологија: генетске манипулације микроба у циљу добијања сојева који експримују ензиме за хидролизу скроба.
3. Микробиологија: разумевање метаболичких механизма и адаптације ћелија квасца толерантних на високе концентрације етанола.
4. Ензимска технологија: протеински инжињеринг за развој ензима са побољшаним деловањем на сирови скроб.
5. Процесни инжињеринг: интегрисање процесних корака нпр. симултана сахарификација и ферментација.

ЕНЗИМИ КОЈИ ХИДРОЛИЗУЈУ СИРОВИ СКРОБ

Ензими који хидролизују сирови скроб укључују α -амилазе, глукоамилазе, глюкозидазе, изоамилазе, β -амилазе, циклодекстрин-гликозилтрансферазе итд. Постоје две фамилије ендо-амилаза: (1) α -амилазе које насумично хидролизују α -1,4-везе између суседних глукоза у полимерима амилозе и амилопектина тако да настају декстрини и (2) изоамилазе које хидролизују α -1,6-везе на местима гранања у амилопектину [14]. Екзо-ензими хидролизују терминалне везе, почевши од нередукујућег краја полимера глукозе. Глукоамилазе на овај начин продукују β -глукозу хидролизујући и α -1,4- и нешто спорије α -1,6-везе. Глюкозидазе ослобађају α -глукозу хидролизом α -1,4-веза, док β -амилазе продукују β -малтозу, а малтогене α -амилазе α -амилозу.

До сада је познато више примера α -амилаза које могу директно да хидролизују сирови скроб на температурама нижим од температуре гелирања, али малом броју ових природно идентификованих ензима су идентификовани и контролни гени који су затим и пребачени у неки погоднији хетерологни систем за експресију [2]. Идентификација оптималних амилаза зависи од супериорних кинетичких могућности ензима као што су активност, стабилност, инхибиција и сл. и није једноставан процес, јер многе врсте продукује мултипле форме α -амилаза од којих немају све исту ефикасност за хидролизу сировог скроба, а и скробови, у зависности од тога из које биљке потичу, различито су подложни хидролизису.

Примера ради, сирови скробови из житарица се комплетније и брже хидролизују него скробови из кртола и корења када је реч о дигестији једним, пречишћеним ензимом. Даље, већина до данас описаних α -амилаза које су способне да хидролизују сирови скроб, своју ефикасност тешко испољавају на кромпировом скробу, а како су кукуруз, пшеница и кромпир најважнији извори скроба у Европи, ензими који су способни за ефикасну хидролизу ових типова скроба су економски атрактивнији, нарочито у погледу развоја такозваних зелених процеса производње коришћењем обновљивих ресурса. На ефикасност хидролизе утиче и тип ензима, концентрација ензима, реакционо време, температура, присуство инхибитора и сл [15].

Један такав ензим способан за директну хидролизу различитих сирових скробних гранула са високом ефикасношћу је α -амилаза детектована у соју *Bacillus licheniformis* ATCC 9945a. Овај ензим је прво продукован, а затим пречишћен и окарактерисан [16]. Показано је да се ген састоји из 1452 базна пара, односно да кодира протеин од 483 аминокиселине. Поређењем аминокиселинских секвенција овог соја са другим α -амилазама *Bacillus* sp. из доступних база података утврђен је висок степен идентичности.

ЕКСТРАЦЕЛУЛАРНА ПРОДУКЦИЈА РЕКОМБИНАНТНЕ α -АМИЛАЗЕ

У циљу добијања амилаза из *Bacillus* sp. у великим количинама оверекспресија у неком добро познатом ре-

комбинантном домаћину је предност. *Escherichia coli* је до данас најједноставнији и један од најкоришћенијих експресионих система и домаћин је избора за синтезу рекомбинантних протеина на великој скали [17]. С напретком генетских стратегија превазиђени су и специфични изазови везани за одређене протеине, чиме је проширен спектар употребе *E. coli* експресионих система. Ови системи се одавно примењују за продукцију потпуно активних протеина унутарћелијски, и много ређе, ванћелијски [18,19]. Најважније предности секреције рекомбинантних протеина у ферментациони медијум или периплазму су:

- бржи тзв. „downstream processing“, односно пречишћавање производа,
- већа стабилност и растворљивост производа,
- већа биолошка активност и квантитативније увијање и процесовање добијеног протеина.

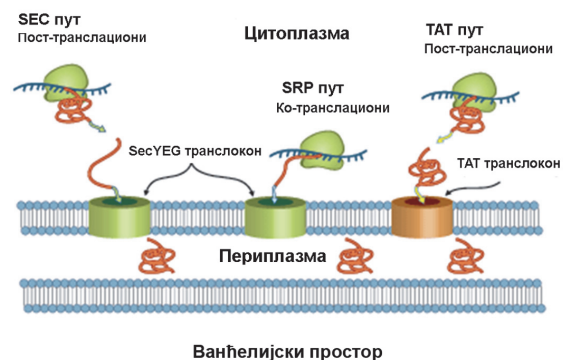
Секреција протеина код *E. coli* је комплексан процес јер протеини морају да прођу кроз две мембране посредством једног од могућих најмање пет механизма транслокације од којих у сваком учествује неколико протеина. За продукцију рекомбинантних протеина најчешће се користе експортни системи тип I и II. Тип II, Слика 4, је двостепени процес који може да се одвија преко три могућа пута, од којих је SRP (скраћеница од назива на енглеском: signal recognition particle) зависан пут релативно скоро описан, а показано је да сигналне секвенције (као што је секвенција за протеин DsbA) које потпомажу ко-транслациону транслокацију побољшавају и транслокацију хетерологних протеина [20]. Стога циљање рекомбинантних прекурсора у ко-транслациони (SRP) зависан пут, Слика 5, за последицу има значајно веће нивое периплазматичних протеина, него када се они диригују пост-транслационо преко SecYEG транслоказе [21]. SRP је рибонуклеопротеин који препознаје N-терминалну сигналну секвенцију протеина док се он синтезиује на рибозому и води га до плазма мембране прокариотске ћелије. Због свега наведеног, а и како је то релативно нов и не толико експлоатисан, овај систем је погодан за тестирање екстрацелуларне рекомбинантне продукције α-амилазе из *B. licheniformis*.

Ген за α-амилазу (amy) из *B. licheniformis* може да се клонира и експримује у *E. coli* унутарћелијски и ванћелијски коришћењем различитих плазмидних конструкта, нпр. pET21a(+) експресионог вектора који је под контролом T7 промотера (унутарћелијски) и pDA експресионог вектора под контролом trc промотера (ванћелијски), Слика 6. Овај други представља нови приступ за развој система за екстрацелуларну продукцију рекомбинантних протеина, а секреција генског производа тригерована је фузијом за сигнални пептид DsbA протеина.

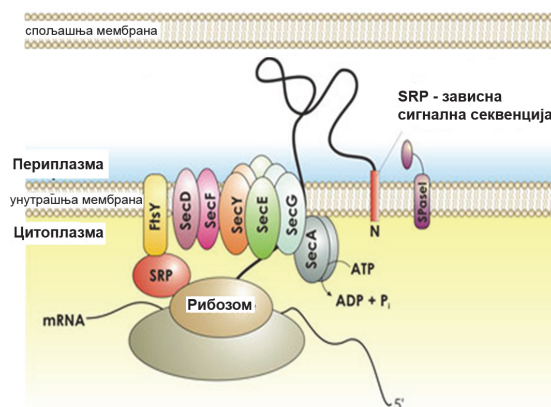
Пречишћени ензим има рН оптимум (6,5), температурни оптимум (90°C) и високу ефикасност за хидролизу различитих сирових скрובה испод температуре гелирања скрובה упоредиву са нативним ензимом.

Потенцијал способности рекомбинантне амилазе за хидролизу сирових скрובה испитан је праћењем пораста хидролизе сирових кукурузних, кромпирових, ренових и пшеничних скробних гранула у кратком временском року. Ефикасност је потврђена и посматрањем скробних гранула пре и после хидролизе под светлосним микроскопом, где је јасно уочено смањење броја гранула, а видљива су и оштећења на постојећим зрнима, Слика 7.

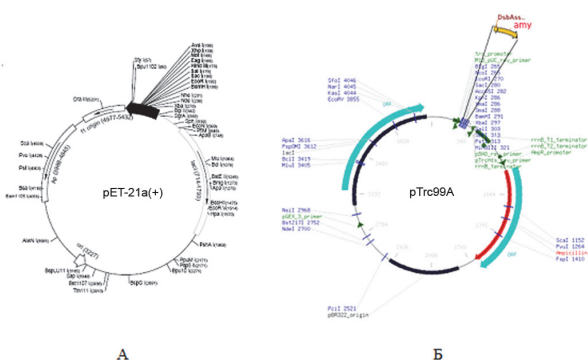
50 Хемијски иреплед



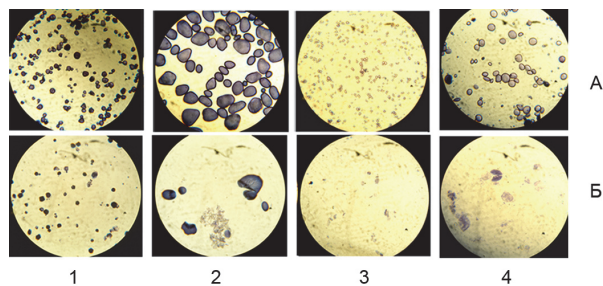
Слика 4. Пuteви секреције протеина код *E. coli* експортног система типа II



Слика 5. SRP-посредован ко-транслациони експорт протеина код *E. coli*



Слика 6. Плазмидни конструкти за експресију α-амилазе. А) pET21a(+) експресиони вектор, Б) pDA-amy експресиони вектор.



Слика 7. Скробне грануле А) пре и Б) после хидролизе посматране под светлосним микроскопом. 1) кукурузни, 2) кромпиров, 3) ренов и 4) пшенични скроб

ЗАКЉУЧАК

Кључни фактор за развој ефикаснијих процеса са бољим искоришћењем природних ресурса и оптимизованом потрошњом енергије, односно алтернатива ензимском процесу хидролизе скроба на високој температури, представља могућност употребе ензима који су способни да хидролизују сирови скроб на температурама испод температура гелирања скроба.

Један такав ензим способан за директну хидролизу различитих сирових скробних гранула са високом ефикасношћу је α -амилаза детектована у соју *Bacillus licheniformis* ATCC 9945a.

Ген за овај ензим је клониран у *E. coli*, а коришћењем DsbA сигналне секвенције постигнута је ефикасна секреција рекомбинантне α -амилазе. Особине рекомбинантног ензима који поседује особине нативног ензима упућују на добар потенцијал употребе приступа базираног на сигналној секвенцији за DsbA протеин у екскреторној продукцији потпуно активних рекомбинантних ензима.

Рекомбинантна α -амилаза високо је ефикасна у хидролизе сировог скроба чиме потврђује висок потенцијал за зелени процес производње биоетанола.

Abstract

COLD HYDROLYSIS OF STARCH – NEW TRENDS

Nataša BOŽIĆ, University of Belgrade, ICTM-Center of Chemistry, (e-mail: nbozic@chem.bg.ac.rs)

Improved depolymerization of grain starch to glucose is crucial for reduction of energy use in the bioconversion of glucose to industrially important compounds. In fuel ethanol production, these steps use 10–20% of the energy content of the fuel ethanol. The need to minimize energy use can be met by replacing high-temperature, liquid-phase, enzymatic digestion with low temperature, solid-phase, enzymatic digestion. Also called cold hydrolysis, the approach is a step

toward a “green” method for the production of fuel ethanol, and because of this there has been increased recent world interest in this approach.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Le Corre, J. Bras, A. Dufresne, *Biomacromolecules* 11 (2010) 1139.
2. G. H. Robertson, D. W. S. Wong, C. C. Lee, K. Wagschal, M. R. Smith, W. J. Orts, *J. Agric. Food Chem.* 54 (2006) 353.
3. S. Rahman, *Food Properties Handbook*, CRC Press: Boca Raton 1995.
4. A. K. Balls, S. Schwimmer, *J. Biol. Chem.* 156 (1944) 203.
5. S. Schwimmer, *J. Biol. Chem.* 161 (1945) 219.
6. D. Berven, *Ethanol Producer* 11 (2005) 67.
7. G. T. Oostergetel, E. F. J. van Bruggen, *Carbohydr. Polym.* 21 (1993) 7.
8. K. R. Morgan, R. H. Furneaux, N. G. Larsen, *Carbohydr. Res.* 276 (1995) 387.
9. R. F. Tester, J. Karkalas, X. Qi, *J. Cereal Sci.* 39 (2004) 151.
10. R. F. Tester, J. Karkalas, X. Qi, *World's Poult. Sci. J.* 60 (2004) 186.
11. W. R. Morrison, D. L. Mann, W. Soon, A. M. Coventry, *J. Sci. Food Agric.* 26 (1975) 507.
12. W. J. Wang, A. D. Powell, C. G. Oates, *Bioresour. Technol.* 55 (1996) 55.
13. A. M. Castro, L. R. Castilho, D. M. G. Freire, *Biomass Conv. Bioref.* 1 (2011) 245.
14. D. W. S. Wong, G. H. Robertson, α -Amylases. In *Handbook of Food Enzymology*, Chapter 56, Eds. J. R. Whitaker, A. G. J. Voragen, D. W. S. Wong, Marcel Dekker: New York, 2002.
15. A. Kimura, J. F. Robyt, *Carbohydr. Res.* 277 (1995) 87.
16. N. Božić, J. Ruiz, J. López-Santín, Z. Vujčić, *Biochem. Eng. J.* 53 (2011) 203.
17. J.-M. Puertas, B. L. Nannenga, K. T. Dornfeld, J.-M. Betton, F. Baneyx, *Prot. Exp. Purif.* 74 (2010) 122.
18. F. Baneyx, *Curr. Opin. Biotechnol.* 10 (1999) 411.
19. F. J. Mergulhao, D. K. Summers, G. A. Monteiro, *Biotechnol. Adv.* 23 (2005) 177.
20. D. Steiner, P. Forrer, M. T. Stumpp, A. Pluckthun, *Nat. Biotechnol.* 4(7) (2006) 823.
21. C. F. Schierle, M. Berkmen, D. Huber, C. Kumamoto, D. Boyd, J. Beckwith, *J. Bacteriol.* 185(19) (2003) 5706.



ВЕСТИ из ШКОЛЕ ВЕСТИ за ШКОЛЕ



Милан СТОЈКОВИЋ, наставник хемије у ОШ „Ђура Јакшић“, Јелашница и ОШ „Лела Поповић“, Миљковац, Ниш. Универзитет Фридрих Шилер, Јена, Хемијско-геолошки факултет, Институт за Дидактику хемије (e-mail: milan.stojkovic@uni-jena.de)

ПРИМЕНА САВРЕМЕНИХ НАСТАВНИХ СРЕДСТАВА У ОБЛАСТИ ХЕМИЈЕ - РАЧУНАРИ, РАЧУНАРСКИ ПРОГРАМИ И ИНТЕРНЕТ

УВОД

Творац дидактике и модерне школе Јан Амос Коменски^{а)} (Jan Amos Komenský) је још у XVII веку исти-

цао да се упознавање спољног света остварује посредством чула. Из тог разлога настава у школама мора бити заснована на принципу очигледности [1].

^{а)} Јан Амос Коменски (1592–1670) је био чешки учитељ, научник, теолог, педагог, хуманиста, филозоф и политичар. Сматра се оцем модерне наставе и реформатором образовног система. Творац је тзв. предметно-часовно-разредног система рада и писаца књиге „Велика Дидактика“ (Didactica Magna).

Међутим, формирање хемијских појмова обично не може започети непосредним посматрањем објеката о којима се учи, јер ученицима не можемо показати атом, молекулу, хемијску везу итд. Као помоћ око лакшег формирања хемијских појмова и бољег разумевања апстрактног градива, у настави хемије користе се наставна средства као што су узорци супстанци, модели молекула и кристалних решетки, слике и фотографије, едукативни филмови и сл. [2-4]. Уџбеник, разне збирке и приручници такође спадају у наставна средства [2-4]. И поред овако великог избора, током последњих двадестак година, једно потпуно ново наставно средство успело је да се избори за своје место у настави хемије и других школских предмета, а захваљујући својој ефективности у приближавању комплексних појмова и процеса ученицима, оно полако преузима примат над осталим наставним средствима. Реч је о рачунару.

РАЧУНАРИ КАО НАСТАВНА СРЕДСТВА И ЊИХОВА ПРИМЕНА У НАСТАВИ ХЕМИЈЕ

Рачунари су се у нашим школама први пут појавили осамдесетих година прошлог века и то најпре у специјализованим школама, као што су Математичка гимназија и средње стручне школе. На супрот рачунарима тога времена, који су имали релативно ограничене могућности [5], рачунари данашњице имају обиље функција. Њихова главна предност је у томе што, на једном месту, омогућавају репродукцију информација различитог типа, као што су звучни и видео записи, слике, текстови, тродимензионалне структуре и сл. Због тога је, данас, употреба рачунара саставни део наставе свих школских предмета, а у настави хемије она је од великог значаја из више разлога.

Један од најзначајнијих је свакако то што се на монитору рачунара у тродимензионалној форми и из различитих углова могу приказати структурни модели атома, молекула и кристалних система. Употребом рачунара поједностављено је и приказивање сложених хемијских процеса као и производних технолошких поступака у индустријским постројењима. Рачунар омогућава коришћење извора информација који су, уместо у штампаном, доступни искључиво у електронском облику на CD-у или DVD-у, што је данас све чешћи случај са разним енциклопедијама, лексиконима и додацима квалитетних светских уџбеника.

Поред тога, најновије информације и открића из свих области науке, које се објављују у водећим светским научним часописима, доступни су читаоцима из целог света путем интернета. Почети интернет мреже везани су за војни пројекат који је крајем шездесетих година двадесетог века спроведен у Сједињеним Америчким Државама (САД). Пројекат је носио назив: „ARPANET-Advanced Research Projects Agency Network“, а његов основни циљ је био повезивање рачунара у јединствену

мрежу, посредством које би се омогућила комуникација између војних центара, у случају изненадног нуклеарног напада [6]. Данас, осим што представља богат извор информација из свих животињских сфера, интернет је и моћан глобални комуникациони систем, који омогућава брзу, ефикасну и јефтину размену података између корисника из свих делова света. На светском нивоу се број корисника интернета на свака три месеца удвостручује.

Рачунар спада у ред најзначајнијих техничких средстава за вршење математичких прорачуна, што је још један од разлога због којих је применљив у области хемије. Прорачуни који су неопходни за ефикасно управљање технолошким процесима у индустрији, и изводе се помоћу математичких рачунарских програма [7].

Извођење оваквих прорачуна захтева, како добро познавање сложених математичких операција, тако и способност рачунарског програмирања, уз коришћење већег броја програмских језика. Нпр., израчунавање приноса органских реакција засновано је на примени линеарних једначина и метода емпиријског одређивања криве (*curve fitting*), док се систем матрица и интеграла користи да би се дефинисали облик, величина и положај атомских и молекулских орбитала [7].

Видови примене рачунара у настави хемије, који су презентовани у овом раду, развијени су током дугогодишњег радног искуства у области информатике и хемије у ОШ „Ђура Јакшић“, Јелашница и ОШ „Лела Поповић“, Миљковац, општина Ниш.

Чињеница је да се применом рачунара у настави хемије олакшавају и унапређују рад наставника и ученика, како у току теоријске, тако и у току практичне наставе. У теоријском делу наставе рачунар пружа велике могућности, јер се помоћу њега могу приказати структуре атома и молекула, разни хемијски процеси, на сликовит начин објаснити основни хемијски закони и сл. Структуре молекула, атома и кристалних система јасније су, ако се прикажу у три димензије на монитору рачунара, него у оквиру једнодимензионалних или дводимензионалних приказа на сликама или графоскопским слајдовима. Сложени механизми реакција у органској хемији, такође ће се боље приближити ученицима уз коришћење компјутерских програма, прилагођених настави хемије. Постоје и рачунарски програми у оквиру којих се, корак по корак, приказују симулације одвијања појединих хемијских реакција, као и програми који омогућавају селективни унос параметара као што су температура, притисак, концентрације реактанта, присуство или одсуство катализатора, како би ученици могли да прате како промена ових параметара утиче на одвијање одабраних реакција у органској и неорганској хемији.

Рачунски задаци, као и поступци за извођење експерименталних вежби, такође се ученицима

могу приказати посредством рачунара. Применом програма као што су Word, Power Point и Paint, ученици могу да саставе дневник лабораторијских вежби, у оквиру кога ће, за сваки оглед који су извели, навести списак неопходних хемикалија и лабораторијског прибора, описати поступак за његово извођење, навести запажања и резултате до којих су дошли, а хемијске реакције које су се одиграле представити одговарајућим једначинама хемијских реакција. Коришћењем интернета, ученици могу да дођу до додатних информација и евентуалних алтернативних поступака за извођење ових огледа, а могу се информисати и од другим огледима везаним за област коју тренутно изучавају на часовима хемије, а које, из било ког разлога, у току лабораторијских вежби не могу да изведу.

Ученици више пута могу да понове извођење, и на тај начин вежбају поступак примене појединих квантитативних аналитичких техника, захваљујући тзв. компјутерским виртуелним лабораторијама [8]. Симулацијом огледа у виртуелним лабораторијама, између осталог, избегава се директан контакт ученика са опасним супстанцама као што су нпр., бели фосфор, азотна киселина, натријум, хлор, бром. Упркос томе што ученици мануелно не изводе поступке у којима се овакве хемикалије користе, кроз симулације огледа у виртуелним лабораторијама, они ипак стичу увид у то како се изводе експерименталне технике са оваквим хемикалијама [8].

Уместо класичних картотека у којима се чувају досијеи ученика, резултати тестова, семинарских радова и сл., наставник, применом одговарајућих програма, може да формира компјутерску базу ових података. Листа лабораторијског прибора и хемикалија, уређаја и апарата, као и наставних средстава којим наставник располаже, такође може да се формира и чува и на овај начин, а наставник у било ком тренутку брзо и лако може да јој приступи. Наставник, такође, може уз помоћ рачунара да организује додатне активности као што су школски квизови знања, дебате, такмичења и сл.

Рачунари се могу користити за израду тестова за проверу знања. Састављање ових тестова помоћу рачунара не изискује много времена, релативно је једноставно и захтева познавање основних вештина рада са рачунарским програмима.

РАЧУНАРСКИ ПРОГРАМИ КОЈИ СЕ КОРИСТЕ У НАСТАВИ ХЕМИЈЕ

Савремене информационе технологије пружају велике могућности за унапређивање наставе готово свих школских предмета. Наставници су у прилици да применом различитих рачунарских програма визуелно приближе сложене структуре и процесе о којима су ученици раније учили само кроз писане изворе, слике или графоскопске фолије.

Избор рачунарског програма који ће се користити у настави зависи од природе садржаја наставне јединице која се обрађује, али одређен је и нивоом информатичког образовања наставника и његове способности да наставу организује на тај начин. У настави хемије могу се користити програми који нису специјализовани само за хемију, као што су, на пример, Paint, Word, Power Point и Corel Draw.

Paint је један од многобројних програма за цртање. У поређењу са другим програмима из ове категорије има релативно скромне могућности, али предност му је што је једноставан за савладавање и примену [9]. Управо због тога се лако може искористити приликом обраде градива о структури атома и молекула, састављању хемијских формула и једначина хемијских реакција (дозвољава да се индекси, коефицијенти и хемијски симболи који су део хемијске формуле, могу да пишу и, у случају грешке, бришу, појединачно и независно од остатка формуле).

Применом програма Paint ученици могу да вежбају састављање хемијских формула и хемијских једначина. Предност програма Paint огледа се у јасноћи приказаних структура атома и молекула, гледано у односу на четири могућа нивоа сложености приказа. Наиме, већини ученика је доступнији и разумљивији ниво слика (трећи ниво), него апстрактни ниво (четврти ниво, карактеристичан за бројеве) [10], због чега се приказивањем структура атома и молекула путем нивоа слика у програму Paint, код ученика постижу бољи резултати, него када се структура супстанце објашњава путем црно-белих слика или математичких модела. Коначно, трећа веома значајна карактеристика Paint-а, односи се на могућност коришћења, преноса и повезивања података из овог програма са подацима из програма Word и Power Point.

Word је програм који се примарно користи за писање и обраду текстуалног материјала, као и за рад са једноставним табелама и графиконима [9]. Припрема штампаног материјала за ученике за наставне јединице као што су, на пример, Периодни систем елемената (ПСЕ), валенца елемената, хемијска веза, може се реализовати уз помоћ овог програма. Такође, ученици га могу користити за израду семинарских радова.

Једноставна и брза израда табела у Word-у, могућност приказивања података у различитим бојама и величинама, као и могућност уноса разних додатних симбола, унапређују приказивање ПСЕ и доприносе разумевању закона периодичности, положаја, врсте и својстава хемијских елемената, разлике између група и периода. Ако су у Word програму написани симболи елемената заједно са њиховим атомским и масеним бројевима, и направљена празна табела у облику ПСЕ, ученицима се може задати да сами, следећи закон периодичности, саставе ПСЕ. По истом принципу, може

се саставити табела расподеле елемената по електронегативности (Полингова табела), као и табела физичко-хемијских својстава елемената.

Подаци из семинарских радова и резултати школских истраживачких пројеката, чије приказивање захтева креирање табела, графика и слика, могу се презентовати комбиновањем програма Word и Power Point.

Power Point је мултимедијални програм који пружа могућност репродукције и повезивања у јединствени документ више различитих типова информација међу којима су текст, звучни запис, слике и видео запис [9]. Овај програм може да повеже и прикаже податке из других програма програма попут Word-а, Exel-а и Paint-а, због чега представља ефикасну замену за низ класичних наставних средстава. Power Point се може користити приликом обраде наставних јединица из области органске хемије, електронске конфигурације атома, структуре кристалних система, формирања хемијских веза, задатака из стехиометрије и процентног састава раствора, основних хемијских закона и сл. Захваљујући овом програму, модели атома и молекула, ковалентна и јонска веза, структуре органских молекула и кристалне структуре, нису приказани у статичном облику (као што је то случај у Paint и Word програму), већ као део кратких филмова, симулација и слајд-шоу презентација које ученицима визуелно дочаравају процесе формирања хемијске везе и кристалног система, као и модел атома и молекула.

Примена Power Point-а доприноси бољој прегледности и лакшој визуелизацији разних структурних модела и процеса који се налазе на нивоу апстракције (четврт ниво - ниво бројева) [10]. Чак иако наставник није у могућности да поједине хемијске законе и принципе приближи ученицима кроз извођење огледа или ако због недостатка материјала не може да састави структурне моделе сложених молекула, ово градиво, изложено уз коришћење репрезентативних анимација, схема, слика, филмова и 3D структура у оквиру Power Point презентација, ученицима постаје далеко јасније него када о њему уче искључиво из текстуалних извора.

У Power Point-у је, такође, могуће и састављање и приказивање симулација различитих хемијско-технолошких процеса (производње амонијака Хабер-Бошовим поступком, производња полимера, сапуна и детерџената, прерада нафте, производња атомске енергије) [11].

Power Point се у настави хемије највише користи у сврху састављања презентација у оквиру којих ће бити представљено градиво нових наставних јединица, поступци решавања рачунских задатака, питања на квизовима и тестовима за проверу знања и сл. Такође, и сами ученици израђују Power Point презентације својих семинарских радова или истраживачких пројеката које су спровели.

Приликом коришћења Power Point програма у настави мора се водити рачуна да се не претера са употребом "специјалних ефеката". Цела композиција презентације која укључује изглед подлоге слајдова, разне слике, текстове исписане словима одређеног облика, боје и величине, звучне и видео додатке, 3D структуре и сл., мора бити таква да на најлакши и најбржи начин води ка постизању циљева постављених за наставну јединицу која се обрађује, а не да, услед претераног истицања појединих њених компонената, непотребно скреће пажњу ученика на ствари које нису од великог значаја.

Corel Draw је програм кога најчешће користе графички дизајнери. Далеко је тежи за савладавање од програма Paint, али зато пружа и знатно веће могућности када је реч о рачунарском цртању [9]. У настави хемије, првенствено се користи за приказивање структуре сложених органских молекула масти, угљених хидрата, аминокиселина и протеина. Структуре приказане у Corel Draw програму налазе се на трећем и четвртном нивоу апстракције [10], јер су геометрија (просторни распоред атома у молекулу) и слика (структура) молекула међусобно повезани.

ПИСАЊЕ ХЕМИЈСКИХ СИМБОЛА И ФОРМУЛА ПОМОЋУ РАЧУНАРСКИХ ПРОГРАМА

Приликом избора наставних садржаја хемије који ће се реализовати коришћењем рачунарских програма наведених у претходном одељку, морају се, поред природе самог градива, узети у обзир и фактори као што су предзнање ученика из области хемије, познавање рада на рачунару и способност коришћења програма како ученика тако и самог наставника, као и термини у којима је школски кабинет за информатику слободан за организовање оваквог вида наставе.

Коришћење рачунарских програма у настави хемије у овом раду биће приказано на примеру наставне јединице за 7. разред основне школе: „Писање хемијских симбола и молекулских формула“.

ПИСАЊЕ ХЕМИЈСКИХ СИМБОЛА И ФОРМУЛА

У оквиру обраде наставне јединице ученици најпре треба да одговоре на питања из следећа три задатка у Word програму.

Задатак 1. а) Из датог низа издвојите хемијске симболе и хемијске формуле:

$\text{H}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{C}, \text{O}, \text{CO}_2, \text{N}, \text{N}_2, \text{NH}_3, \text{S}, \text{SO}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$.

Тачан одговор ученика:

Симболи елемената: $\text{H}, \text{C}, \text{O}, \text{N}, \text{S}$

Формуле молекула: $\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{NH}_3, \text{SO}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$

Задатак 2. а) Наведите назив сваке од компоненти следеће хемијске формуле:



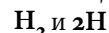
Тачан одговор ученика:

2 - коефицијент;

H - симбол водоника;

2 - индекс.

б) Наведите квалитативно и квантитативно значење следећа два записа:



Тачан одговор ученика:

H_2 - један молекул водоника;

2H - два атома водоника.

Задатак 3. а) Колико је молекула једињења које се назива азот(II)-оксид, молекулске формуле NO , приказано у следећем примеру:



Тачан одговор ученика:

Два молекула азот(II)-оксида

б) Напишите хемијску формулу азотне киселине:

Тачан одговор ученика:



в) Колико атома водоника, азота и кисеоника садрже три молекула азотне киселине?

Тачан одговор ученика:



Број атома водоника: 3 ; Број атома азота: 3 ;

Број атома кисеоника: 9 .

Припрему и избор задатака врши наставник. Сви задаци чувају се у Word документу под називом: „Задаци-хемијски симболи и молекулске формуле“, који је снимљен у фолдеру: „Word-хемијски симболи и молекулске формуле“. Након што упишу своје одговоре на постављена питања, новодобијени Word документ ученици снимају у фолдер: „Word-хемијски симболи и молекулске формуле“, а у називу документа наводе своје име, презиме и разред. За писање текста задатака користе се стилови Times New Roman или Ariel, са величином слова (енгл. Font size) 12. Хемијски симболи и формуле пишу се Times New Roman стилем, са величином слова 14 или 16. Сви хемијски симболи и молекулске формуле, као и коефицијенти и индекси, пишу се подебљаним словима (енгл. Bold), да би били истакнути у односу на остатак текста.

Затим, ученици имају задатак да применом програма Paint и Power Point прикажу хемијске симболе и формуле елемената (горе наведених примера). Поред коришћења различитих стилова, величина слова и бројева и различитих боја, код приказивања хемијских симбола и формула у Power Point програму могу се користити и додатни ефекти као што су 3D-ротација, анимација, разни звучни ефекти, упечатљиве позадине разних боја итд.

КОРИШЋЕЊЕ ИНТЕРНЕТА У НАСТАВИ ХЕМИЈЕ

Примена рачунара у настави хемије подразумева и коришћење интернета. Интернет омогућава ученицима брз и једноставан приступ великом броју информација, не само из хемије, већ и дру-

гих грана науке. Такође, умрежавањем рачунара обезбеђује се брз и једноставан пренос информација између школа у оквиру града, региона, државе или света. Тако се ученицима пружа прилика да размене искуства, расправљају о разним темама, решавају задатке и публикују резултате до којих су дошли током реализације школских истраживачких пројеката. Међу најзначајније облике примене интернета у настави, спадају: наставна телевизија и наставни филм. За њих је карактеристично да се наставни час из хемије, или било ког другог наставног предмета, преноси путем интернет мреже, тако да га могу пратити и ученици других школа у том граду, региону или на нивоу државе. У случају школске телевизије, уместо обичне телевизијске камере користе се Web и дигиталне камере (за аудио-визуелни запис часа). Пренос оваквих часова, али и предавања познатих домаћих и светских стручњака, може се остварити: посредним и непосредним путем. Посредни пут подразумева директан пренос предавања, као што је то случај и код школске телевизије. Непосредни пут је бољи, јер омогућава накнадни приказ предходно снимљеног и архивираног предавања, са могућношћу усаглашавања термина емитовања који би одговарао већем броју школа (на нивоу града или региона).

Још један од иновативних облика примене интернета у настави је и организовање интернет квизова у којима учествују представници две или више школа. Избор наставних тема и целина из којих се постављају питања на овим квизовима одређени су, наравно, наставним планом и програмом наставног предмета. Резултати које су ученици једне школе постигли на квизу, статистички се обрађују помоћу рачунарског програма Excel и јавно презентују на web страни школе. У циљу што свеобухватније анализе постигнућа ученика на овим квизовима, наводе се статистички подаци за свако од питања које је у оквиру квида било постављено. Ове податке школе користе у процесу самовредновања, како би, на основу резултата које ученици постижу, оцениле квалитет рада својих наставника. Резултати самовредновања једне школе се путем интернета размењују са резултатима других школа, при чему се формира јединствена, *on line* мрежа пројекта самовредновања школа на територији једног града или општине.

ЗАКЉУЧАК

Негативан став према хемији и другим природним наукама постоји код ученика у целом свету (није локални, већ глобални проблем). Многобројна истраживања спроведена у Европи, као што су она изведена у градовима на територији северне Немачке (Бремену и местима у његовој околини, Бону и Бременхавену), показала су да ученици не разумеју градиво хемије, због чега овај наставни предмет код њих изазива осећај страха и нелагоде [12]. Главни узроци оваквог односа према хемији произилазе из апстрактних појмова, сло-

жености и апстрактности атомских и молекулских структура и процеса који се одвијају на атомском и молекулском нивоу [12].

С друге стране, показало се да учење хемије уз помоћ рачунара доводи до бољих резултата, што се објашњава могућношћу да се кроз примену различитих рачунарских програма и бољи визуелни приказ сложених структура и процеса ангажују и искористе различите индивидуалне и психолошко-емоционалне способности ученика (интересовања, залагања, схватања, надарености, предиспозиција ученика и емоционалног развоја личности).

Ученици осећају страх када треба да излажу градиво или одговарају пред другим ученицима, неки од њих имају проблема са концентрацијом, док други осећају страх од самог наставника. Све то води ка негативном ставу према самом предмету. Учење уз помоћ рачунара растеређује ученике и пружа им осећај сигурности, јер ако и направе грешку, лако могу да је исправе. Настава хемије организована уз помоћ рачунара, подриниоци већој мотивацији и интересовању ученика за природне науке и подстиче ученичку креативност. Циљ наставе и хемије и информатике је да поред стицања основних теоријских и практичних знања, ученике оспособи за примену стечених знања и вештина у различитим подручјима живота.

И поред свега што је наведено у прилог примене рачунара у настави хемије, мора се истаћи да то не значи да се према рачунару треба односити као према једином и незаменљивом наставном средству, и сматрати да у условима када његова примена у настави није могућа (нпр. услед лошег материјалног стања) недостатак рачунара не може (макар и делимично) бити надомештен применом неких других, традиционалних, наставних средстава

Будућност наставе хемије тесно је повезана са наставом информатике. Утицај информатичке револуције на осавремењивање школске наставе хемије је огроман. Глобално, интересовање ученика за природне науке све више опада, док интересовање за информатику константно расте. Према томе, већа примена информатичких знања у настави хемије водила би ка већем интересовању ученика за ову природну науку.

У условима брзог развоја информационих технологија, задатак наставника није само да демонстрира одговарајући ниво стручног, методичког и дидактичког знања и вештина, већ и да прати развој техничких и информатичких достигнућа и успешно их примењује у својој наставној пракси. Сваки наставник, поред тога што има улогу извора знања, истраживача, методичара и педагога, мотиватора и креатора пријатног наставног амбијента, има и задатак да у наставни процес уводи како нове научне идеје, тако и нова техничка и технолошка средства, да их комбинује са традиционалним методама рада, и да притом сарађује и размењује

идеје са другим колегама у циљу даљег осавремењивања и унапређења наставе [4].

Додатак

Желео бих да се захвалим директорки ОШ „Ђура Јакшић“ у Јелашници, Слађани Миладиновић и директорки ОШ „Лела Поповић“ у Миљковцу, Драгани Ђорђевић које су ми љубазно ставиле на располагање употребу рачунара и информатичких кабинета у својим школама, без којих развој метода за примену рачунара у настави хемије које су презентоване у овом раду, не би био могућ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Komenski, J.A. *Velika didaktika*. Zavod za udžbenike i nastavna sredstva. Beograd, 1997.
2. Nikolajević, R. *Metodika nastave hemije*. Zavod za udžbenike i nastavna sredstva. Beograd, 1999.
3. Halaši, R., M. Kesler. *Metodike nastave hemije i demonstracioni ogledi*. Naučna knjiga, Beograd, 1976.
4. Herak, J. *Didaktički temelji početne nastave kemije*. Školska knjiga, Zagreb, 1979.
5. Sotheeswaran, S., D. Gaschik. Computer-Assisted Instruction in Chemical Education in the Asian/Pacific Region. *Chem. Educ. J.* 8(1), Serial No. 14 (2004).
6. Wikipedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/ARPANET>
7. Dickson, T.R. *The Computer and Chemistry. An Introduction to Programming and Numerical Methods*. W.H. Freeman and Co., San Francisco, 1968.
8. Kostic, D.A., S.S. Mitic, A.R. Zarubica, A. Gosnjic, M. Stojkovic. Comparing the Computer Supported Approach versus Traditional „Teacher-Student“ One. *Chem. Educ. J.* 11(2). Serial No. 21 (2008).
9. Stojanović, M., D. Vasić. *Osnove informatike i računarstva za 8 razred osnovne škole*. Zavod za udžbenike i nastavna sredstva. Beograd, 1991.
10. Devlin, K. *Metematički gen*. Plato, Beograd, 2001.
11. Llansana, J. *Školski atlas fizike i hemije*. Kreativni centar, Beograd, 2004.
12. Woest, V. *Den Chemieunterricht neu denken: Anregungen für eine zeitgemässe Gestaltung*. Leuchtturm-Verlag, Darmstadt, 1997.

Abstract

UTILIZATION OF CONTEMPORARY MEANS IN TEACHING CHEMISTRY-COMPUTERS, COMPUTER PROGRAMS AND INTERNET

Milan Stojković, *Friedrich-Schiller-University Jena, School of Chemistry and Sciences, Working Group Teaching of Chemistry*

Utilization of modern computer aids represents an innovative model and method on which modern chemistry teaching is based. The possibility to apply the innovative methods in teaching chemistry, the use of computers, computer programs and the Internet, are based on the conducted practice and theoretical work in primary schools. Simplification of rules, phenomena, laboratory procedures, and complex molecular structures is based on the simplicity in work, the use and application of computer aids. The aim of the paper is to point to the advantages of computer programs and the Internet in presentation, practice and explanation of teaching material in chemistry, as opposed to traditional technical means. Moreover, it popularizes, modernizes, develops, and perfects the existing models and methods of teaching chemistry by using computer science and computer aids.



ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ
Универзитет у Београду

Студентски трг 16
11000 Београд



СРПСКО
ХЕМИЈСКО
ДРУШТВО

115. година

Априлски дани просветних радника Србије

Двадесет трећи семинар за професоре хемије

Хемијски факултет, Велики хемијски амфитеатар

Уторак, 17. април 2012.

9:00 - 9:30	Отварање семинара
9:30 - 10:10	др Александар Поповић, в. професор , Хемијски факултет, Београд: <i>Хемија и историја, али не историја хемије</i>
10:10 - 10:50	др Љубинка Рајаковић, професор , Технолошко-металуршки факултет, Београд: <i>Хемијска равнотежа</i>
пауза	
11:20 - 12:00	Дана Марковић , Технолошко-металуршки факултет, Београд: <i>О процени грешака мерења</i>
12:00 - 12:40	мр Војин Крсмановић , Хемијски факултет, Београд: <i>Хемија и биоремедијација</i>
13:00	Колегијални разговори и дружење (сала за седнице, 1. спрат)

Среда, 18. април 2012.

9:00 - 9:40	Валентина Март , извршни директор за хемикалије, Агенција за хемикалије Републике Србије: <i>Читај етикету – буди безбедан</i>
9:40 - 10:20	Вера Муждека , Школска управа, Крагујевац: <i>Инклузивни приступ настави хемије</i>
Пауза	
10:50 - 11:30	Саша Гламочак, руководилац Центра за испите Завод за вредновање квалитета образовања и васпитања, Београд: <i>Хемија на завршном испиту</i>
11:30 - 12:10	др Милан Николић, научни сарадник , Хемијски факултет, Београд: <i>Холестерол – све што сте одувек желели да знате</i>
12:15 . . .	Трибина: Разговори о - Правилнику за такмичења ученика из хемије - Разно

СЕМИНАР ЗА ПРОФЕСОРЕ ХЕМИЈЕ прихваћен је од стране *Министарства просвете и вреднован је са 12 сати*