

ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД

Годиште 39.

број 5-6

Издаје

СРПСКО ХЕМИЈСКО ДРУШТВО

Телефон 3370-467

Карнегијева 4

излази двомесечно

ОДГОВОРНИ И ГЛАВНИ УРЕДНИК

Станимир Р. Арсенијевић

Издавање часописа „ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД“ помажу: Технолошко-металуршки факултет, Хемијски факултет и Факултет за физичку хемију у Београду.

УРЕЂИВАЧКИ ОДБОР

Никола Благојевић, Драгомир Виторовић, Иван Гутман, Иван Драганић, Војислав Илић, Јован Јовановић, Славко Нешић, Владимир Павловић, Владимир Рекалић, Слободан Рибникар, Момчило Ристић (председник), Љубиша Ристовић, Миленко Ђелап, Живорад Чековић, Миленко Шушић.

Годишња претплата за студенте и ученике који нису чланови СХД 30 дин, за појединце који нису чланови СХД 50 дин, за радне организације 200 дин., за иностранство 30 US\$. Претплату прима Српско хемијско друштво, Београд, Карнегијева 4/II. Жиро рачун 40803-678-0-5738.

Штампа: Завод за графичку технику Технолошко-металуршког факултета Београд, Карнегијева 4

САДРЖАЈ

1. **Вера Дондур** Кратка прича о историји физичке хемије _____ 101
2. **Живорад Чековић**, Изазови за хемију у 21. веку _____ 107
3. **Слободан Мацура и Ненад Јуранић**, Одређивање структуре протеина нуклеарно-магнетно-резонантном спектроскопијом (II део) _____ 112
4. **А. Антић-Јовановић, М. С. Павловић и Д. С. Пешић**, Спектроскопија и откриће хемијских елемената(I) _____ 121
5. **Иван Гутман**, Нобелова награда за хемију за 1998. годину _____ 128
6. **Биљана В. Ђорђевић и Живадин Д. Бугарчић**, Тврде и меке киселине и базе _____ 130
7. **Љуба Мандић и Јасминка Королија**, 56 „закона добре наставе“ _____ 133

БЕЛЕШКЕ

1. ”Белешке из сутрашњице – о свету око нас“ **Ивана Драганића** _____ 135
2. **Књиге (1998)** _____ 137

CHEMICAL REVIEW

Volume 39

NUMBER 5-6

Editor in chief

STANIMIR ARSENIJEVIĆ

SERBIAN CHEMICAL SOCIETY

Karnegijeva 4

Belgrade/Yugoslavia

ХИМИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Том 39

№ 5-6

Ответственный редактор

СТАНИМИР АРСЕНИЕВИЧ

СЕРБСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

Карнегиева 4

Белград/Югославия

CONTENTS

1. **Vera Dondur**, The Short Story about Physical Chemistry 101
2. **Živorad Čeković**, Challenges for Chemistry in the 21 st Century 107
3. **Slobodan Macura and Nenad Juranic**, Determining Protein Structures Using Nuclear-Magnetic Resonance Spectroscopy (II part) 112
4. **A. Antić-Jovanović, M.S. Pavlović and D.S. Pešić**, Spectroscopy and Discovery of the Chemical Elements 121
5. **Ivan Gutman**, Nobel Prize for Chemistry for 1998 128
6. **Biljana V. Đorđević and Živa din D. Bugarčić**, Hard und Soft Acids and Bases 130
7. **Ljuba Mandić and Jasminka Korolija**, Fifty-Six "Laws of Good Teaching" 133

NOTES

1. "Notes from Tomorrow - on the World around Us" by Ivan Draganić 135
2. Books (1998) 137

СОДЕРЖАНИЕ

1. **Вера Дондур**, Краткий рассказ об истории физической химии 101
2. **Живорад Чекович**, Вызовы по химии в 21 столетии 107
3. **Слободан Мацура и Ненад Юранич**, Определение структуры протеина методом НМР спектроскопии (II часть) 112
4. **А. Антич-Йованович, М.С. Павлович и Д.С. Пешич**, Спектроскопия и открытие химических элементов 121
5. **Иван Гутман**, Нобелевская премия за достижения в химии за 1998 год 128
6. **Биляна В. Джорджевич и Живадин Д. Бугарчич**, Мягкие и жесткие кислоты и щелочи 130
7. **Люба Мандич и Ясминка Королия**, 56 „законов для хорошего преподавания“ 133

ЗАМЕТКИ

1. "Заметки завтрашнего дня - о мире вокруг нас" Ивана Драганича 135
2. Книги (1998) 137

КРАТКА ПРИЧА О ИСТОРИЈИ ФИЗИЧКЕ ХЕМИЈЕ

УВОД

Текст је написан поводом обележавања деведесете годишнице оснивања Завода за физичку хемију (1908-1998.) и деведесетих година настава физичке хемије (1903.-1998.) на Универзитету у Београду.

Корени физичке хемије сежу до времена у којима су настајала знања која су темељи основних природних наука пре свега хемије и физике.

Као година рођења физичке хемије се у низу извора наводи 1887. година. Те године се појавио први број часописа *Zeitschrift für physikalische Chemie*, интернационалног часописа у коме су публиковани радови искључиво из физичке хемије. У првом волумену је Сванте Аренијус (Svante Arrhenius) публиковао чувени рад о електролитичкој дисоцијацији, и Вант-Хоф (van't Hoff) рад из термодинамике раствора за који је касније добио Нобелову награду за хемију. Крајем деветнаестог века физичка хемија је значи већ била формирана као препознатљива научна област.

Корени физичке хемије потичу од истраживања која су обављена знатно раније. Као прави зачетак физичке хемије се могу узети радови Роберта Бојла (Robert Boyle) (1627-1691) и Ломоносова. Бојл је своја истраживања објавио у књизи под насловом *Sceptical Chemist; or Physico-Chemical Doubts and Paradoxes (1661)*, што се данас сматра првом књигом у којој се експлицитно означава специфичност проучавања материје са аспекта физичке хемије. Радови Бојла су утицали на читав низ истраживача који су се појавили у осамнаестом веку као што су: Антоан Лавоазје (Antoine Lavoisier) у Француској, Роберт Бунсен (Robert Bunsen) у Немачкој и Мајкл Фарадеј (Michael Faraday) у Енглеској, чија су истраживања добрим делом дала фундаменталне основе физичке хемије. Класичне области физичке хемије су утемељене у осамнаестом веку када се појављује плејада истраживача: Вант-Хоф, Освалд (Ostwald), Аренијус, и други који се окупљају и покрећу поменути часопис, *Zeitschrift für physikalische Chemie*.

Може се рећи да 1887. година не означава датум рођења физичке хемије већ датум њеног пунолетства.

Од самог зачетка па све до данашњих дана физичка хемија се налази на граници између хемије и физике, али су се временом формирале научне области које припадају физичкој хемији и које је одређују. Основне области физичке хемије би у најопштијој подели биле: хемијска кинетика, спектрохемија, електрохемија, хемијска термодинамика, колоидна и површинска хемија, радиохемија и квантна хемија.

У овом кратком прегледу историје физичке хемије биће дати само најосновнији подаци, који су обележили развоје појединих области физичке хемије. Ради јаснијег општијег прегледа ће поред чињеница које се тичу физичке хемије бити поменута релевантна открића из области хемије и физике која су пресудно утицала на развоје одређених праваца у физичкој хемији. Преглед ће обухватити и развој основних области физичке хемије, и то углавном податке који се односе на време до почетка овог века, или првог десетлећа овог века. Као основни извор је коришћена књига¹ коју је написао великан у области физичке хемије Кит Лејдлер (Keith Laidler) у којој се може и наћи низ изворних цитата из ове области. У раду је дат кратак историјски преглед само неких области физичке хемије као и кратке биографије најзнаменитијих научника који су дали допринос развоју физичке хемије.

Роберт Бојл рођен у дворцу Лишмор у јужној Ирској. Образовање је стицао уз приватне учитеље и никада у свом животу није морао да ради да би зарађивао за живот. Имао је приватну лабораторију у кући своје сетре у Лондону у којој је окуљао многе људе који су били заинтересовани за истраживања. Један од његових најталентованијих асистената је био Роберт Хук (Robert Hooke). Сматра се да је његов рад имао утицаја и на генијалног Исака Њутна (Isac Newton). Пре него што је Бојл започео своја истраживања хемија је била емпијска наука у којој су још увек били најзаступљенији алхемичари. Бојл је дао огроман допринос којим је хемија изашла из оквира мистицизма и постала грана филозофије природе.

Јакобиус Хенрикус вант-Хоф (Jacobius Henricus van't Hoff) (1852-1911), је рођен у Ротердаму а студирао је у Холандији, Немачкој и Француској. Његова прва истраживања су била у области органске хемије. Међутим, своју оригиналну идеју о "тетраедаском угљениковом атому" није укључио у докторат, плашећи се негативних последица које би та чињеница изазвала. У прво време после доктората није могао да нађе запослење, и након неког времена прихвата место професора на Ветеринарском факултету у Утрехту (1878). Преокрет у његовој каријери наступа када одлази у Берлин (1896). Већ 1901. године за своје радове из области хемијске динамике и осмотског притиска у растворима добија прву Нобелову награду за хемију. Публиковао је низ значајних радова како из хемијске кинетике и термодинамике тако и других области. Заједно са Оствалдом је покренуо *Zeitschrift für physikalische Chemie*, а данас му се у најзначајније дело убраја књига: "Etudes de dynamique chimique" која се појавила још 1884. Ово дело се и да-

нас сматра основом најсавременијих области молекулске динамике. Извори наводе да је био пријатан и скроман човек и да је имао знатан утицај како на студенте са којима је радио тако и на друге научнике тога времена. Тешко да се може наћи област физичке хемије у којој Вант-Хоф није дао свој допринос.

Фридрих Вилхелм Оствалд (Friedrich Wilhelm Ostwald, 1853-1932), је рођен у Риги. Поред интересовања која је имао за литературу, музику и сликање, 1878. године брани докторат из области хемије. Оствалд је био предани истраживач у многим областима, поред тога што је засновао низ нових области у физичкој хемији, бавио се филозофијом и проучавао је језике. Он је остварио не само комуникацију већ и блиску сарадњу са низом најзначајнијих имена у области физичке хемије, помогао је Аренијусу да формулише теорију електролитичке дисоцијације, поставио закон познат под именом “Оствалдов закон разблажења”, а за радове из области катализе је 1909. добио Нобелову награду. У чувеној књизи “Lehrbuch der allgemeinen Chemie” (1883) лудично је спојио принципе кинетике и термодинамике. Веровао је да се све може објаснити преко енергије. Основао је и био је уредник часописа *Zeitschrift für physicalische Chemie* целих 35 година, урадивши притом више од 5000 рецензија. Био је родоначелник чувене Лајпцишке школе физичке хемије. На универзитету у Лајпцигу, на коме је био професор, окупуо је лидере у области физичке хемије. Важио је за човека велике енергије и ентузијазма, био је харизматична личност око које су се окупила скоро сва имена не само европске науке. За њега је Вант-Хоф говорио да је човек који чим види да је нешто открио одмах преноси своје одушевљење на друге. Кроз лабораторије у Лајпцигу је прошло више од 150 људи од којих је више од тридесет касније заузимало места редовних професора на универзитету у Европи и Америци. Међутим, и поред веома плодног рада који је остварио у току свог двадесетогодишњег живота у Лајпцигу, граду у коме је рођена модерна физичка хемија, напушта га разочарање. Године 1906. после сукоба са универзитетском администрацијом која није дозволила комеморацију за професора Вислиценуса (J. Wislicenus) у капели цркве, јер је био агностик и због тога што је комеморација одржана у предаваоници за физичку хемију, он напушта Лајпциг. Остатак живота проводи на селу у својој кући коју је назвао – Енергија.

ГАСНИ ЗАКОНИ И КИНЕТИЧКА ТЕОРИЈА ГАСОВА

Кинетичка теорија гасова је одиграла одлучујућу улогу у развоју физичке хемије. Сама теорија се развијала и употпуњавала кроз скоро два века.

Рани радови у области физичке хемије су представљали покушаје да се принципи механике примене на хемијске проблеме. Тако је Роберт Бојл између 1660. и 1668. године, уз асистенцију исто тако чувеног научника оног доба Роберта Хука, истражи-

вао особине гасова. Из ових истраживања која су прагматично однос притисак-запремина је 1662. године проистекла прва формулација закона, који је данас познат под именом Бојл-Мариотов закон. Закључцима до којих је дошао Бојл 1661. године су придодати резултати које је у делу “О природи ваздуха” (*De la nature de l’air*) 1679. објавио Мариот (Edme Mariotte). Други значајни моменат у истраживању гасова представљају радови Геј-Лисака (Joseph Louis Gay-Lussac) који 1802. године публикује резултате које ми данас познајемо као Геј-Лисаков закон. Несумњиво је да је за општи развој науке битан моменат увођења појма који данас познајемо као Авогадров број. Италијански физичар Амадео Авогадро (Amadeo Avogadro) 1881. године износи своју хипотезу да подједнаке запремине гасова на истој температури и на истом притиску садрже исти број молекула. Интересантно је да је због нејасне формулације, генијална Авогадрова хипотеза прошла потпуно незапажено и да је тек 1858. године Авогадров земљак Канизаро (Cannizzaro) на једној хемијској конференцији која се одржавала у Немачкој јавно, упознао са овом хипотезом делећи је као памфлет. Сам Авогадро није доживео време у коме је његова хипотеза била прихваћена. Увођењем Авогадровог броја настаје формулација данас позната као једначина идеалног гасног стања. Знатно касније, 1873. године ван дер Валс (Johannes Diderik van der Waals) у својој докторској дисертацији формулише једначину која описује понашање реалних гасова.

Кинетичка теорија гасова започиње још далеке 1738. године, када Даниел Бернули (Daniel Bernoulli) у раду под насловом “О особинама и кретању еластичних тела, специјално ваздуха”, износи модел гаса који је врло близак данашњим схватањима. Он износи тврдњу да топлота није ништа друго до кретање атома и да је притисак последица судара честица гаса са зидовима суда. Скоро цео век је прошао од Бернулијевих радова до појаве радова који су се детаљније бавили кинетичком теоријом гасова. Као што се може видети из прегледа датог у Табели 1. тек Ватерсон (Waterson) даје детаљнију теорију, уводећи појам еквипартиције енергије између молекула различитих маса, узимајући да је брзина молекула пропорционална квадратном корену температуре. Овај рад има, поред значаја који је касније добио, врло интересантну историју. Наиме, Ватерсонов покушај да публикује овај рад часопису *Proceedings of the Royal Society* није у потпуности успео. Рецензенти, од којих је један био банкар који се бавио астрономијом, а други професор геометрије су оценили да рад не завређује публикавање, уз коментар да “рад није ништа до глупост, и не одговара нечему што има смисла за публикавање”. Уредник је ипак објавио абстракт 1843. године. Тек 1892. године, више година након Ватерсонове смрти, барон Рејли (Rayleigh) пронашавши рад у архиви публикује га у *Philosophical Transactions* уз извињење што тако добар рад није толико дуго био публикован. Али у време кад се рад појавио

већ су били публиковани радови Максвела (Maxwell) и Клаузијуса (Clausius) тако да је тај рад имао само историјско значење.

Табела 1. Значајне године и открића у области: Кинетичка теорија гасова

Аутор	Година	Допринос
Бернули	1738	Кинетичка теорија гасова
Ватерсон	1843	Де тална кинетичка теорија
Клаузијус	1857	Побољшана кинетичка теорија
Клаузијус	1858	Теорија средњег слободног пута
Максвел	1860, 1867	Расподела брзина, транспортне особине
Максвел	1868	Статистичка интерпретација другог закона термодинамике
Болцман	1868	Расподела енергије
Болцман	1871	Термодинамичке особине из подеоних функција
Болцман	1877	Ентропија и вероватноћа
Гибс	1902	Генерална статистичка механика

Најзначајнија имена која су утемељила кинетичку теорију гасова су, поред Клаузијуса и Максвела, били Болцман (Boltzmann) и Гибс (Gibbs), о чијим ће доприносима касније бити више речи. Као што се може видети из прегледа приказаног у Табели 1. сва значајна открића у области кинетичке теорије гасова су настала у прошлом веку. Ова открића су имала пресудан утицај на развој низа области у физичкој хемији, али и у хемији и у физици такође.

Џејмс Клерк Максвел (James Clerk Maxwell) (1831-1879) је рођен у Единбургу, а после дипломирања на Тринити колеџу, постаје професор Маршал колеџа у Абердину. Забележено је да није нарочито волео да предаје и нерадо је касније прихватио да буде професор у Кембриџу. Поред доприноса за развој кинетичке теорије гасова и теорије електромагнетизма, он је дао низ доприноса и у другим областима укључујући термодинамику, геометријску оптику, колор фотографију, релаксационе процесе, теорију Сатурнових прстенова, па затим теорију фотоеластичности. Поред теоријског рада бавио се и експериментима, тако је, рецимо, са својом супругом први измерио вискозност гасова на апаратури коју је сам конструисао. У Максвелове значајне доприносе треба убројити и оне који се односе на тумачења и радова других истраживача, пре свега Гибса.

Лудвиг Болцман (1844-1906) је рођен у Бечу, где је и завршио студије на којима му је био професор Лошмит (Josef Loschmidt). Први рад је објавио (1866.) када је имао само 22 године. Током каријере је био често незадовољан, па је променио низ уни-

верзитета: Грац, Беч, Минхен, Лајпциг, предајући различите предмете: теоријску физику, филозофију науке, експерименталну физику, математику. Болцманови радови из области термодинамике и статистичке термодинамике су само део његовог врло обимног рада. Он је дао такође врло значајне радове у области математике, хемије и филозофије. Интересантно је да је Освалд који је Болцмана 1900. позвао у Лајпциг, касније сматрао да статистички третман базиран на кинетичкој теорији нема неког значаја чак ни као хипотеза, па му није дао подршку коју је Болцман од њега очекивао. После низа покушаја, Болцман је 1906. године завршио свој живот самоубиством.

ТЕРМОДИНАМИКА И ХЕМИЈСКА ТЕРМОДИНАМИКА

Наука о топлоти се развијала много спорије од механике чије су основе постављене још у античко доба. Први опис термометра је дао 1612. године италијан Сантио Сантори (Santio Santorii), да би тек између 1760. и 1766. године на Универзитету у Глазгову Џозеф Блек (Joseph Black) по први пут измерио специфичну топлоту неких супстанци и тиме поставио основе савремених калориметријских метода. Он је увео појам “специфичне топлоте” и “латентне топлоте”. Камен темељац термодинамике поставља Сади Карно (Sadi Carnot) који 1824. године, у својој двадесетосмој години, публикује књигу: *“Reflections sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a developper cette puissance”* за коју је Лорд Келвин (Kelvin) рекао да је “епохални дар науци”. У овој књизи је изложена основа феномена који савремена наука назива Карноов циклус. Интересантно је да се у књизи његовог оца (Lazare Nicolas Marquerite Carnot), која је под насловом “Essai sur les machines en general” публикована 1783. године налазе прве сугестије о конзервацији енергије, што је касније формулисано као први закон термодинамике од стране Роберта Мајера (Julius Robert Mayer) и Џемса Прескота Џула (James Prescott Joule). Оба аутора су радећи дошла до истог закључка, па се дуго година водила огорчена расправа око приоритета, који са ове историјске дистанце и није тако важан, мада треба напоменути да се Мајеров рад појавио први 1842. године. Клапејрон (Benoit Pierre Emile Clapeyron) који је познавао Карноа са студија, развијајући његове идеје поставио је познату Клапејронову (1834.) и касније заједно са Клаузијусом (Clausius) Клаузијус-Клапејронову једначину.

Лорд Келвин 1848. године презентира рад у коме износи идеју, базирану на Карноовом циклусу, о постављању апсолутне температурске скале. Неколико година које следе потом (1849.-1965.) су кроз радове Келвина и Клаузијуса (Rudolf Julius Emmanuel Clausius) довеле до формулације другог закона термодинамике и дефиниције ентропије.

Хемијска термодинамика базира свој развој на фундаменталним принципима термодинамике, а њеним оснивачима се сматрају Вилард Гибс (Willard Gibbs), Вант-Хоф и Хелмхолц (Herman Ludwig Ferdinand von Helmholtz) који су радили независно један од другог. Сматра се да је први рад из области хемијске термодинамике, рад Августа Фридриха Хорштмана (August Friedrich Horstman) који је публикован 1868. и у коме се по први пут испитује утицај температуре на константу дисоцијације.

Најважнији допринос хемијској термодинамици дао је несумњиво Гибс. У три рада који су следили један за другим он даје једначину: $dU = TdS - PdV$, у другом дефинише величину коју данас називамо Гибсова енергија: $G = U + PV - TS$. У том раду Гибс уводи да је у равнотежи на константном притиску и константној температури $dG = 0$. У трећем раду, који је имао преко 300 страница а који је изашао под насловом "On the equilibrium of heterogeneous substances" он дефинише познато правило фазе. Радови које је публиковао Гибс су у оно време били прилично неразумљиви, а данашње разумевање Гибсове термодинамике дугујемо пре свега Максвелу који их је веома јасно представио у његовој књизи *Theory of Heat* (1871) и која је до краја прошлог века доживела чак седам издања.

Вилард Гибс (1839-1903) је рођен у Конетикату, а цео живот је провео на универзитету Јел, на коме је први његов отац а затим и он био професор. Његов докторат је био један од првих доктората одбрањених на тлу Америке. Предавао је математичку физику, а првих неколико година за то није примао плату. Јел му је доделио плату тек када су га позвали на *Jon Hopkins university*. Важио је за мирног и повученог и уздржаног човека. Први рад је објавио тек у својој 34. години, а његова важна књига под насловом: "Elementary Principles in Statistical Mechanics Developed with Special Reference to Rational Foundation of Thermodynamics, се појавила 1902. године. Због своје повучености и тешкоћа да своје идеје јасно изрази Гибс није доживео много признања у току свога живота. Говорило се да само Максвел разуме Гибсову термодинамику. Келвин чак у једном писму Лорду Рејлију каже: "Ја не налазим светла ни за хемију ни за термодинамику у раду Виларда Гибса".

ХЕМИЈСКА КИНЕТИКА

Први радови из области хемијске кинетике у којима су експериментално мерене брзине хемијских реакција су публиковани у другој половини осамнаестог века. Најчешће се као први рад, наводи рад Карла Фридриха Венцела (Karl Friedrich Wenzel) који је публикован 1777. године, који само квалитативно обрађује брзину растварања метала у киселинама. Већ 1818. године француски хемичар Тенар (Louis Jacques Thénard) публикује опсежан рад у коме разматра брзину разлагања водоник пероксида. Међу значајније направке у области проучавања брзине

хемијских реакција и фактора који на брзину реакција утичу сврстава се рад Немца Вилемија (Ludwig Ferdinand Wilhelmy) из 1850. године у коме он квантитативно мери, користећи полариметар, брзину разлагања сахарозе у киселим растворима. Он је по први пут употребио диференцијалне једначине, изражавајући везу између брзине и концентрације сахарозе, а установио је и да брзина реакције расте са порастом температуре. Интересантно је да се ова реакција и данас на великом броју универзитета користи у оквиру практичних вежбања из хемијске кинетике. Пратећи рад Вилемија, Бертело (Berthelot) и Сент-Жил (Saint-Gilles) 1862. године започињу публикавање читавог низа радова у којима истражују реакцију етанола са сирћетном киселином. Одмах затим (1864.) се појављује рад Гулдберга (Guldberg) и Вага (Waage) који дефинише *Закон о дејствију маса*. Нова фаза у развоју хемијске кинетике настаје када енглески хемичар Харкоурт (Georg Vernon Harcourt), у сарадњи са шкотским математичарем Есоном (William Esson), поставља диференцијалне једначине које описују различите типове хемијских реакција, дефинишући на тај начин појам који данашња хемијска кинетика познаје као ред хемијске реакције. Они истовремено дају такође и интегралне облике једначина и тиме по први пут дефинишу промену концентрације са временом за реакције првог и другог реда. Следећи веома значајан корак у развоју хемијске кинетике наступа појавом чувене Вунт-Хофове публикације "Etudes de dynamique chimique", која је након првог издања 1884. већ 1896. имала издања и на немачком и на енглеском. У овој књизи Вант-Хоф генерално поставља математичке једначине које описују хемијску промену, уопштавајући предходне резултате до којих су дошли Харкоурт и Есон. Он по први пут, дајући израз за брзину реакције, уводи да је брзина једнака производу концентрације реактанта и константе брзине, и на тај начин у хемијску кинетику уводи појам константе брзине. У истој књизи даје диференцијални метод којим је могуће на основу експерименталних података одредити како константу брзине тако и ред реакције. Убрзо затим Аренијус, 1889. године публикује рад у коме, ослањајући се на Вант-Хофову једначину, даје зависност константе брзине од температуре. У истој публикацији, описујући зависност брзине од температуре, он уводи појам активираних врсте, и појам *хипотетичног шела*, што представља прву назнаку појма који је данас познат као *активирани комплекс*. Сарадња Вант-Хофа, Освалда и Аренијуса је дала основу низу области физичке хемије, али су резултати били најочигледнији у области хемијске кинетике. Освалд 1891. године поставља теорију катализе, за коју је 1909. године и добио Нобелову награду. Од датума који су од изузетне важности за хемијску кинетику треба поменути и 1913. годину када Чепман (Chapman) поставља теорију устаљеног стања, без које се данас не може ни замислити разматрање ни једног

сложеног кинетичког система. Скоро упоредо долази до развоја теорија којима се објашњава сам акт хемијске промене. Марслин (Marcelin) 1914. године уводи појам потенцијалне површи, и тиме хемијску промену посматра као промену потенцијалне енергије дуж нове координате, коју и означава као реакциона координата. Интересантно је да су кватномеханичке методе врло брзо нашле примену у хемијској кинетици. Врло брзо након објављивања чувеног рада Хајтлера-Лондона (W. Heitler, F. London) Ајринг и Полани (H. Eyring, M. Polany) израчунавају потенцијалну површ за реакцију $H_2 + H$. Реакција је описана као кретање од стања у коме се налазе реактанти, преко прелазног стања у коме се формира активирани комплекс, до стања у коме ће се налазити производи реакције. Убрзо затим следи низ радова у којима се детаљније разрађује концепт активираних комплекса и прелазног стања. Основни радови којима су дали теоријску основу размагњања хемијске промене су публиковани у времену од 1928-1935. године. Значајне доприносе у овој области су поред Ајринга и Поланија имали још Вигнер (Wigner) и Еванс (Evans).

Историјски важни моменти за развој хемијске кинетике као основне дисциплине физичке хемије везани су за увођење појма мономолекулских реакција које су дефинисали Линдеман и Кристијансен (Lindemann, Christiansen) 1921/22, ланчаних реакција: Нернст (Nernst) и ланчаних реакција са гранањем (1927/1928) Семенов (Semenov) и Хиншелвуд (Hinshelwood), добитници Нобелове награде за хемију за 1956. годину. Посебан значај како за развој хемијске кинетике тако нарочито за развој катализе имао је рад Лангмира (Langmuir) из 1921. године у коме се дефинишу реакције на површини и дају теоријске основе зависности брзине каталитичке реакције од степена покривености. За ове радове и дефиницију једначине која је данас позната као Лангмирова једначина, Лангмир је добио Нобелову награду за хемију за 1932. годину.

ЕЛЕКТРОХЕМИЈА

Електрохемија, област која разматра односе између електрицитета и хемијских особина, је значајна област физичке хемије. Ова област је имала огроман значај како за формирање физичке хемије тако и за њен развој. Рад у области електрохемије који су око 1880. године објавили Вант-Хоф, Оствалд и Аренијус, а које је тадашња научна јавност прозвала Јонистима (Jonsima) представља камен темељац физичке хемије.

Мада се још у шеснаестом веку јављају радови који дају корен електрохемији (Willam Gilbert 1540-1603), а у седамнаестом веку радови Франклина (Franklin 1806-1890), Галванија (Galvani 1737-1798) и Волта (Volta 1754-1827) првим радом у овој области се сматра рад који су 1800. године објавили Николсон и Карлси (Nicholson, Carlisi). Карлси, који је био

хирург, среће Николсона који је био научник аматер и овај на његов подстицај покреће часопис Nicholson's Journal, у коме и публикују откриће да под дејством струје долази до разлагања воде и формирања гаса, што многи данас сматрају епохалним открићем. Мада сами аутори у то доба нису ништа знали о гасовима који настају, њихов рад доводи до правих револуционарних промена у хемији. Већ 1805. године Гротус (Grothius) даје механизам електричне проводљивости, а 1834. Фарадеј (Faraday) дефинише закон електролизе, а убрзо затим следи низ веома значајних открића, која су хронолошким редом дата у Табели 2.

Михаел Фарадеј (Michael Faraday 1791-1867) је због свог сиромашног порекла стекао врло скромно образовање. Фарадеј је имао срећу да сретне Хемфрија Дејвија (Hemphry Davy) и да му постане асистент. Започео је са радовима из аналитичке хемије, да би око 1820. почео са истраживањима у области магнетизма, што је резултовало открићем електромагнетске индукције. Његови радови из електромагнетизма су били основа за теорију коју је развио Максвел. Фарадеј је био скроман религиозни човек који је радио сам без асистената. Зачуђујуће је да је у току живота објавио око четиристотине педесет радова, а да његова заоставштина има око 7000 експеримената које је педантно бележио у свој лабораторијски дневник.

Свантје Аренијус (Svante Arrhenius 1859-1927) рођен у Упсали где је касније и студирао. Докторат који се тичао проводљивости у растворима соли, а који је одбранио 1884. је због идеја које је у њему изнео прошао са много замерки. Аренијусова докторска теза није експлицитно садржавала објашњења везана за електролитичку дисоцијацију. Он након дискусија са Оствалдом и Вант-Хофом 1887. године објављује рад за који је добио Нобелову награду у коме даје теорију електролитичке дисоцијације. Поред веома познатог доприноса који се односи на испитивање температурске зависности брзина реакција, Аренијус има врло плодно ангажовање и у низу других области и даје допринос имунохемији, космологији, бави се проучавањем порекла живота. Он је био први који је дискутовао феномен који је у данашње доба веома присутан, феномен "стаклене баште".

Важно је истаћи да је између првих експеримената у којима је електролизирана вода и Аренијусове теорије електролитичке дисоцијације протекло скоро деведесет година, али је ипак сама појава теорије електролитичке дисоцијације изазвала бурне расправе и многе примедбе научне јавности упућене Јонистима: Аренијусу, Вант Хофу и Оствалду.

Као што се може видети из прегледа датог у табели 2. скоро сва значајна открића у области електрохемије су остварена до двадесетих година овог века. Поред имена која су набројана у табели 2., за укупни развој електрохемије несумњиво је веома ве-

лики допринос дао и Валтер Нернст (Walter Nernst), чији радови су крунисани једначином коју данас познајемо као Нернстова једначина, а коју је презентирао 1889. године као свој хабилитациони рад на универзитету у Лајпцигу.

Табела 2. Значајне године и открића у области електрохемије

Аутор	Година	Откриће
Николсон и Карлси	1800	Електролиза воде
вон Гротус	1805	Механизам проводљивости
Фарадеј	1834	Закон електролизе
Даниел (Daniel)	1836	Хемијска ћелија
Грув (Grove)	1839	Горива ћелија
Хитроф (Hitroff)	1853	Миграција јона
Клаузијус	1857	Постојање слободних јона
Колрауш (Kolrausch)	1869	Веза између концентрације и проводљивости
Хелмхолц (Helmholtz)	1871	Двоструки електрични слој
Планте (Plante)	1879	Стална батерија
Аренијус	1887	Електролитичка дисоцијација
Оствалд	1888	Закон разблажења
Вант-Хоф	1890	Осмотски притисак и електролитичка дисоцијација
Тафел (Tafel)	1905	Наднапон
Бјерум (Bjerrum)	1909	Јонске силе у раствору
Гој (Gouy)	1910	дифузни двоструки слој
Чепман (Chapman)	1913	Теорија дифузног двоструког слоја
Дебај и Хикел (Deby, Hückel)	1923	Теорија јаких електролита
Стерн (Stern)	1924	Фиксни и дифузиони двоструки слој

СПЕКТРОХЕМИЈА

У току деветнаестог века је већ било потпуно јасно да се супстанце могу идентификовати на основу спектра из чега је неминовно следило да спектроскопија има огроман значај. Касније је спектроскопија одиграла одлучујућу улогу у откривању нових елемената.

Много пре него што су постављене теоријске основе спектра, спектри су експериментално проучавани. Још 1752. године је шкотски научник Томас Мелвил (Thomas Melvill) проучавао пламене спектре различитих соли и тиме поставио основе пламене спектроскопије која се и данас користи. У наредном веку следи читав низ открића која су дала основу савременој спектроскопији.

Преглед неких најзначајнијих открића у области спектроскопије су приказани у табели 3.

Табела 3. Историјски преглед најзначајнијих открића у спектроскопији

Аутор	Година	Допринос
Мелвил (Melvill)	1752	Пламена спектроскопија
Ламбер (Lambert)	1760	Закон абсорпције
Хершел (Herschel)	1800	Инфрацрвено зрачење
Ритер (Ritter)	1801	Ултраљубичасто зрачење
Фраунхофер (Fraunhofer)	1817	Спектралне линије
Хершел; Драпер (Draper)	1840	Фотографија спектра
Стокс (Stokes)	1852	Флуоресценција
Бер (Beer)	1852	Абсорпција у растворима
Кирхоф (Kirchoff)	1859	Принципи спектроскопије
Бунсен (Bunsen) и Кирхоф	1852	Први спектроскоп
Балмер (Balmer)	1885	Спектралне серије
Ридберг (Rudberg)	1890	Спектралне серије
Земан (Zeeman)	1897	Магнетски ефекти
Бор (Bohr)	1913	Атомска теорија и спектри

На слици 1. је дат изглед спектроскопа који су 1860. направили Бунсен и Кирхоф.



Слика 1. Изглед спектроскопа који су направили Бунсен и Кирхоф

Интересантно је да су први спектри добијени у овом спектроскопу, осим тога што су наравно били визуелно уочавани, цртани руком на дрвеним засторима. Тек захваљујући радовима Џорџа Естмана (George Estman), који је нанео светлосно осетљиву емулзију на папир (1878), започиње ера модерне спектроскопије.

Роберт Вилхелм Бунсен (Robert Wilhelm Bunsen, 1811-1899), је рођен у Гетингену, где је његов отац био професор језика. Докторат је урадио из области физике, и после тога је много путовао, посећујући у оно доба најважније научнике Европе од Либига (Liebig) до Геј-Лисака (Gay-Lussac). Касније је као професор универзитета у Хајделбергу одржавао присне односе са многим познатим научницима тога доба: Бајером (Baeyer), Менделеевом (Mendeleev),

али је од свих најплоднију сарадњу имао са Кирхофом. Мада се интересовао за многе области науке, мало је пажње поклањао теорији, па његова истраживања су била више емпиријска. Радећи у области електрохемије изумео је батерију која је по њему и названа "Бунсенова батерија", а која је имала угљену электроду. Такође је изумео врло осетљиви калориметар, а испитивања фотохемијске реакције водоника и хлора су довела до радова у области сагоревања и открића по коме је остао запамћен, "Бунсеновог пламеника".

Овај кратак преглед није обухватио радиохемију, јер је о историји везаној за радиохемијска открића у протеклим годинама било писано. Преглед не прати ни историју везану за квантну Хемију, јер се као почетак ове области узима Планков (Planck) закон зрачења који је формулисан 1900. године.

Abstract

THE SHORT STORY ABOUT PHYSICAL CHEMISTRY

Dondur Vera

Department of Physical Chemistry, University of Belgrade, Yugoslavia

The historical growth of physical chemistry is presented. Important contributions in kinetic theory, thermodynamics, chemical kinetics, electrochemistry and chemical spectroscopy are included.

Brief biographies of scientists who have made the most important contributions are given.

ЛИТЕРАТУРА:

1. K. J. Laidler, *The World of Physical Chemistry*, Oxford Univ. Press, 1993
2. H. B. Hartley, *Studies in the History of Chemistry*, Oxford, 1971
3. J. R. Partington, *A history of Chemistry*, Macmillan, London, 1961
4. M. W. Levere, *J. Chem. Educ.*, 39 (1962) 384
5. I. Bernard Cohen, *Nature*, 204 (1964) 618
6. B. A. Morrow, *J. Chem. Educ.*, 46 (1969) 588
7. H. G. Pfeifer, H. A. Liebafsky, *J. Chem. Educ.*, 28 (1951) 123
8. K. J. Laidler, *Pure and Appl. Chem.*, 62 (1990) 2221
9. K. S. Pityer, N. Gilbert, *J. Chem. Educ.*, 61 (1984) 104
10. J. Shoter, *J. Chem. Educ.*, 57 (1980) 411
11. K. J. Laidler, *J. Chem. Educ.*, 61 (1984) 494
12. R. J. Deltete, D. Thorsell, *J. Chem. Educ.*, 73 (1996) 289

ЖИВОРАД ЧЕКОВИЋ, Хемијски факултет, Београд

ИЗАЗОВИ ЗА ХЕМИЈУ У 21. ВЕКУ

Под покровитељством Комитета за науку Америчког хемијског друштва а у оквиру 215-ог Националног скупа одржаног 1998. године, одржан је и специјални "Председнички скуп" са темом: *Изазови за Хемију у 21. веку*". На скупу је говорило шест истакнутих научника о будућности научних области којима се они баве. Уочена су и нека зеједничка виђења будућности Хемије. Према овим експертима у следећем веку биће неопходно боље опште образовање о науци и технологији, њиховим достигнућима и могућностима. Наглашен је и велики значај интердисциплинарног прилаза научним проблемима. Истраживања у Хемији биће усмерена ка довршавању хуманог геномског пројекта и технолошком прогресу који укључује развитак нанотехнологија. То ће бити покретачка снага за нова истраживања и нове пројекте у Хемији. Истакнута је потреба за систематским обучавањем и образовањем људи. Ово ће бити посебан изазов универзитетима у наредном веку. Поред едукације већег броја људи у Хемији, биће неопходне и значајне промене у наставним програмима, јер ће индустрија захтевати стручњаке са новим знањима и вештинама. Ово ће бити нарочито изражено са развојем индустрија високих технологија.

Овде ће бити изложен крагак приказ предавања са овога научног скупа, која су у целини објављена у *J. Chem. Educ.*, 1998, **75**, 665.

ХЕМИЈА У 21. ВЕКУ, КУДА ДАЉЕ?

Визију развоја Хемије у наредном веку изложио је Заре (R. N. Zare) са Станфорд универзитета, САД. Излагање је започео питањима "где ми идемо одавде?" и "хоће ли постојати Хемија после 25, 50 или 100 година?" У надахнутом излагању Заре је говорио о демисионарању реторике са универзитета и преносу суверенитета на неке друге институције и скоро истог процеса преноса делова суверенитета географских факултета на неке друге академске институције у протеклих 100 година. Затим је дао јединствену дефиницију Хемије: $2 \times 3M = \text{Make}$ (направити), Мерити и Моделирати, као и Молекули, Материјали и Материја а онда закључио да ће Хемија бити централна све док постоје нове технологије. Наш свет је материјални и проучавања и производња нових материјала и у будућности ће имати велики значај. Међутим, упозорио је да се људи који ће се бавити неким областима Хемије можда неће називати Хемичарима и можда ће радити у институтима и факултетима који се неће називати Хемијским. По његовом мишљењу проблем је у томе што су Хемичари искључиви и

настоје да из свога крила избаце неке нове узбудљиве области хемије, на пример полимерну хемију или науку о материјалима, јер оне већ традиционално нису хемија. Ако се овако у хемији настави може се десити, као са реториком, да се хемија бави неким фундаменталним научним истраживањима и образовањем кроз своје наставне програме а да неке области препусти да се самостално развијају. Слично се догодило са географијом у којој су најинтересантније области (студије о народима и културама) препуштене другим институцијама.

У следећих 100 година Заре предвиђа да ће научна и технолошка настојања бити усмерена у следећим правцима:

- Бржем развоју компјутера
- Проширењу Интернета
- Развоју нових материјала
- Добивању трајнијих и постојанијих боја
- Хемија ће се све више бавити животним процесима, укључујући скретање ка медицини; од овладавања болестима до стицања приоритетног права у надзору, заштити и репрограмирању гена
- Неурохемији и бољем разумевању интеракција *крв-мозак* и *дух-материја*
- Добивању нове хране, можда кромпира који је десет пута већи, који брже расте и који може имати свакојаки укус
- Хемијским трансформацијама неживе у живу материју, можда стварању синтетичког вируса
- Развоју одрживих система који обухватају нанотехнологије и наноиндустрије.

Дали ће све ове ствари бити добре или лоше зависиће како оне буду искоришћаване и примењиване, напоменуо је Заре. Јавност је прилично збуњена и антагонизирана науком. Ако се овај став не промени можда нећемо бити у могућности да одржимо овакав ниво научних активности. Научници морају учинити напор да успоставе контакте са јавношћу и владама и да им укажу на критичну важност за наставка научних истраживања. Нарочито је наглашена улога науке у вези са квалитетом живота, јер људи су то и раније очекивали. Искоренивање многих инфективних и других болести, као и побољшање здравственог стања народа, скоро је удвостручило дужину живота људи у последњих пет деценија. То је углавном постигнуто кроз иновације и напредак у хемији, која је значајно допринела побољшању квалитета живота људим нагласио је Заре.

МЕЂУЗАВИСНОСТ ХЕМИЈЕ И БИОЛОГИЈЕ У НАРЕДНОМ ВЕКУ

О односима и међузависности између хемије и биологије у наредном веку говорио је Дерван (Р. В. Dervan) са California Institute of Technology, САД. Он је на почетку објаснио колико су се хемија и биологија разликовале у протеклих 20 година. Хемичари су настојали да разумеју атоме, молекуле и структуру материје, док су се биолози концентрисали на

функцију материје. Сада хемичари почињу да праве молекуле који имају функцију, а биолози настоје да разумеју структуру. У прошлости, открића у хемији подстицала су биолошка открића. На пример, развита кристалографија помоћу X-зрака, NMR-технике, секвенционирање нуклеинских киселина, органска синтеза, гени, методе рекомбиновања су хемијска достигнућа која су прихваћена у биологији. У следећих 25 година биће обрнута ситуација, рекао је Дерван.

Идентификоване су три изоловане области: *хемија у пост-геномском свету*, *хемија у асиробиологији* и *утицај биологије на хемијска открића*.

Предвиђа се да хемија у пост-геномском свету може изгледати сасвим другачије. Хумани геномски пројекат, који је започет 1985. године, биће завршен за 4-6 година. Тада ће бити познато 80.000 нових гена, односно толико нових хемијских производа. Биће детаљно проучене структуре и функције ових производа. Ови резултати имаће револуционаран утицај на живот, подстицаће напредак у технологијама, дијагнозама и агрикултури. Тада ће бити велики проблем разумети све нове супстанце. Као што се и раније дешавало, биологија ће подстицати хемијска открића, јер познато је да је у 1990-тим годинама дошло до великог повећања обима истраживања ензима, па и до њиховог развитка у епрувети. У будућности биће могуће прекинути и мењати њихове функције, а да би се променила функција биће потребно хемијски мењати протеине, на пример, помоћу малих лиганата. Разумеће се функција и контролисање гена.

Према Дервану најузбудљивија ствар која ће се десити у будућности биће примена хемије у одговору на питање: *"Постоје ли животи на другим планетама"*? Он је објаснио да ће NASA/JPL 2010. године лансирати 20 до 30 свемирских летелица за специјална испитивања и узимања узорака, да би се одредило постоје ли неки примитивни живи организми и ван Земље. Развој микроанализа, робота, справа за узимање узорака за ове сврхе, биће велики изазови за хемију, физику и инжењерство. Најављено је да ће једна од свемирских летелица бити упућена на Јупитеров сателит (Месец), познат под именом Европа. Сматра се да на овом сателиту постоји вода, један од основних услова за постанак и одржавање живота. Тамо су могућа открића и прекурсора RNA и DNA као и неких облика примитивног живота.

Дерван је затим описао друго узбудљиво испитивање у облику пројекта: *"Мисије на планети Земљи"* које ће прво обухватити језеро Восток на Антарктику, из кога ће се са дубине од око 4km, узети и анализирати узорци стерилног леда који је био изолован око 30 милиона година. Постојање живота или пред-живота на оваквим локацијама било би веома важно откриће. Велики напредак у истраживању живог света биће учињен када се елиминише потреба доношења узорака у лабораторије, односно, када се анализе узорака буду вршиле на лицу места. За то

ће бити потребно развити микро-индустрију хемијских лабораторија за комплетне анализе узорака на лицу места.

Према Дервану, како хемија постаје све више оријентисана на решавање одређених конкретних проблема, биће посебно важно да се као једна целина одрже фундаментални принципи хемијског знања. Хемија ће постати врло софистицирана, укључујући и интердисциплинарна испитивања и може се десити да хемијски институти постоје у оквиру медицинских факултета. Дерван не види границе свету хемије. За следећи век предвиђа специфична испитивања у следећим областима:

- Нова лековита средства за сузбијање болести
- Креирање лекова посебно за сваког појединца
- Развој лабораторија за нано-количине
- Стварање примитивног облика живота у лабораторији.

ИЗАЗОВИ И МОГУЋНОСТИ ОРГАНСКЕ СИНТЕЗЕ

Јакобсен (E. N. Jacobsen) са Харвард универзитета, САД, говорио је о “Изазовима и могућностима органске синтезе”. На почетку је напоменуо да ће синтетички хемичари правити све више и више интересантних молекула. Истраживања у синтетичкој хемији биће настављена све док се не постигне научни ниво да се неки молекули могу синтетизовати у једној фази са врло приступачним полазним хемикалијама. Ово може бити постигнуто, али смо још далеко од овога циља.

Истакнуто је да је сврха истраживања у органској синтези да обучи и образује људе да врше синтезу, да дефинишу и прошире границе онога шта може бити синтетизовано. На пример, сада је могуће направити једињења која инхибирају протеазе HIV-а. То су комплексни потпуно синтетички молекули који могу бити направљени и у већим количинама.

Указано је на велики значај развоја нових и савременијих метода за одвајање и изоловање супстанци (хроматографије), за карактеризацију молекула (спектроскопије), затим познавање реакционих механизма, дизајнирање нових реагенса и катализатора, а стереокомбиноване синтезе омогућиће синтезу молекула који поедују комплексне структуре. Могућности стерне контроле сваког хиралног центра у молекулу има посебан значај. Органска синтеза још увек нијесавршена, као што су синтезе у природним условима, али пред њом је огроман потенцијал. Крећући се од рационалног прилаза – да се оптимизују услови за добивање одређених циљаних молекула – до прилаза да се направи сваки могући производ, стално ће се повећавати број једињења која ће бити синтетизована и окарактерисана, а међу њима могу се пронаћи и једињења са веома корисним особинама која могу наћи примену.

Јакобсен верује да је главни проблем како пренети поруку науке у јавност, како учинити истражи-

вања практичним и корисним. Празан простор између академских лабораторија и практичних примена веома је тешко савладати. Предвиђа се да ће стварање малих компанија за производњу и тржиште новим производима олакшавати превазилажење ових проблема. Напоменуто је да је органска синтеза још увек углавном синтеза природних производа, мада је тачно да могу бити синтетизована једињења веома сложених структурних карактеристика. Да би се добили нови молекули и нови материјали потребне су нове реакције и боље разумевање како се оне врше. У будућности брже ће бити направљено више једињења и проучене њихове особине. Сматра се да ће напредак у биологији то захтевати и тиме допринети бржем развоју синтезе.

БИОКАТАЛИЗАТОРИ: ХЕМИЈА 21. ВЕКА

О изазовима за хемијско инжењерство у 21. веку говорила је Арнолд (F. Arnold) са California Institute of Technology, САД, која је своје излагање концентрисала на тему “Биокатализатори: хемија 21. века”. Она је прво објаснила да су биолошки системи савршени мајстори за хемијске синтезе, јер они под веома благим условима остварују реакције којима се производе комплексни молекули, са мало отпадних материјала. Стога је циљ хемијских инжењера да побољшају стандард живљења, али на такав начин да се практично не врше промене животне околине. Примена ензима да катализују индустријске реакције помогла би да се оствари овај циљ. Основни проблем у примени ензима јесте у томе што биолошки системи имају веома дуг еволутивни пут да се постигне специфична функција крајњег производа. Инжењери треба да развију и усаврше ензиме и биолошке катализаторе који континуално могу радити у лабораторијским условима, ма колико мале количине производа се захтевају. Дилема протеинског инжењерства јесте у томе што ми знамо да декодирамо генетску секвенцију било код протеина, али се из овога не добива јасна слика о савијеним, тродимензионалним структурама протеина, њиховим функцијама нити о њиховој стабилности. Примењујући механизам рационалног дизајнирања у креирању ензима, не елиминирају се проблеми који се јављају услед сувише великог броја варијанти и могућности, и ове проблеме биће тешко решити. Биолошки катализатори су развијени у природи и могу се прилагођавати тамо где структура може бити очувана. Мутације од преко милион година, од којих многе немају функцију, допринеле су свеукупној разноликости система. Зато се мора прилагођавати природним методама за дизајнирање корисних ензима.

На основу хуманог генома постале су расположиве многе DNA секвенције. Тако се може узети DNA и у лабораторији клонирати организми. На овај начин откривено је на стотине катализатора. Нађено је и објашњено да катализаторе за раст и опстанак није неопходно прилагођавати инжењерским

потребама. Уместо жетве и убирања природних производа, инжењери могу покушати да имитирају природне услове и еволутивним путем дизајнирају катализаторе. Радна стратегија је да се почне са постојећим молекулима и да се они прилагођавају новим условима. Да би се ово постигло потребна су брза аналитичка испитивања, користећи микро- или нанотехнологије, које су раније описане. Све информације су у линеарној секвенцији и као такве се лакше одређују. Могуће је створити “секс” у епрувети, генетским комбиновањем између неколико честица, тако да се могу произвести супстанце које не ствара природа. Резултати се стално посматрају и морају се брзо одредити корисне мутације и онда се такви организми користе како родитељи за будуће генерације. Са овим методама еволуције могу се добити ензими који су стабилнији и активнији него они у природи и могу се присилити еволуцији жељене функције. Према Арнолдовој еволуција постаје прихваћена индустријска метода и њена важност наставиће да расте и у будућности.

БАКИ-ЦЕВИ: НОВИ МАТЕРИЈАЛИ/ НАНОТЕХНОЛОГИЈА

Смоли (R. E. Smalley, Нобелова награда, 1996) са Рице универзитета, САД, говорио је о “Buckytubes (баки-цевима): новим материјалима и нанотехнологијама”. Он је објаснио да изазов нанотехнологија је у функцији развоја молекулске електронике. Молекулска електроника постоји у биолошким системима, али она се ослања на транспорт јона. Међутим, најмодерније технологије захтевају струју металних електрона. Да би се добила проводљивост метала, увек се сматрало да су потребни метали са великим валенционим орбиталама, јер су они добри проводници, али они губе електроне у води и оксидацијом.

Према Смолију нађено је да је ово било погрешно. Он је објаснио да није неопходно потребно употребити метале да се добије метална проводљивост. Ароматични прстенови са својим 2p орбиталама тако се понашају. Електрони су бојчно чврсто везани за појединачне угљеникове атоме, али ако се орбитале преклапају, електрони се могу кретати преко већег растојања. Електрони код бензена слободно се крећу у прстену (струја прстена), међутим, молекули бензена је изолатор и електрони не могу прећи са једног молекула на други. Баки-цеви, добивене од лиситова графита, који се секу и увијају у цеви, дозвољавају слободно кретање електрона по дужини цеви. Тако баки-цеви омогућавају електричну проводљивост на молекулском нивоу. Поред тога, функционалне групе се могу увести на крајеве цеви и електрони се могу преносити са “металном електричном проводљивошћу” са једног краја цеви на други. Ово ствара нову класу органских молекула који имају одличну проводљивост и при томе су стабилни органски молекули.

Према Смолију, ово откриће имаће огроман утицај на развој технологија и друштва. Развој нових електричних уређаја отвориће многе нове послове за хемичаре, који ће радије прихватити ове изазове, него истраживања у фармацеутској индустрији која су традиционално запошљавала хемичаре.

Смолијева истраживачка група већ сада прави баки-цеви које поседују обећавајуће резултате. Постоји много могућих конфигурација за баки-цеви, разврставајући их од проводника сличних металу до полупроводника. Цеви су јаке, најчвршћи познати материјал, могу се савијати, могу се деформисати и кривити, нису трошне нити ломљиве, не врше се ни реакције између слојева. Постоји једна ефикасна метода за прављење и пречишћавање малих количина баки-цеви. Цеви се производе као замршена влакна, стварајући слику “магираног папира”. Сканирајућа тунел-микроскопија показује да су цеви молекулски савршене. Свака цев се понаша као кохерентан проводник. Оне су танке и перфектно глатке, када се пореде са платинском жицом од 75 nm, платинска жица изгледа грубо.

Према Смолију баки-цеви прецизних карактеристика и димензија, када буду расположиве за масовну производњу, биће конкурентне силицијуму. Верује се да ће бити потребно још неколико милијарди долара за истраживања да би се постигло све што је наведено, мада се може десити да то и тада не “ради”, ако се то деси биће могућа лабораторија “хемија на чипу”, јер ћемо имати угљеников полимер који је 50 до 100 пута јачи од челика а око шест пута лакши од челичног материјала. Такав материјал има електричну проводљивост сличну баку а термичку проводљивост као код дијаманта. Ово би могло бити употребљено, на пример, за изградњу јаких каблова који не губе енергију. Смоли је предвидео да ће баки-каблови (bucky cables) бити направљени у следећем веку.

ИНСТРУМЕНТАЦИЈА У 21. ВЕКУ

Дентон (M. B. Denton), са Аризона универзитета, САД, говорио је о “Instrumentaciji 21. века”. Он је предвидео да ће инструмент будућности бити “Mach 1 magični analizator”, уређај који када се упери у било какав предмет може нам рећи што год ми желимо да знамо о томе, нешто слично трикордерским карактеристикама показивача у телевизијској серији “Звездане стазе”. Наравно овај уређај још не постоји али може бити достижан циљ у будућности.

Дентон је почео излагање дискусијом о оптичким методама, указујући на историјски преглед оптичким детектора, од људског ока до фотомултипликаторских цеви, до савршено опремљеног “атау” детектора (детектора са правилно распоређеним диодама) за астрономске примене. Он је окуражио хемичаре да истражују и примењују технологије развијене у другим областима. Ови савршено опремљени “атау” детектори могу бити употребљени да покрију

широке области таласних дужина, па се могу применити и искористити кроз цео спектар. Вештачка интелигенција биће корисна у овим системима.

Разматране су и могућности кристалографије X-зрака. Предвиђа се да ће X-зрачна кристалографија постати тако једноставна, као на пример NMR данас. Ово ће бити постигнуто коришћењем свих таласних дужина спектра, тако да се покрију сви међузависни простори. Проблем хармоничног преклапања биће решен користећи "обојени точак" за X-зраке, тако да ће помоћу серије различитих металних фолија моћи да се "филтрира" свака таласна дужина. Тада ће, уместо да се говори о сатима и данима за прикупљање података то исто моћи да се постигне у времену мерењем минутима.

У електрохемији хемичари ће развити осетљиве сензоре за различите хемијске системе. Микросистеми који детектују врло мале количине супстанце постаће веома моћни.

Дентон је дискутовао о потреби да се оспособимо да анализирамо велики број узорака, нарочито у медицинским системима и у производњи хране, јер се не може анализирати, на пример 10.000 узорака на дан помоћу HPLC (течне хроматографије под високим притиском). Разматране су и могућности коришћења хроматографија на танком слоју (TLC). Овде има проблема, али се сматра да ће и овде бити употребљавани инјектори за микро-узорке, истог реда као и за HPLC. Инфрацрвене технологије шпигунских система постаће расположиве и за хемију, јер помоћу њих може да се детектује количина испод једног микрограма. Ово би могло бити примењено за одређивање функционалних група без потпуног раздвајања супстанци на танком слоју на плочи.

Предвиђа се да ће се развити и генерализовани аутоматски синтетизатор (Mach 1 magic synthesizer). У комбинацији и под контролом искусних хемичара-синтетичара ово ће бити врло моћна справа.

Масена спектрометрија и јон-трап масена спектрометрија и даље ће се развијати и усавршавати. Могућности да се сачувају јони у трапу омогућиће нам да извршимо хемију, односно хемијску реакцију, у трапу. Ово се може развити у справу за синтезе у гасној фази. Предвиђа се да ће "time-of-flight" масени спектрометар бити такође развијен са новим јонизационим техникама, укључујући ласерске системе. Ово ће обезбедити молекулске јоне без фрагментације.

Дентон је напоменуо да је Раман "пробуђени цин" оптичке спектрометрије. Развигак у холографским оптичким системима и нове оптичке компоненте и технологије "агау" детектора учиниће ову

технику врло корисном. Нова компјутерима контролисана микромашинска обрада дијаманта омогућава производњу оптике која до сада није била позната. Према Дентону спектрометар који има влакнасти оптички извор, микромашински оптички пут и "агау" детектор моћи ће се јефтино направити. Објашњено је да све ово може учинити Раманову спектрометрију погодном за квантитативна мерења. Границе детекције су врло ниске, у опсегу милионитих делова грама а може се анализирати много узорака са малим припремама узорка за анализу. Већ се израђује каталог Раманових спектара, што ће учинити лакшом идентификацију једињења. Он је указао да су резултати за такве системе много бољи него они за IR спектрометре. Описао је резултате студија неких лекова (на пример Eхсесдин таблета) помоћу Раманових и IR спектрометара. Тако, Раманов спектрометар идентификује главне компоненте када се само половина таблете стави у ћелију инструмента, без неких припрема. Док IR захтева млевење узорка са KBr а није могуће ни идентификовање свих компоненти у таблети. Предвиђа се да ће Раманова спектроскопија бити важна за мерења биолошких узорака, као на пример количине лека у узорку крви. Такође је речено да постоји разлика између Раманових спектара нормалне и малигне ћелије, па се предвиђа да ће се влакнасте оптичке сонде користити у хирушким поступцима да се одвоје канцерогена ткива. Ово може бити врло важна примена у будућности.

ЗАКЉУЧЦИ

Све ово указује да ће бити светла будућност хемије у 21. веку. Пред њом су узбудљиве и задивљујуће могућности, али само под претпоставком да хемичари буду способни да запазе и упозоре на негативне последице које настану и да буду вољни да мењају своје понашање, нарочито они који се баве образовањем и предају хемију, јер у противном можемо се наћи напуштени. Један од наших изазова за следећи век биће одржавање суштинске основе хемијске науке, али и да се у исто време достиже ниво нових сазнања и учења о материји и њеним мерењима, у свим областима где се она примењује, независно да ли се то препознаје као традиционална хемија или нова област. Хемичари такође морају изаћи и ван својих учионица и лабораторија, информисати и образовати јавност о науци и узети активну улогу у образовању наших законодаваца да би се обезбедио адекватан ниво финансирања за континуална истраживања и образовање у хемији.

ОДРЕЂИВАЊЕ СТРУКТУРЕ ПРОТЕИНА НУКЛЕАРНО-МАГНЕТНО-РЕЗОНАНТНОМ СПЕКТРОСКОПИЈОМ (II део)

TOCSY (TOtal Correlated Spectroscopy) тојална корелациона спектрографија или НОНАНА (Homonuclear Hartman-Hahn spectroscopy) хомонуклеарна Хартман-Ханова спектрографија. Ово је метода која се заснива на Хартман-Хановом преносу магнетизације. Магнетизација се преноси механизмом који је квантно-механичке природе и не може се описати класичним представама. Корелације се успостављају између свих спинова који су међусобно спрегнути, било директно било преко заједничког партнера; отуда, тотална корелациона спектрографија. Практична последица је да се у линеарном ланцу спрезања, корелација успоставља и међу оним члановима низа код којих се корелација у COSY експерименту не види. У случају бочних ланаца аминокиселина то значи да се на резонантној фреквенцији амидних протона јављају недијагоналне линије свих осталих протона из исте аминокиселине: $\text{HN} - \text{H}^\alpha - \text{H}^\beta - \text{H}^\gamma$, слика 5.

Дакле, из 2Д спектра, ако нема превише прекривања, могу се идентификовати бочни ланци свих аминокиселина, проценити релативна растојања међу њима, измерити константе спрезања итд., што пружа добру основу за одређивање структуре. У пракси се то дешава или само за мале протеине или под срећним околностима. Много чешће се јавља јако прекривање међу линијама тако да нове комбинације 2Д метода и хомонуклеарних корелација могу само у специјалним случајевима да помогну. Стога, очигледан следећи корак је прелаз у нову димензију и на нова језгра.

Тродимензионална и хетеронуклеарна спектрографија

Прелаз са 2Д на 3Д спектрографију интуитивно је јасан. Новој димензији се придружује ново време мешања и сада се посматрају корелације међу већ успостављеним 2Д корелацијама. Међутим, додавање нове димензије са истим фреквенцијама не може да реши проблеме озбиљног преклапања јер, на пример, две H^α линије преклопљене у 2Д спектру биће преклопљене и у трећој димензији. Значи да је у нову спектралну димензију кључно увести и нову расподелу резонантних фреквенција, дакле, резонантне фреквенције хетероспина. Очигледно је да се, са порастом броја спинских врста и димензионалности спектра, пружају огромне могућности комбинавања интеракција, спинова и експерименталних

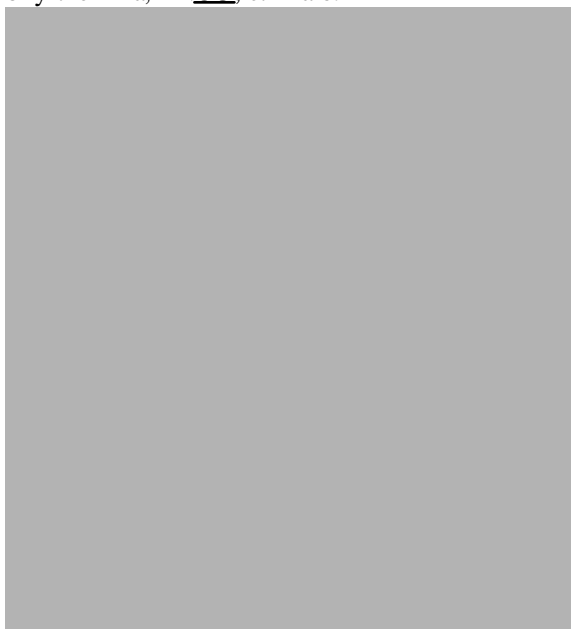


Слика 5. TOCSY спектар парвалбимина шаран а 500 MHz. Спектар је симетричан као и NOESY. Приказан је само део где су на дијагонали линије из амидних (и ароматичних) протона. Не дијагоналне линије које имају заједничку фреквенцију HN по тичу из одговарајућег аминокиселинског остатка

техника. Заиста, предложено је на десетине нових метода у којима се на најразноврсније начине комбинују резонантне фреквенције, интеракције, спинови итд. Овде ћемо разматрање свести на неколико најпрактичнијих експеримената које је лако објаснити. Али, прво треба нешто рећи о номенклатури НМР експеримената.

Првобитно, сваки експеримент је добијао акроним (према склоностима проналазача) који често није имао очигледну везу са његовом наменом. На пример, поред поменутих COSY, NOESY и TOCSY експеримената постоје и SECSY, FOCSY, ROESY, EXSY, INEPT, DEPT, затим INADEQUATE, DOUBTFUL, ACCORDION, CAMELSPIN итд. Међутим, због наглог развоја нових метода постало је јасно да називи експеримената треба да буду информативнији. У том смислу предложена су једноставна правила за називе новијих експеримената. Формат назива је $[^aA - ^bB] XX(X)X - [^cC - ^dD] YYY Y$ где су aA , bB , cC , dD , симболи нуклеарних спинова који се користе, $XX(X)X$ означава путању магнетизације или групе атома који су корелисани а $YYYY$ означава тип корелације. Заграда у низу $XX(X)X$ означава групу која је укључена у пренос магнетизације али чије фреквенције се не детектују. Значење симбола биће јасније из примера који следе.

$[^1H - ^{15}N - ^{13}C] HNCO$. Ово је 3Д експеримент у коме су корелисане фреквенције протона азота и угљеника, $[^1H - ^{15}N - ^{13}C]$, и то амидног протона, \underline{HNCO} , а амидног азота, $\underline{HNC\text{O}}$, амидног карбонилног угљеника, \underline{HNCO} , слика 6.



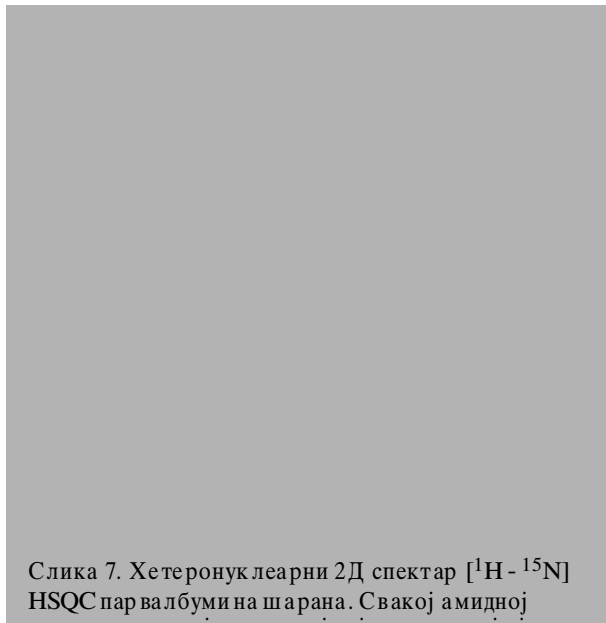
Слика 6. Тродимензионални спектар, $[^1H - ^{15}N - ^{13}C] HNCO$ изотописки обогаћеног (^{15}N , ^{13}C) парвалбумина шарана. Свакој пептидној групи одговара једна 3Д спектрална линија, тј., сфероид чији је положај одређен преко три фреквенције, а пречник дуж датих фреквенција, ширином одговарајућих НМР линија у 1Д спектру

Спектралне димензије (координатне осе) одговарају резонантним фреквенцијама респективних језгара. Свака спектрална линија припада једној пептидној групи. Пошто помаци 1H , ^{15}N и ^{13}C различито зависе од окружења, вероватноћа да су за различите пептидне групе све три фреквенције идентичне релативно је мала. Стога се из координата линија у овом спектру налазе резонантне фреквенције 1H , ^{15}N и ^{13}C груписане по пептидним групама у скелету протеина. Дакле у овом експерименту корелисане су фреквенције амидног азота и за њега директно везаног протона и карбонилног угљеника, слика 6 (горе).

$[^1H - ^{15}N - ^{13}C] HNCA$. Ово је 3Д експеримент врло сличан претходном с тиме што се уместо карбонилног угљеника (CO) корелација успоставља са C^α угљеником, \underline{HNCA} . Међутим битна разлика је што пренос магнетизације није ограничен на један аминокиселински остатак него се одиграва и кроз пептидну везу. Значи, свакој фреквенцији амидног протона и амидног азота одговарају две фреквенције $^{13}C^\alpha$, из актуалног и из претходног аминокиселинског остатка.

$[^1H - ^{15}N] HSQC$ или $[^1H - ^{15}N] HMQC$. У овом експерименту се успостављају хетеронуклеарне корелације преко једноструких квантних прелаза (енгл. heteronuclear single quantum correlation, HSQC) или преко вишеструких квантних прелаза (енгл. heteronuclear multiple quantum correlation, HMQC) између фреквенција амидног протона и азота, $[^1H - ^{15}N]$, слика 7. Сваки протеин има јединствену расподелу $^1H/^{15}N$ фреквенција која још зависи и од физичкохемијских услова. Овај експеримент је кључан за идентификацију протеина и за праћење промене конформације. Експеримент је најкориснији као елемент за конструкцију нових 3Д експеримената у којима су првобитне интеракције / корелације раздвојене још и по резонантним фреквенцијама ^{15}N . Тако се комбиновањем са првобитним 2Д експериментима (NOESY, COSY, TOCSY итд) добија класа врло моћних 3Д експеримената $[^1H - ^{15}N] HSQC - [^1H - ^{15}N] NOESY$, $[^1H - ^{15}N] HSQC - [^1H - ^{15}N] ROESY$, $[^1H - ^{15}N] HSQC - [^1H - ^{15}N] TOCSY$, итд. Користи се и краћа ознака ових експеримената ^{15}N -NOESY ^{15}N -ROESY ^{15}N -TOCSY итд.

$[^1H - ^{15}N] HSQC - [^1H - ^{15}N] TOCSY$. У овом експерименту се, као и у претходном, успостављају корелације (преко једноструких квантних прелаза) између фреквенција амидног протона и азота, $[^1H - ^{15}N]$, и даље тоталном корелационом спектроскопијом, TOCSY, између амидног протона и осталих протона у истом аминокиселинском остатку, слика 8. Овај експеримент је важан за идентификацију протонских резонанција бочних ланаца. Протонске линије из једне аминокиселине раздвојене су од других линија сопственом комбинацијом $^1H - ^{15}N$ резонантних фреквенција тако да се фреквенције које су у 2Д TOCSY експерименту можда преклопљене сада



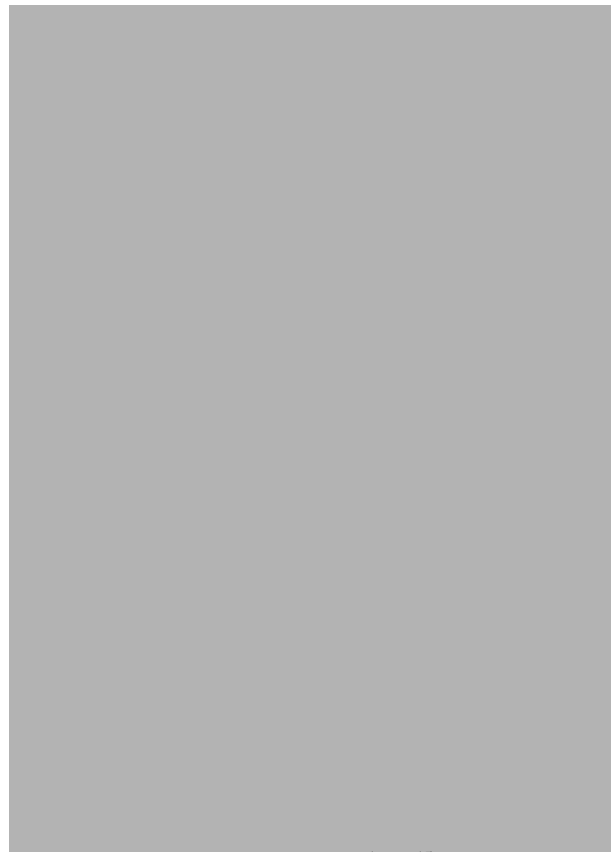
Слика 7. Хетеронуклеарни 2Д спектар [$^1\text{H} - ^{15}\text{N}$] HSQC парвалбумина шарана. Свакој амидној групи одговара једна линија тј., елипса чији је положај одређен са две фреквенције а полуосе ширином 1Д линија на одговарајућим фреквенцијама

могу раздвојити преко различитих фреквенција азота.

$[^1\text{H} - ^{13}\text{C}] \text{HSQC} - [^1\text{H} - ^{13}\text{C} - ^{13}\text{C} - ^1\text{H}] \text{COSY}$ или краће $^{13}\text{C} - \text{HCCH} - \text{COSY}$. Ово је 3Д експеримент у коме се фреквенције у трећој димензији сортирају по резонанцији ^{13}C спинова, [$^1\text{H} - ^{13}\text{C}$], а хомонуклеарне корелације, [$^1\text{H} - \dots - ^1\text{H}$], се успостављају, не директно преко константе спрезања J_{HN} , него индиректно преко константи спрезања J_{CH} и J_{CC} , [$^1\text{H} - ^{13}\text{C} - ^{13}\text{C} - ^1\text{H}$]. Пошто су константе J_{CH} и J_{CC} доста веће од J_{HN} ($J_{\text{CH}} \sim 120 - 160 \text{ Hz}$, $J_{\text{CC}} \approx 40 \text{ Hz}$, према $J_{\text{HN}} \sim 0 - 12 \text{ Hz}$), у великим протеинима, где протонске линије могу бити врло широке, пренос магнетизације преко константи J_{CH} и J_{CC} много је ефикаснији него директан пренос преко хомонуклеарних константи J_{HN} . Међутим, геометрија (распоред линија) спектра је иста као у спектрима $^{13}\text{C} - \text{COSY}$ или $^{13}\text{C} - \text{TOCSY}$.

Асигнација спектра

У одређивању структуре протеина НМР спектроскопијом полази се од међупротонских растојања и диједралних углова. Растојања се процењују из запремина недијагоналних линија у спектрима NOESY типа а диједрални углови из константи спрезања односно мерења растојања међу компонентама мултиплета. Мерење запремине линија или растојања међу компонентама мултиплета релативно је лако. Међутим, асигнација спектра, односно придруживање спектралних линија одговарајућим спиновима и спинским групама, још увек је главни камен спотицања. Проблем је у принципу лако решити, чак и аутоматизовати, али због бројних преклапања линија



Слика 8. 3Д хетеронуклеарни [$^1\text{H} - ^{15}\text{N}$] HSQC - [$^1\text{H} - ^1\text{H}$] TOCSY спектар парвалбумина шарана. Пројекција 3Д спектра на $^1\text{H} - ^1\text{H}$ раван одговара 2Д TOCSY спектру а на $^1\text{H} - ^{15}\text{N}$ раван 2Д [$^1\text{H} - ^{15}\text{N}$] HSQC спектру. У 3Д спектрима је преклапање (видљиво у одговарајућим 2Д спектрима) уклоњено тиме што су подаци још сортирани додатним фреквенцијама у трећој димензији

или несавршености спектра, неопходна је директна интеракција истраживача. Ако се има у виду да за сваки аминокиселински остатак треба идентификовати протоне H^{N} , H^{α} , затим ^{15}N из амидне групе, па угљеника $^{13}\text{C}^{\alpha}$ и $^{13}\text{C}^{\text{CO}}$ као и угљенике и протоне из бочног ланца, за протеин од, рецимо, 100 аминокиселина, треба асигнирати преко 1000 независних линија и још важније, њихове корелације, којих може бити неколико хиљада. У хомонуклеарном случају, у необележном протеину, број линија је знатно мањи, што не значи и да је проблем лакши јер је прекривање у протонском спектру обично много озбиљније. Најсигурније је узети у обзир све линије и на основу њихових веза у различитим корелационим спектрима асигнирати главни ланац а затим и бочне ланце.

На слици 9 приказане су корелације, односно везе, које се добијају на основу неколико 2Д и 3Д експеримената. Видимо да се одређене фреквенције појављују у више спектра на основу чега се могу добити нове или потврдити већ постојеће корелације;




Слика 9. Минимални скуп експеримената из кога би могао да се асигнира спектар протеина. Сваки експеримент корелише одређену групу спинова; њиховом комбинацијом могу се повезати, дакле, асигнирати, све линије из главног и бочних ланаца протеина

на пример (^1H , ^{15}N) фреквенције јављају се у спектрима HNCA и HNCO први пут у корелацији са C^α а други пут са C' (карбонилним) угљеницима. Иста корелација се добија и из HCACO експеримента, што би у идеалном случају било сувишно. У реалном случају, међутим, то понављање исте везе у различитим спектрима је од велике користи јер су због несавршености у спектрима многе корелације сумњивог квалитета, па се понављањем повећава сигурност асигнације. Комбиновањем свих пронађених корелација, видимо да су све везе међу хетеро-атомима успостављене, дакле, из показане суперпозиције, спектар главног ланца је могуће асигнирати једнозначно. Када су асигниране линије $^1\text{H}^{\text{N}}$ и H^α а онда је лако урадити и секвенцијалну асигнацију бочних ланаца.

Слика 10 показује пример асигнације спинова из главног ланца на основу 3ДHNCA спектра. Слика је добијена вађењем из 3Д спектра, оних ^{15}N равни које садрже истовремено две $^{13}\text{C}^\alpha$ фреквенције. Свака равна садржи у себи податак о четири фреквенције, дакле корелацију $^{13}\text{C}^\alpha$ - ^{15}NH - $^{13}\text{C}^\alpha$. Ређањем равни, тако да суседне равни имају једну заједничку $^{13}\text{C}^\alpha$ фреквенцију, налазе се корелације $^{13}\text{C}^\alpha$ - ^{15}NH - $^{13}\text{C}^\alpha$ - ^{15}NH - $^{13}\text{C}^\alpha$, дакле, амидне групе суседи у протеинском ланцу. У овом примеру идентификована је подсеквенца Leu-Gly-Ala-Cys-Lys-Ala која у парвалбумину шарана одговара само сегменту 15-20.



Слика 10. Главни ланац протеина најлакше је асигнирати из HNCA 3Д експеримента. Сваки правоугаоник одговара наведеној фреквенцији ^{15}N и сваки садржи мало јачу и мало слабију линију на фреквенцији $^{13}\text{C}^\alpha$; јака одговара угљенику из истог аминокиселинског остатка а слабија угљенику из претходног. Спајањем линија како је назначено на цртежу налазе се фреквенције амидних протона, HN и успоставља веза међу суседним аминокиселинским остацима. Међутим, тако чиста слика ретко се јавља (на слици само за Cys-18 и Lys-19); обично се поред тражених линија јављају и друге. Прави парови се могу идентификовати само на основу података из других спектра



Слика 11. Асигнација бочних ланаца валина 106 из парвалбумина шарана. Бочни ланац се препознаје на основу протонских фреквенција карактеристичних за низ $\text{H}^{\text{N}}-\text{H}^{\text{a}}-\text{H}^{\text{b}}-\text{H}^{\text{c}}-\text{H}^{\text{d}}$. У принципу, довољан је само ^{15}N -TOCSY експеримент у коме се све протонске линије могу идентификовати. Међутим, спектри најчешће нису тако јасни као овај на слици па је за сваки случај исти низ фреквенција потребно препознати и у другим корелационим спектрима. Протонске линије из датог аминокиселинског остатка јављају се у свим корелационим спектрима на фреквенцији амидног азота и фреквенцијама ^{13}C угљеникових атома из бочног ланца

За утврђивање природе бочног ланца, у принципу је довољно анализирати ^{15}N -TOCSY експеримент. Међутим, због несавршености спектра и неповољних (малих) константи спрезања слика је ретко потпуна. Због тога се користи неколико различитих спектра који показују исте корелације на сличне начине. Слика 11 показује асигнацију бочног ланца, Val-106.

Када су асигниране све основне протонске фреквенције, сличним поступком се асигнирају њихове комбинације, из 3Д спектра NOESY типа, које дају податке о растојањима међу препознатим протонима. Константе спрезања $^3J_{\text{HH}}$ се мере на основу растојања између компонента мултиплета у спектрима TOCSY типа. На пример, из константе $^3J(\text{H}^{\text{N}}-\text{H}^{\text{a}})$ налази се угао ϕ , из константе $^3J(\text{H}^{\text{a}}-\text{H}^{\text{b}})$, угао χ итд.

Реконструкцији структуре може да се приступи када се прикупи довољно података о растојањима и угловима.

РЕКОНСТРУКЦИЈА СТРУКТУРЕ

Идеална метода за одређивање структуре протеина би требало да пружи просторне координате свих атома, укључујући и водоникове, као и временску скалу на којој та структура остаје непроменљива. На пример, није тешко замислити да ће, када се усаврше ласери x-зрака и пратећа технологија, структура моћи да се добије директно холографијом x-зрака аналогно добијању 3Д слика макроскопских објеката холографијом са видљивом светлошћу. Друга, још боља, метода било би израчунавање структуре на основу познатих интеракција. На жалост, обе методе су још увек у домену научне фанта-

стике и за конкретно решавање проблема користе се приземније методе, дакле, оне које узимају у обзир реално стање ствари. Реална метода за одређивање структуре протеина треба да узме у обзир да све интеракције још увек нису познате а многе познате, још увек не могу да се опишу квантитативно; експериментални подаци (било НМР или рендгенски) су непотпуни за директно израчунавања структуре. Због тога се за добијање структуре, поред експерименталних података, користи и све расположиво знање о дужинама хемијских веза, угловима међу њима, поларности група, диполним моментима итд. Добра метода за одређивање структуре, у идеалном случају, налази структуру која задовољава све услове које постављају експериментални подаци и друго хемијско знање. Због наведених проблема, у пракси се то своди на проналажење структура које имају минималну енергију а које не противурече експерименталним подацима нити осталим емпиријским подацима.

Важније интеракције

Емпиријска правила којима решена структура протеина не би требало да противуречи, корисно је изразити у облику потенцијалне енергије за познате интеракције. Потенцијалне енергије су емпиријске; за равнотежне вредности параметара одговарајућа потенцијална енергија једнака је нули. Свако одступање од равнотежних вредности (позитивно и негативно) огледа се у порасту потенцијала. Брзина којом потенцијал расте са порастом одступања од равнотежних вредности, одређује се емпиријски. Тако се тотална потенцијална енергија протеина, E_{tot} може изразити емпиријском формулом:

$$E_{tot} = E_{хем. веза} + E_{угл. веза} + E_{непр. диед.} + E_{диед.} + E_{одВ.} + E_{Кул.} + E_{ексц.} \quad (1)$$

која представља збир потенцијала важнијих интеракција. При томе сваки члан представља суму интеракција по свим параметрима унутар молекула:

$E_{хем. веза}$ изражава емпиријски пораст потенцијала када хемијске везе одступају од равнотежних вредности. На пример одступање било које С-С везе од равнотежне вредности од 1,54 Å, доводи до пораста потенцијала.

$E_{угл. веза}$ изражава пораст потенцијалне енергије због одступања углова међу хемијским везама од равнотежних вредности.

$E_{непр. диед.}$ Изражава пораст потенцијала када се наруши неки од неправилних диедралних углова. На пример, овим чланом се описује одступање од планарности бензеновог прстена из тирозина или фенил аланина.

$E_{диед.}$ описује пораст потенцијалне енергије због одступања диедралних углова од равнотежних вредности; то су обично ротације око С-С и N-С веза.

$E_{одВ.}$ изражава енергију ван дер Валсових сила. Ако се две поларне групе нађу на растојањима која

нису у складу са ван дер Валсовим радијусима овај потенцијал расте.

$E_{Кул.}$ изражава Кулонове интеракције међу наелектрисаним групама и контролише релативни положај наелектрисаних група.

$E_{ексц.}$ је потпуно вештачки потенцијал којим се контролише у којој мери добијена структура може да одступа од експерименталних података. То је, као и сви остали, потенцијал квадратног типа који расте без обзира да ли је одступање позитивно или негативно.

Поступак[18]

Пошто ни добијени експериментални подаци ни емпиријски потенцијали нису потпуни, поступак за добијање структуре се своди на преправке неке почетне структуре док укупна потенцијална енергија молекула изражена једначином (1) не буде минимална. Због огромног броја начина на који ланац протеина може да се смота, јасно да није могуће претражити цео конформациони простор. С друге стране, ако се претражује само део конформационог простора ризикuje се да пронађена структура не одговара најстабилнијој структури протеина већ је само структура заробљена у локалном минимуму. Дакле, проблем је како претражити конформациони простор на најефикаснији начин и наћи структуру са најнижом потенцијалном енергијом. Најнижа потенцијална енергија не гарантује да је нађена структура заиста исправна али обезбеђује да нађена структура најмање противуречи експерименталним подацима и осталим емпиријским правилима. Стога се поступак за одређивање структуре своди на претраживање конформационог простора и проналажење најдубљег минимума за једначину (1). Претраживање се може извести на много начина, и заиста, постоје бројне врло различите методе за одређивање структуре, почевши од претраживања конформација у диедралном простору, преко геометрије растојања и симулираног одгревања, до молекулске динамике. Стратегија је увек иста: тражи се фамилија структура које одговарају најдубљем минимуму једначине (1) а тактика зависи од конкретних особина методе. Код претраживања у диедралном простору, у структури се мењају диедрални углови (а не растојања као код реалног 3Д простора) док се не пронађе минимум за једначину (1), дакле, док се не задовоље сва експериментална ограничења и емпиријска правила; у геометрији растојања користи се алгоритам којим се из растојања директно прелази у координате око којих се даље тражи минимум енергије неком од метода за минимизацију. Код симулираног одгревања пробна структура се загрева док атоми не стекну довољно високу кинетичку енергију да могу да савладају баријере које их задржавају у локалним минимумима. Затим, у процесу спорог хлађења до собне температуре структура случајним процесима пролази кроз серију међустања уз могућност да на

Слика 12. Реконструкција структуре протеина из НМР података. Приказана је структура парвалбумина шарана у различитим фазама реконструкције

собној температури структура заузме конформацију са најнижом потенцијалном енергијом. На крају, молекулска динамика је поступак у коме се симулира стварно кретање макромолекула решавањем Њутнових једначина кретања уз додатни услов да коначна структура мора да задовољи експериментална растојања и диједралне углове.

Бројне су варијације и комбинације поменутих метода при чему и параметри којима се одређују релативни доприноси појединих чланова у једначини (1) могу бити различити од случаја до случаја. Упркос томе, показало се да се на основу НМР резултата из различитих лабораторија и помоћу различитих метода, добијају фамилије структура које се међусобно слажу у границама грешке. Штавише, врло често се међусобно одлично слажу и структуре добијене НМР спектроскопијом и рендгено-структурном анализом.

Овде ћемо укратко описати један од поступака који се заснива на комбинацији геометрије растојања, симулираног одгревања и молекулске динамике, слика 12.

Укљештење структуре

Истегнут скелет секвенце аминокиселина представља почетну пробну структуру протеина, слика

12 а. Једини услови које она испуњава су дужине хемијских веза и углове међу њима. Када би сва растојања била позната права структура би могла да се добије директном трансформацијом растојања у координате, помоћу алгоритма геометрије растојања. То је математички поступак у коме се из скупа тачних растојања међу елементима неког објекта израчунавају њихове релативне координате, дакле, налази структура објекта. Пошто експериментално може да се добије само мали део од укупног броја растојања и при томе многа растојања нису тачна, директна примена алгоритма геометрије растојања није могућа. Ипак, могуће је структуру укљештити унутар неких граница тако да највећи број експерименталних растојања буде задовољен, слика 12 б. То се постиже тако што се из познатих растојања конструише серија троуглова (или тетраедара) у простору а непозната растојања додају као случајни бројеви који морају да задовоље услов за конструкцију троугла или тетраедра. На пример, када се знају два растојања код троугла a , b , тада треће растојање, c , не може бити краће од њихове разлике, нити дуже од њиховог збира:¹ $|a - b| < c < a + b$. Тада се c бира као случајни број који задовољава наведени услов. На тај начин се додатним геометријским условима проналазе границе непознатих растојања и структура укљештује

¹ Овај услов очигледно следи из правила да хипотенуза троугла не може бити дужа од збира катета. Ако би била дужа две катете не би могле да се додирну. Ако је c хипотенуза онда важи $c < a + b$; ако је c једна од катета онда важи $c > |a - b|$

унутар релативно широких граница. Како се са слике види укљештена структура је врло груба скица коначне структуре. Међутим, главна сврха овог поступка је да се подручје у коме се траже конформације учини што мањим. Тиме се број конформација које треба тестирати једначином (1) знатно смањује и повећава ефикасност претраживања конформационог простора.

Симулирано одгревање (анилирање)

Ако би се енергија укљештене структуре непосредно минимизовала врло лако би се пронашао енергијски минимум. Међутим, у серији поновљених израчунавања (укљештење \rightarrow минимизација енергије) где укљештене структуре могу бити врло различите (величина непознатих растојања се може одредити само у грубим границама и заправо се бира као случајни број унутар тих граница!) структуре са минимизованим енергијама могу бити врло различите и при томе могу имати врло различите коначне енергије. То значи да директна минимизација текућу структуру уводи у најближи, локални, минимум који по вредности може бити далеко изнад глобалног минимума а структура по геометрији далеко од најстабилније структуре. Дакле, проблем је минимизовати енергију молекула и при томе пронаћи глобални минимум.

Одгревање (анилирање, енгл. annealing) је поступак у коме се механичка напрезања у чврстом телу уклањају загревањем до температуре испод тачке топљења и лаганим хлађењем.¹² Експериментално је примећено да у металу загрејаном до температуре испод тачке топљења може да дође до померања атома у кристалној решетки, дакле, постоји коначна вероватноћа да честица савлада потенцијалну баријеру чија је енергија већа од енергије честице. То се изражава формулом сличном Болцмановом закону, где вероватноћа за прелаз преко баријере зависи од односа енергије баријере и термалне енергије честице. Другим речима, честица може да напусти локални минимум у коме је заробљена са вероватноћом која експоненцијално расте са термалном енергијом честице. То значи да у процесу којим се симулира одгревање структура протеина може да пролази кроз локалне минимуме у потрази за глобалним минимумом.

Симулирано одгревање се изводи тако што се почетна структура (у нашем случају укљештена структура) протеина загреје на 1000°C и затим полако хлади. Сваком хемичару је јасно да у епрувети под тим условима од протеина не би остало ни трага (унутар граница закона о одржању масе) али пошто

је оглед замишљен, протеин такво загревање може да поднесе без тешкоћа. Затим се неки од атома у случајно изабраном правцу помери, за случајно одабрани износ, израчуна његова енергија према једначини (1), и упореди са енергијом пре померања атома. Ако је нова енергија нижа, значи, нова конформација је стабилнија, прихвата се и онда се помера неки други атом. Ако је пак енергија конформације већа у односу на претходну, из односа прираштаја енергије и термалне енергије атома израчунава се вероватноћа са којом би помак "узбрдо" био могућ. Затим се та вероватноћа пореди са случајним бројем чија вредност може бити између нула и један. Ако је вероватноћа већа од случајно изабраног броја тада се нова структура усваја и помера се случајно изабран атом из нове структуре. Ако је вероватноћа мања, нова структура се одбацује и помера се случајно изабрани атом из првобитне структуре. Цео поступак се понавља уз лагано хлађење. Укупан резултат је да протеин у потрази за глобалним минимумом пролази кроз серију локалних минимума које на вишим температурама лако прескаче. Са довољно спорим хлађењем може се очекивати да ће, када се охлади, протеин бити заробљен у локални минимум који није далеко од правог. Једини начин да се то провери је да се исти поступак симулираног одгревања понови велики број пута и да се упореде резултати из великог броја симулација. Ако је број експерименталних ограничења довољно велики тада се у поновљеним симулацијама заиста добијају структуре које припадају истој фамилији. Ако је, пак, број експерименталних растојања мали онда се нађене структуре међусобно знатно разликују. Слика 12 в, показује како се првобитно укљештена структура мења након симулираног одгревања. Структура добијена након симулираног одгревања знатно је боља од укљештене али је још увек далеко од коначне структуре. Дакле, добијену структуру још треба пречистити.

Пречишћавање структуре

Структура добијена након симулираног анилирања има врло ниску укупну потенцијалну енергију и стога се оправдано може очекивати да је врло близу природном молекулу. Међутим, у процесу минимизације због великог броја независних чланова у изразу (1), имплицитно су учињени бројни компромиси да би се потенцијална енергија минимизовала. На пример, да би се задовољила бројна међупротонска растојања која, ако су бројна, не морају баш тачно да се знају, неки други члан у изразу (1) је мало повећан али је укупна енергија ипак снижена. Мало повећање било ког члана у изразу (1) значи да параме-

12 На пример, у масивним стакленим предметима, након спонтаног хлађења до собне температуре долази до појаве механичких напона због чега лако спонтано пуцају. Да би се то спречило предмети се лагано хладе (одгревају) у посебним пећима. Слично се, одгревањем напона ослобађају метални контејнери који су били изложени великим дозама зрачења. Грејањем до неке температуре и лаганим хлађењем атоми у кристалној решетки, раније избијени зрачењем из равнотежних положаја, враћају се у своје првобитне положаје јер им је кинетичка енергија довољно велика да савладају локалне енергијске баријере.



Слика 13. Фамилија структура парвалбумина шарана добијена на основу НМР података. Због прегледности показан је само главни ланац

три које он контролише више нису оптимални. Другим речима, да би се задовољила бројна експериментална растојања неке хемијске везе и неки углови међу везама мало су отклоњени од оптималних, равнотежних вредности. Таква одступања могу да се уклоне тиме што се хемијским везама и познатим угловима међу њима могу приписати знатно већи потенцијали. Међутим, тада може да се деси да баријера између текуће конформације и природне конформације буде толико велика да у симулираном одређивању молекула не може да је прескочи. Због тога се допушта да током симулираног анилирања сви потенцијали полако расту до коначних вредности, које су опет, одређене емпиријски. Дакле, структура добијена минимизовањем вештачког потенцијала и сама мора бити вештачка, што се лако види на основу изобличења стандардно познатих параметара. У последњем кораку, структура са минималном потенцијалном енергијом се пречишћава од свих очигледних дефеката (протони на растојању краћем од ван дер Валсофевих радијуса, водоничне везе са нестандартним растојањима, извитоперене пептидне везе итд.) и затим уводи у најближи енергијски минимум са "стандардним" енергијским потенцијалима. Коначна структура изгледа здравије, нема очигледних дефеката, али и даље не постоји независни доказ да та структура заиста представља природну конформацију испитиваног молекула. Једина потврда се налази бројним понављањима целог циклуса одређивања структуре и међусобним поређењем структура добијених из независних одређивања. Ако се све структуре доследно групишу на исти начин да образују добро дефинисану фамилију, слика 13, тада се може сматрати да права структура (или фамилија правих структура) у границама грешке припала фамилији

структура добијеној из датих експерименталних података.

ЗАКЉУЧАК

Познавање 3Д структуре протеина представља почетну, а не крајњу тачку структуралне биологије и биофизичке хемије. Протеини нису крути молекули. Стога је за разумевање њихове функције потребно детаљно познавање њихове структуре, динамике и интеракције са осталим биомолекулима. Важно је истаћи да, поред структуре, НМР може да послужи и за добијање података о динамици и интеракцији протеина са другим молекулима. То је можда и важнији аспект НМР спектроскопије с обзиром да динамичке податке са атомском резолуцијом не може да пружи ниједна друга метода. Али о томе, можда неком другом приликом.

A b s t r a c t

DETERMINING PROTEIN STRUCTURES USING NUCLEAR-MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY

Slobodan Macura and Nenad Juranić

Laboratory for NMR spectroscopy, Biochemist department, Mayo Clinic, Rochester, Minnesota, USA

A technique for determination of protein solution structure by use of NMR spectroscopy is outlined and demonstrated on the structure determination of carp parvalbumin.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bloch, F., Hansen, W. W., and Packard, M. Nuclear Induction. Phys. Rev. **69**, 127. 1946.

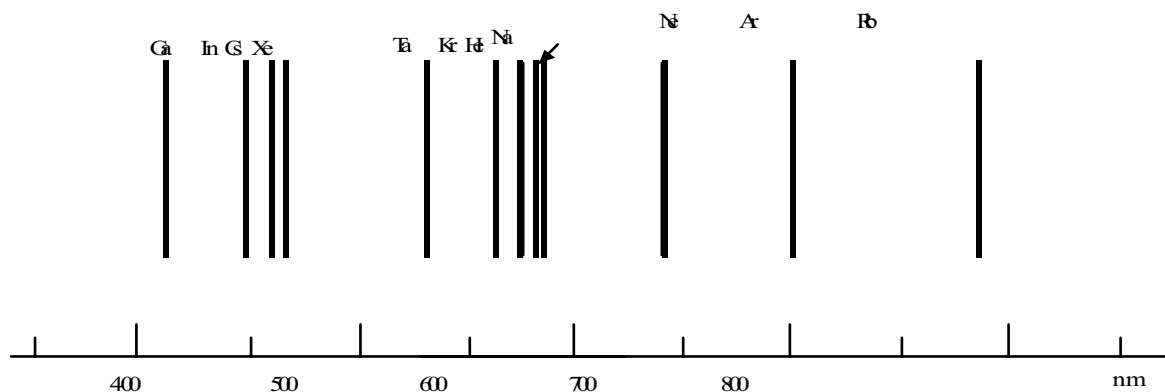
- Purcell, E. M., Torrey, H. C., and Pound, R. V. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in solid. *Phys. Rev.* **69**, 37-38. 1946.
- Sanders, M., Wishnia, A., and Kirkwood, J. G. The nuclear magnetic resonance spectrum of ribonuclease. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3289. 1957.
- Jardetzky, O. and Jardetzky, C. D. An interpretation of the proton magnetic resonance spectrum of ribonuclease. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5322-5323. 1957.
- Wagner, G., Wüthrich, K.: Sequential resonance assignments in protein ^1H nuclear magnetic resonance spectra: Basic pancreatic trypsin inhibitor. *J. Mol. Biol.* **155**, 347-366, 1982.
- Williamson, M. P., Havel, T. F., Wüthrich, K.: Tertiary structure of the proteinase inhibitor IIA from bull seminal plasma. *J. Mol. Biol.* **182**, 295-315, 1985.
- Friedrich, W., Knipping, P., and Laue, M. Math.-Phys. Ke. Bayer. Akad. Wiss. **A89**, 248, 1913.
- Bernal, J. D. and Crowfoot, D. X-ray photographs of crystalline pepsin. *Nature* **133**, 794-795. 1934.
- Kendrew, J. C. and et. al. Structure of myoglobin. *Nature* **185**, 422-427. 1960.
- Perutz, M. F. A three-dimensional Fourier synthesis at 5.5 Å resolution, obtained by X-ray analysis. *Nature* **185**, 416-422. 1960.
- Abraham, A.: *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford, Oxford University Press, 1961.
- Ernst, R. R., Bodenhausen, G., Wokaun, A.: *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. New York, Oxford University Press, 1987.
- Branden, C., Tooze, J.: *Introduction to Protein Structure*. New York, Garland Publishing Inc., 1991.
- McRee, D. E.: *Practical Protein Crystallography*. San Diego, Academic Press, 1993.
- Wüthrich, K.: *NMR of Proteins and Nucleic Acids*. New York, Wiley, 1986.
- Cavanagh, J., Fairbrother, W. J., Palmer, A. G. I., Skelton, N. J.: *Protein NMR Spectroscopy, Principles and Practice*. San Diego, CA, Academic Press, 1996.
- Мацура, С.: Рикард Р. Ернст и НМР Спектроскопија. *Хем. Преглед.* **34**, 28-36, 1992.
- Brunger, A. T.: *X-Plor - Version 3.1: A System for X-ray Crystallography and NMR*. Yale University, Press, 1992.

А. АНТИЋ-ЈОВАНОВИЋ¹, М. С. ПАВЛОВИЋ² и Д. С. ПЕШИЋ²

¹Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду, п.п. 137, 11000 Београд

²Лабораторија за физичку хемију, Институт за нуклеарне науке "Винча", п.п. 522, 11001, Београд

СПЕКТРОСКОПИЈА И ОТКРИЋЕ ХЕМИЈСКИХ ЕЛЕМЕНАТА. I



УВОД

1955. године забележен је за хемију значајан догађај: помоћу нуклеарних реакција истраживачи су добили нови хемијски елемент, менделјевијум. Редни број овог новог елемента је 101, па је тако број познатих елемената прешао 100. Сада их има већ 112. У години открића Периодног система (1869), било је познато нешто преко 60 елемената. Средином XVIII века истраживачи су познавали око 15 елемената, при чему јасан појам "хемијски елемент" још није постојао. Биле су потребне многе године да би

основни појмови хемијске науке постали јасни и одређени. Данас је сваком ђаку познато да је елемент.....*свеукупности атома са једнаким наелектрицањем језгра, бројно једнаким редном броју елемената у Периодном систему.*

У историјско-научној литератури¹⁻⁹ о открићу хемијских елемената, претежно је прихваћено становиште (мада још и данас постоје расправе о "биографијама" појединих елемената) да се о постојању новог елемента може са сигурношћу говорити када су познате његове физичке и хемијске особине.

За утврђивање постојања елемената користе се три групе метода: хемијско-аналитичка, спектроскопска и радиометријска.

Хемијско-аналитичка метода подразумева утврђивање постојања новог елемента путем хемијских операција које доводе до његовог издвајања у мерљивим количинама. Индивидуалност елемента се утврђује његовим изучавањем у разним хемијским реакцијама. Елеменат се може јавити у хемијском једињењу или непосредно издвојен у слободном облику.

Спектроскопске методе подразумевају констатацију постојања новог елемента у природним објектима на основу специфичности његовог оптичког или рендгенског спектра.

Радиометријске методе подразумевају констатацију постојања новог елемента на основу детектовања карактеристичног радиоактивног зрачења.

Не може се говорити о независности наведених метода у открићу хемијских елемената, ако се под “открићем” подразумева не само факт констатације постојања новог елемента у природи, него и утврђивање његове хемијске индивидуалности и важнијих особина. Ове методе се у многим случајевима допуњују и само захваљујући одговарајућој заједничкој сарадњи могуће је довести процес открића до краја.

У овом прилогу описана су открића елемената оптичком спектроскопијом захваљујући којој је откривено више од једне петине стабилних елемената. Описано је откриће цезијума, рубидијума, талијума, индијума, галијума и инертних гасова.

Други део прилога биће посвећен открићу елемената из групе ретких земаља, ренијума и хафнијума.

Спектроскопска метода је нашла примену одмах по открићу (1859-1860)^{10, 11} хемичара Р. Бунзена (R. W. Bunsen) и физичара Г. Кирхофа (G. R. Kirchhoff), професора Хајделбершког универзитета, да сваки хемијски елеменат има свој специфичан спектар. Овим њиховим открићем означен је почетак развоја спектралне анализе чије су могућности демонстриране већ у првој години открића. Слика 1 приказује први спектроскоп Бунзена и Кирхофа који им је служио за испитивање алкалних и земноалкалних метала.

Апарат се састојао из једне коморе трапезоидног облика, А, чији су унутрашњи зидови били обојени у црно. У бочним странама коморе била су уграђена, под углом од 58° , два дурбина, В и С. Окуларно сочиво првог дурбина је замењено разрезом направљеним од танких месинганих плочица, које се налазе у фокусу сочива-објектива. Испред разреза постављен је пламеник у осци цеву В у који се, помоћу танке платинске жице уносила проба. Између дурбина В и С, у комори се налази призма F, са стакленим зидовима и преломним углом од 60° , напуњена угљен-дисулфидом. Призма се налази на основи

која се ротира око вертикалне осе помоћу држача Н. На доњем делу је причвршћено мало огледало G у којем се може видети градуисана скала (није приказана на слици). Ротирањем призме могу се разни делови спектра довести на кончанице дурбина С, што омогућава да се добију релативни положаји посматраних спектралних линија. За само годину дана, помоћу овог примитивног спектроскопа, била су откривена чак три нова елемента (Ta, Cs, Rb). Био је то без сумње велики успех ове нове експерименталне технике.



Сл. 1. Први спектроскоп Бунзена и Кирхофа.
(Цртеж из рада: Pogg. Ann. 110, 164 (1860)).

Спектроскопским испитивањима Кирхофа и Бунзена, извођеним у периоду од 1859. до 1862. године, веома је допринела употреба скромног лабораторијског прибора, “Бунзеновог пламеника”, кога су 1857. године описали Бунзен и његов дугогодишњи сарадник Роско (H. Roscoe)¹². Нов пламеник, који је до данас у основи остао непромењен, давао је необојен пламен високе температуре, што је омогућило да се у парно стање преведу различите хемијске супстанције и посматра њихов спектар без сопственог спектра пламена (у коришћеној видљивој области пламен даје врло слабе траке C_2 , CH молекула). Иако температуре које је давао овај пламен нису биле нарочито високе (гас за осветљење-ваздух око $1800^\circ C$; водоник-ваздух око $2050^\circ C$), оне су биле довољне за дисоцијацију пара алкалних и земноалкалних метала и побуђивање њихових спектра.

Откриће нових елемената методом Бунзена и Кирхофа се заснивало на детекцији нових линија у посматраном спектру, иако та чињеница није могла представљати непосредан доказ о присуству новог елемента у природном објекту. Наиме, у то време још није било никаквих теоријских основа у спектроскопији. Откриће цезијума рубидијума, индијума и талијума, као и елемената после њих, било је резултат искуства у коришћењу нове технике и интуиције истраживача. Касније, метода је допринела открићу галијума, неких ретких земаља и инертних гасова. У свим овим случајевима коришћена је визуелна метода оптичке спектроскопије. Двадесетих година XX века развијена је рендгенска спектрална анализа, која је омогућила да се открију хафнијум и

ренијум, последњи откривени стабилни елементи који постоје у природи.

За потпуну идентификацију сваког елемента неопходно је да буде издвојен и да му се одреде хемијске особине.* Непозната спектрална линија даје врло јаке аргументе да се у испитиваном узорку налази елемент који раније није био познат. Међутим, да би ова констатација постала чињеница неопходно је да се изврши хемијска анализа узорка, тј. да се примени хемијско-аналитичка метода.

ЦЕЗИЈУМ

Цезијум је био први елемент који је откривен спектроскопском методом. Бунзен и Кирхоф су 1860. године, примењујући своју методу за испитивање калијума, натријума и литијума код великог броја стена и минералних вода, утврдили да се, при испитивању остатка добијеног испаравањем воде из бање Дуркхајм у Рајнској области, појављује једна група линија које до тада нису биле познате¹¹. Две линије из ове групе биле су посебно интензивне и карактеристичне: једна у близини плаве линије стронцијума, а друга мало ближе ултраљубичастом делу спектра. Биле су то линије $\lambda = 459,32 \text{ nm}^{**} (U4)^{***}$ и $455,54 \text{ nm} (U5)$. Најосетљивије линије цезијума налазе се у црвеној области $852,11 \text{ nm} (U1)$ и $894,35 \text{ nm} (U2)$, па их аутори нису могли видети. Аутори о самом открићу кажу: *“...Како ни једно елементарно тело не даје две плаве линије у овом делу спектра, можемо без сумње потврдити постојање до сада непознатог алкалног елемента. Лакоћа са којом се неколико хиљадинских делова овог тела може препознати по интензивним плавим линијама у усикој пари, чак када је помешан са великом количином обичних алкалија, навела нас је да новом елементу предложимо име цезијум (и симбол Cs).”* Назив потиче од латинске речи caesius којом су стари Римљани називали плаветнило ведрога неба.

Годину дана после открића, Бунзену је успело да докаже постојање овог елемента и хемијским путем. Да би добио 17 грама хлорида цезијума, било му је потребно да преради 44 000 литара дуркхајмске минералне воде.

Релативно чист метални цезијум је 1882. године први добио шведски хемичар К. Сетенберг (C. Settenberg), електролизом, у посебним условима, растопа смеше цијанида цезијума и баријума.

РУБИДИЈУМ

На исти начин, као и цезијум, откривен је и рубидијум¹¹. У току испитивања пламеног спектра дуркхајмске воде, Бунзен је обратио пажњу на две

тамноцрвене линије у спектру. Пажљивим повећањем утврдио је да ових линија нема у спектрима до тада познатих елемената. Биле су то најосетљивије линије рубидијума на $780,02 \text{ nm} (U1)$ и $794,76 \text{ nm} (U2)$. Бунзен (Сл. 2) је такође открио рубидијум и у минералу лепидолиту из саксонских налазишта. Рубидијум и цезијум је исталожио у облику соли платино-хлороводоничне киселине. После 25 пута поновљене рекристализације успело му је да одвоји соли калијума. У току рада постепено су линије постајале све интензивније у фракцијама у којима се рубидијум концентровао. Нови елемент Бунзен је, по боји најинтензивнијих линија, назвао rubidijum (Rb) према латинској речи rubidius - тамно црвен.



Сл. 2. Р. В. Бунзен (1811-1899), немачки хемичар. Један од врло значајних хемичара-аналитичара XIX века. Био је предавач на неколико немачких универзитета. Од 1852. године водио је катедру хемије на Универзитету у Хајделбергу.

Метални рубидијум (око 5 грама) први је добио Бунзен 1863. године, редукацијом хидротаргарага рубидијума.

ТАЛИЈУМ

Испитујући 1861. године остатак после издвајања селена у прашину која се скупљала у фабрици сумпорне киселине, Вилијам Крукс (W. Crookes), један од водећих спектроскопичара тога времена (Сл. 3), је очекивао телур. Спектроскопска испити-

* У историји открића хемијских елемената ово је важило за све елементе изузев племенитих гасова, за које су све до шездесетих година овог века биле познате само физичкохемијске константе.

** Таласне дужине су дате у nm (вредности које имају у SI јединицама), мада су оригиналне вредности биле дате у вредностима микроме тарске скале коришћених спектроскопа.

*** У савременој спектроскопији за неутралан атом најосетљивија линија (raie ultime) означена је са U1, а друге линије са U2, U3, итд., према реду како им се смањује осетљивост. За једанпут јонизован атом одговарајуће ознаке су V1, V2, итд.

вања су, међутим, показивала да се у спектру јавља јарко зелена линија на 535,05 nm (U1), која раније није била регистрована у познатим спектрима. После детаљног испитивања линија је приписана новом елементу¹³. Новооткривеном елементу Крукс је дао име талијум према грчком - $\thetaαλλός$ или латинском - thallius, што се може превести као “зелена грана”, јер је зелена линија у спектру по боји била слична боји младог пролећног лишћа.



Сл. 3. В. Крукс (1832-1919), енглески физикохемичар. Радио је у више области хемије, физичке хемије и физике. После завршетка Краљевског хемијског колеџа у Лондону, радио је као асистент, а затим као професор хемије у Честеру. Члан Краљевског друштва од 1863. године и његов председник од 1913 до 1915. године. Један од оснивача физике јонизованих гасова.

Око годину дана касније, независно од Крукса, белгијски хемичар А. Лами (А. Lamy) је такође детектовао исту зелену линију испитујући талог добијен при коришћењу пирита у једној белгијској фабрици сумпорне киселине. Он га је први издвојио у слободном стању, установио његову металну природу и основне хемијске особине¹⁴

ИНДИЈУМ

Откриће цезијума, рубидијума и талијума спектроскопском методом, изазвало је врло жив интерес за ову нову методу анализе. 1863. године немачки физичари Ф. Рајх (F. Reich) и Т. Рихтер (T. H. Richter) применили су спектроскопску методу за испитивање руде цинка из околине Фрајбурга. Из овог рудног материјала истраживачи су добили цинк-хлорид, ко-

ји су испитивали спектроскопски очекујући да добију карактеристичну интензивно зелену линију талијума, који је већ раније био добијен из руда фрајбуршких рудника. Очекивање се остварило, али није та линија допринела да им имена постану позната у тадашњем научном свету. Наиме, у спектру Бунзеновог пламена се појавила једна линија плаве боје ($\lambda = 451,1$ nm), приближно какву даје позната бојена супстанција индиго. После пречишћавања сировог материјала у спектру се појавила и једна слабија линија ($\lambda = 410,2$ nm). Ни у једном спектру до тада познатих елемената ових линија није било.

Тако је био откривен индијум-елеменат назван по боји његове карактеристичне линије у спектру. Касније, развојем експерименталне технике, добијени су лучни (H. Kayser, 1893) и варнични спектри (E. Carrel, 1870) овог елемента у различитим материјалима¹³.

ГАЛИЈУМ

Француски хемичар Лекок де Буабодран (P. Lecoq de Boisbaudran), Сл. 4, ушао је у историју као истраживач који је открио три нова елемента: галијум (1875), самаријум (1879) и диспрозијум (1886). Прво од ових открића донело му је светску славу. У то време као млад истраживач био је скоро непознат изван Француске. Бавио се спектроскопским испитивањима разних материјала и био је изврстан спектроскопичар, што је и довело до успеха: сва три своја елемента открио је методама спектроскопске анализе.

Средином 1875. године Лекок де Буабодран је испитивао варнични спектар цинк-сулфида из француских Пиринеја. У овом спектру детектовао је нову линију у блиској ултраљубичастој области ($\lambda = 417,2$ nm, (U1)). За доброг спектроскопичара нова линија је недвосмислено указивала на присуство новог елемента у минералу. Природно, аутор је уложио велики напор да издвоји нови елеменат. То је био врло сложен посао, јер је концентрација у руди била реда величине 0,1% и по много чему је био сличан цинку. После дугог рада успело му је да добије 0,1 g метала, што за тадашње стање аналитичке хемије није било довољно да му се одреде физичке и хемијске особине.

Саопштење о открићу галијума, тако је у част Француске (Gallia је латинско име за Француску) био назван нови елеменат, појавило се у Извештају Париске Академије наука¹⁴. Како је аутор био врло савестан истраживач, то је вероватно једини елеменат чије је време открића утврђено са тачношћу до сага. У свом дневнику аутор пише: “...у њеџак 27 августа 1875. године, између њири и чеџири саџа поџодне, оџкрио сам знаке џосџоџања новоџ џросџџор-

ноћ шела у продукцији и испитивања ZnS из рудника Арзанлес у Пиринџима.”



Сл. 4. П. Лекок де Буабодран (1838-1912), француски хемичар.

Родио се на југу Француске где је, у винарији свога оца, самостално изучавао хемију. Врло широко експериментално знање добио је у лабораторији С. А. Варза (S. A. Wartz), на катедри хемије Медицинског факултета на Сорбони. Касније је организовао своју лабораторију где се бавио хемијом ретких земаља.

Када је Д. И. Менделејејев (Д. И. Менделеев) прочитао рад, препознао је у галијуму свој “eka-aluminiјум”. Како је био сигуран у свој Периодни систем елемената, тврдио је да густина новог метала не може бити $4,7 \text{ g/cm}^3$, како је одредио Лекок де Буабодран, већ $5,9-6,0 \text{ g/cm}^3$, што се касније и показало као тачно.

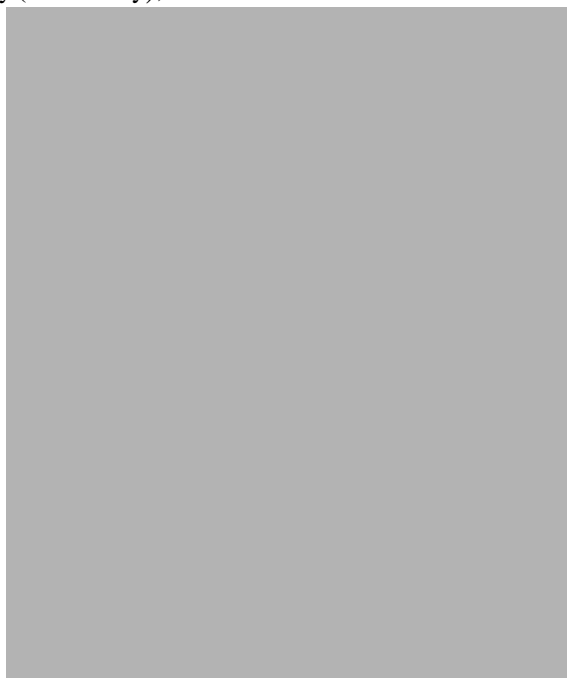
ИНЕРТНИ ГАСОВИ

Потврда предвиђања Д. И. Менделејејева о својствима још неоткривених елемената (галијум, германијум, скандијум) изазвала је широк интерес хемичара за тражење нових елемената. Међутим, откриће групе инертних гасова показало се потпуно неочекиваном. Наиме, Менделејејев је предвидео постојање елемента између водоника и литијума, али није предвиђао целу групу елемената.

Откриће групе инертних гасова спада у највећа открића у хемији XIX века. Постојање гасова који су потпуно инертни, није било познато ни пре ни после њиховог открића. Друго, хемијске методе испитивања при њиховом откривању нису играле никакву улогу. Њихово откриће може се сматрати као врло

сложена функција две особине: специфичног агрегатног стања и хемијске инертности, и развоја нове спектроскопске методе анализе.

Карактеристичан је још један моменат у њиховој историји: сви су они били откривени у току врло кратког временског периода, ако се не рачуна откриће хелијума на Сунцу 1868. године. Крајем XIX века (1894-1898) научна јавност је са изненађењем сазнала да ваздух,* тако обичан и рекло би се давно испитан, садржи чак шест раније непознатих елемената. Главна заслуга за њихово откриће припада већ тада познатом енглеском физикохемичару В. Ремзеју (W. Ramsay), Сл. 5.



Сл. 5. В. Ремзеј (1852-1916), енглески физико-хемичар.

После завршетка студија, радио је једно време у Бунзеновој лабораторији у Хајделбергу. Од 1880. године је професор хемије на Универзитету у Бристолу, а од 1887. године предаје хемију на Краљевском хемијском колеџу Лондонског универзитета. Члан Краљевског друштва и многих страних академија наука. Нобелову награду за хемију добио је 1904 године.

ХЕЛИЈУМ

Ускоро после открића аргона (1894) био је откривен још један инертни гас - ”земаљски” хелијум. Хелијум је хемијски елеменат, који за разлику од осталих инертних гасова, није откривен у ваздуху. Њега су открили астрономи, а не хемичари. То је вероватно разлог што је ово откриће више од 25 година остало изван пажње хемичара. Историја његовог открића је занимљива и повезана је са открићем “хе-

* Хемичари су анализирали састав ваздуха још од друге половине XVIII века (у 1 m^3 ваздуха има око $9,4 \text{ L}$ инертних гасова, углавном аргона).

мијске анализе помоћу посматрања спектра” Бунзена и Кирхофа објављене 1860. године. Може се замислити нестрпљење са којим су астрономи очекивали тотално помрачење Сунца у августу 1868. године, јер су се припремали да први пут примене спектроскоп за проучавање атмосфере Сунца. Један од многих био је и француски астроном Жан Жансен (J. Janssen) који је ради тога допутовао на источну обалу Индије, где се очекивало да ће видљивост сунчеве короне бити најбоља. Жансен је врло прецизно подесио свој спектро-скоп, тако да је линијски спектар короне могао да посматра и по обичном дану, а не само за време помрачења. Већ следећег јутра он је приметио у спектру короне, поред познатих линија водоника (плаве, зелено-плаве и црвене), и врло интензивну жуту линију. Детектована линија (касније названа D_3), $\lambda = 587,56 \text{ nm}$, $U3^{17}$ није се поклапала са познатим Фраунхоферовим линијама натријума D_1 и D_2 (589,5 и 588,9 nm). Два месеца касније, енглески астрофизичар Џ. Локјер (J. Lockyer), заједно са Е. Франкландом (E. Frankland), је такође испитивао спектар протуберанца и поново открио жуту линију која није припадала ни једном познатом елементу. Аутори су претпостављали да та линија припада елементу који се налази само на Сунцу, па је новом елементу било дато име хелијум од грчке речи $\eta\lambda\iota\omicron\varsigma$ - Сунце¹⁸. Жансен и Локјер су о својим открићима обавестили Париску академију наука. Како су оба писма стигла у исти дан, на заседању Академије 25 октобра 1868. године су прочитана и прихваћена као равноправна.

Више од 25 година после овог открића, оно је остало само интересантан проблем повезан са физиком Сунца, без обзира што су постојале неке индикације о присуству тог елемента на Земљи. Тако је 1881. године Италијан Луиђи Палмиери (L. Palmieri) објавио саопштење да је, у спектру гасова из лаве Везува, нашао линију хелијума. Међутим, ово саопштење је било примљено са неповерењем и врло брзо је заборављено.

Почетком 1895. године Ремзеј и Рејли (G. W. Rayleigh) су сазнали за резултате америчког истраживача В. Хилебранда (W. F. Hillebrand), који је изучавао састав разних минерала, између осталих и клевета. * Он је утврдио да, при разлагању минерала у кључалој сумпорној киселини, долази до издвајања неког гаса за који је претпоставио да је азот. У марту 1895. године Ремзеј је, при поновљеном експерименту, добио око 20 cm^3 гаса. При испитивању, у спектру се појавила интензивна жута линија, коју не даје ни азот ни аргон. Сумњајући да је у гасу можда присутан непознати елемент (условно назван криптон), Ремзеј је ампулу са гасом послао познатом спектроскопичару В. Круксу. Већ наредног дана добио је телеграм следеће садржине: “Криптон - *џо* је хелијум 587,59 - дођиће да се увериће о њој. При-

мије моје честитиће њоводом изванредноџ оџ-крића.”¹⁹

Тако је откриће “земаљског” хелијума постало свршени чин. Ускоро је било утврђено да хелијума има, не само у минералима урана, него и у другим природним изворима, као и у атмосфери.

Показало се да је хелијум, слично аргону, хемијски инертан гас. Његов молекул, исто као и молекул аргона, је једноатоман, са атомском масом 4.

АРГОН

У току 1892-1894. године енглески физичар Џ. Рејли је испитивао густину азота из разних извора верујући да ће га поређења ових резултата ослободити систематских грешака. Показало се да азот издвојен из атмосферског ваздуха има густину $1,2521 \text{ g/L}$, и да се разликује на трећој децимали од густине “хемијског” азота добијеног при разлагању NH_4NO_2 ($1,2505 \text{ g/L}$). Како се ова разлика од 0,13% јављала и код азота добијеног из других “хемијских” извора: азот-моноксида, азот-субоксида или амонијака, а пошто је био дубоко убеђен у исправност својих мерења, ову разлику није могао да прихвати као грешку експеримента. Објавио је ове резултате у часопису NATURE, али се за њих заинтересовао само Вилијам Ремзеј, који је предложио Рејлију да заједно испитају ову појаву. Проверавајући густину азота, Ремзеј је добио исте резултате и предложио као могуће објашњење постојање N_3 у атмосферском азоту.

Међутим, када је Ремзеј предузео спектроскопска испитивања атмосферског азота, установио је да, поред већ познатог спектра азота (била су то свакако чела трака N^+_2 , која су, због мале дисперзије коришћеног спектроскопа, личила на линије), уочио групу црвених и зелених линија које нису припадале ниједном од познатих елемената. Није било сумње да испитивани азот садржи примесе непознатог гаса. Када су за детаљно испитивање спектра замолили Вилијема Крукса, он је у њему нашао око 200 линија (две најинтензивније линије аргона у црвеном делу спектра су $706,72 \text{ nm}$, $U1$ и $696,43 \text{ nm}$). Међутим, ниво развоја спектралне анализе у то време није давао могућност да се утврди да ли спектар припада једном или групи елемената. Како је утврђено неколико година касније, Рејли и Ремзеј су држали у рукама, не један, него целу серију инертних гасова.

Настављајући истраживања аутори су утврдили да око $1/80$ запремине азота остаје слободно, што је још 1785. године утврдио Хенри Кевендиш (H. Cavendish) у сличним, али заборављеним, експериментима. Пред ауторима се указао необичан елемент-једноатомски гас са атомском масом 40, први, од свих до тада познатих елемената, који је имао јединствено својство-апсолутну хемијску инертност.**

* Клеветит, минерал непостојаног састава који садржи оксиде урана са примесима торијума и других елемената.

** Тек релативно недавно, шездесетих година, добијена су прва једињења инертних гасова.

Нови гас Рејли и Ремзеј су назвали аргон¹⁶ према грчкој речи *αργός*- лењ, неактиван.

НЕОН, КРИПТОН, КСЕНОН

Неон. После открића аргона и хелијума, на основу методе Менделејева, Ремзеј је претпоставио могућност постојања породице инертних гасова. Даљи рад у овој области био је омогућен развојем технике добијања врло ниских температура. Истраживачи су могли да раде са великим количинама течнoг азота, а био им је доступан и течан водоник.

У септембру 1897. године Ремзеј је на једном научном скупу у Торонту (Канада) саопштио рад под насловом “Неоткривен гас” чија је густина у односу на водоник 10, а атомска тежина око 20. Још две године раније Лекок де Буабодран је, ослањајући се такође на Менделејева, предвидео атомске тежине три следећа инертна гаса: 20,0945; 84,01 и 132,71.

Где да се траже нови гасови никоме није било потпуно јасно, али су Ремзеј и Траверс (М. Travers) претпостављали да би то могао да буде атмосферски ваздух у коме би они могли да се налазе као примесе.

Истраживачи су из претходних експеримената знали да, при лаганом испаравању течнoг ваздуха, хелијум испарава први. Место у Периодном систему је указивало да тражени гас, по испарљивости и другим својствима, треба да се налази негде између хелијума и аргона. Значи, нови гас треба тражити у првој фракцији у којој ваздух испарава са хелијумом. Када су ту најлакшу фракцију издвојили и ставили у цев за пражњење у спектру су, поред бројних линија азота, хелијума и аргона, биле детектоване и нове линије од којих су посебно биле интензивне оне у црвеној, жутој и зеленој области. Идентификација се могла извршити према најинтензивнијим линијама на 640,22; 585,25 и 540,06 nm. Гас се показао као хемијски инертан и био назван неон¹⁹ према грчкој речи *νέος*- нов.

Са именом овог елемента повезана је и једна анегдота. У тренутку када је Ремзеј посматрао спектар управо добијеног гаса, у лабораторију је ушао његов дванаестогодишњи син који је већ постао “навијач” за очеве радове. Видевши необично интензивно црвено светљење, узвикнуо је: “new one!”

Криптон. Откриће криптона 1898. године било је скоро случајно²⁰. Оно је било последица грешке Ремзеја који је, желећи да из ваздуха издвоји хелијум, пошао погрешним путем. Он је покушао да добије гас из остатка насталог при лаганом испаравању

ваздуха, другим речима из фракције са највишом тачком кључања. Природно хелијума, гаса са најнижом тачком кључања, тамо није могло бити, али је Ремзеј у спектру ових фракција видео две сјајне линије: жуту (587,09 nm, U2) и зелену (577,03 nm, U3) на местима која нису одговарала ниједном познатом елементу. Тако је био откривен криптон чије име потиче од грчког *κρυπτός* - скривен, у знак сећања на тешкоће које је требало превладати при његовом добијању у релативно чистом стању. Спектар криптона обилује линијама у видљивој и ултраљубичастој области, тако да у обичним условима даје светљење зелено-плаве боје. Он је два пута тежи од аргона и у ваздуху га има око 5 пута мање него хелијума, приближно 0,0001% (v/v).

Ксенон. Пети инертни гас сада су са увереношћу почели да траже у фракцији течнoг ваздуха са највишом тачком кључања, после удаљавања хелијума, водоника, неона, кисеоника, азота и на крају аргона. Остатак је представљао непречишћен криптон. Међутим, остатак после пречишћавања давао је у цеви за пражњење плаву боју и леп карактеристичан спектар са линијама од жуте до љубичасте боје (најинтензивније линије за идентификацију биле су 467,11 nm, U2; 462,43 nm, U3 и 450,05 nm). Дали су му име ксенон, од грчке речи *ξένος* - странац²¹, у знак сећања да је у криптоновој фракцији изгледао као споредан странац. У ваздуху га има врло мало - око два милионита дела запреминског процента.

О изванредним експерименталним способностима Ремзеја и Траверса може се судити према чињеници да су индивидуалност ксенона као новог хемијског елемента утврдили радећи са 0,2 cm³ тог гаса, а за изучавање физичких особина користили мање од 4 cm³. Без обзира на све тешкоће које су пратиле добијање овог гаса, истраживачи су у току наредне две године добили око 300 cm³ ксенона, за шта им је било потребно да прераде око 77,5 милиона литара ваздуха.

И тако, крајем XIX века, за само четири године постало је познато пет инертних елемената. Тада више није било сумње где је њихово место у Периодном систему. Осим тога, за три од њих - неон, криптон и ксенон - места су била одређена већ раније. У марту 1900. године у Лондону су се састали Менделејеви и Ремзеј и сагласили се да је неопходно да се за ове елементе уведе нова, нулта група у Периодном систему.

У открићу **радона** (1900), последњег, шестог члана ове групе елемената, пресудну улогу је имала радиоактивност овог гаса, а не његов оптички спектар.

Abstract

SPECTROSCOPY AND DISCOVERY OF THE CHEMICAL ELEMENTS

A. Antić-Jovanović¹, M. S. Pavlović² and

D. S. Pešić²

¹Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, POB 137, 11000 Belgrade, Yugoslavia

²Laboratory of Physical Chemistry, Institute of Nuclear Sciences VINČA, POB 522, 11001 Belgrade, Yugoslavia

The spectroscope developed in practical form (1860), was used immediately by chemist for qualitative chemical analysis. Kirchhoff and Bunsen, in the course of their study of the alkali metals, discovered in 1861 two new elements of this group: caesium and rubidium. In the following years, using the same technique of the optical spectroscopy, thallium, indium, gallium, inert gases and many others elements were discovered. Using this method about one fifth elements of the Periodic table have been discovered.

ЛИТЕРАТУРА

1. Открытие химических элементов, Ред. Д. А. Трифонова, Просвещение Москва 1980.
2. G. Locketmann, *Histoire de la chimie*, Dunod, Paris, 1962.
3. P. Pascal, *Traité de chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, 1934.
4. J. W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Longman, London, 1946.
5. Н. А. Фигуровский, *История химии*, Мир, Москва, 1979.
6. W. Strube, *Der Historische Weg der Chemie*, Band I, II, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981.
7. I. Asimov, *A Short History of Chemistry*, Heinemann, London
8. M. E. Weeks and H. M. Leicester, *Discovery of the elements*, 7th ed., J. Chem. Educ., San Francisco, 1968.
9. F. Szabadvary and A. Robinson, *The History of Analytical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1980.
10. Г. Р. Кирхгоф, *Избранные труды*, Наука, Москва, 1988.
11. G. Kirchhoff and R. Bunsen, *Pogg. Ann. Physik*, **113**, 337 (1861).
12. R. Bunsen and H. Roscoe, *Pogg. Ann.*, 101, 235 (1857).
13. W. Crookes, *Chem. News*, **3**, 193 (1861); *Phil. Mag.* **21**, 301 (1861).
14. A. Lamy, *Compt. Rend.*, **54**, 1255 (1862).
15. J. Janssen, *Compt. Rend.*, **67**, 494, 838 (1868).
16. E. Frankland et J. N. Lockyer, *Compt. Rend.*, **68**, 420 (1869); *Proc. Roy. Soc.*, **17**, 288 (1869).
17. G. W. Rayleigh and W. Ramsay, *Phil. Trans.*, **186A**, 187 (1895).
18. M. W. Travers, *A Life of ser William Ramsay*, London, 1956.
19. W. Ramsay and M. Travers, *Proc. Roy. Soc.*, **63**, 437 (1898).
20. W. Ramsay and M. Travers, *Proc. Roy. Soc.*, **63**, 405 (1898).
21. W. Ramsay and M. Travers, *Brit. Ass. Report*, p. 828 (1898).

ИВАНГУТМАН, Природно-математички факултет, Крагујевац

НОБЕЛОВА НАГРАДА ЗА ХЕМИЈУ ЗА 1998. ГОДИНУ

Нобелова награда за хемију за 1998. годину додељена је за истраживања у квантној и теоријској хемији. По њола награде добили су Џон Поул и Валтер Кон.

Џон Поул (John A. Pople) рођен је 1925. године у градићу Бернхем-он-Си (Burnham-on-Sea), о грофовији Сомерсет у Енглеској. Школовао се у Енглеској и докторирао из математике на Кембриџу (1951. године). Иако је највећи део свог радног века провео у Сједињеним Америчким Државама, задржао је британско држављанство. У време када је добио Нобелову награду радио је на хемијском одсеку Универзитета Northwestern у Еванстону (Illinois, САД).

Валтер Кон (Walter Kohn) рођен је 1923. године у Бечу, да би се још као дете преселио у Канаду. На Универзитету у Торонту дипломирао је из математике и физике (1945) и магистрирао из математике (1946). После тога прешао је у Сједињене Америчке Државе и на Харварду докторирао из физике (1948. године). Највећи део радног века провео је на Калифорнијском Универзитету у Сан Дијегу и (од 1979) у Санта Барбари. Има америчко држављанство.



Нобелову награду за 1998. годину додељена је “за њихове доприносе развоју метода које се мо-

̄у ујо̄ӣребий̄и за̄ теоријско̄ ӣроучавање̄ особина молекула и хемијских̄ процеса̄ у којима̄ онӣ (молекули) учес̄твујӯ”. Специјално, Попл је награђен “за развој̄ ком̄пјутерских̄ метод̄а ӯ квантној̄ хемијӣ” а Кон “за развој̄ теорије̄ функционала̄ густине̄”.

Онима који не познају детаље савремене теоријске хемије, ова образложења не значе готово ништа. У наставку овог чланка покушаћемо, у најкраћим цртама, да објаснимо у чему су заслуге овог одишњих нобеловаца. (Један опширнији текст на исту тему појавиће се у једном од следећих бројева “Хемијског прегледа”).



Слика 2. Валтер Кон

Квантна теорија, формулисана у првих тридесет година нашег века, омогућује да се опишу електронска структура атома и молекула, као и процеси који настају њиховим интеракцијама (дакле, хемијске реакције). Традиционално се то чини преко свима познате Шредингерове једначине:

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

где је H Хамилтонов оператор, ψ таласна функција а E енергија. Сваки систем (атом, молекул, хемијска реакција) има свој карактеристични Хамилтонов оператор који одређује функцију ψ . Знајући ψ могуће је, у принципу, одредити све физичке и хемијске особине посматраног система. Уз одређене резерве, можемо рећи да једначина (1) даје потпуни опис свих хемијских појава. Преостаје, међутим, једна “ситница”: једначину (1) треба решити, односно треба одредити функцију ψ .

Решавање Шредингерове једначине (1) је, опет у принципу, могуће и већ дуго времена су познати математички поступци којим се може одредити функција ψ , и то онолико тачно колико желимо. То, међутим, захтева изванредно сложене и обимне нумеричке поступке. Пре појаве брзих електронских рачунских машина, у другој половини нашег века, ре-

шавање Шредингерове једначине за иоле сложеније хемијске системе било је потпуно незамисливо. Када су компјутери ушли у широку употребу, та тешкоћа је отпала. Требало је “само” развити један погодан софтвер (програмски пакет), то је учинио Попл.

Током више од три деценије Попл и његови (бројни) сарадници развијали су програмски пакет GAUSSIAN и учинили га свима доступним. Тиме је хиљадама хемичара омогућено да рутински иводе квантно-хемијске прорачуне. Иако то није једини програмски пакет такве врсте, GAUSSIAN је несумњиво најпопуларнији и у најширој примени. Поплов компјутерски програм резултовао је стотинама хемијских открића и довео до тога да квантно-хемијски прорачуни постану редовни саставни део сваког озбиљнијег хемијског истраживања.

Сваком школованом хемичару требало би да буде познато да функција ψ у једначини (1) нема физички смисао. Физички смисао има квадрат таласне функције, ψ^2 , који се интерпретира као вероватноћа налажења електрона у одговарајућем делу простора. У случају једноелектронских система (на пример, атома водоника) ψ је функција трију просторних координата; тада можемо рећи да је $d = \psi^2$ густина електронског облака. У случају вишеелектронских система – а то су практично сви системи од хемијског интереса – ситуација је знатно компликованија. Тада је ψ функција $3N$ просторних координата r_1, r_2, \dots, r_N , где је N број електрона и $r_i = (x_i, Y_i, z_i)$. Густина електронског облака дефинише се на следећи начин:

$$d = N \int \dots \int \psi^2(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (2)$$

Густина d и сада зависи само од три просторне координате x_i, y, z_i . За разлику од функције ψ , функција густине d се може директно експериментално мерити, на пример методом дифракције рендгенских зрака.

Кон (у сарадњи са Хохенбергом) је 1964. године показао да се из познавања функције густине могу одредити све остале особине одговарајућег система (укључујући и његову енергију). Исти аутори су формулисали један варијациони принцип помоћу кога се може одредити функција d , без да се претходно решава Шредингерова једначина (1) и примењује формула (2). Поступак који се може и практично реализовати разрадили су Кон и Шам (Sham) и он се често наводи као KS- метода.

Теорија коју је разрадио Кон назива се теорија функционала густине (density functional theory, DFT). Она је, како са рачунске тако и са концептуалне тачке гледишта, знатно погоднија од метода заснованих на решавању Шредингерове једначине. Она је у последњих десетак година доживела неслућени процват и постала ново моћно оруђе теоријске хемије. Може се са сигурношћу предвидети да ће теорија функционала густине у знатној мери променити начин теоријског размишљања у хемији, а у догледно

време и наставу хемије (који се данас у великој мери заснивају на атомским и молекулским орбиталама, појмовима који су у теорији функционала густине превазиђени).

Истакнимо, на крају, да су обојица добитника Нобелове награде за хемију за 1998. годину – математичари. Тај податак речито говори о порасту улоге математике у савременој хемији.

A b s t r a c t

NOBEL PRIZE FOR CHEMISTRY FOR 1998

Ivan Gutman

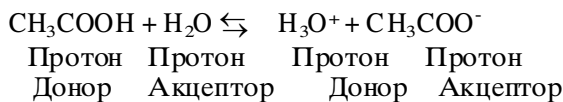
Faculty of Science, Kragujevac

The Nobel prize for chemistry for 1998 was awarded to John A. Pople and Walter Kohn. Their biographies and scientific achievements are briefly outlined.

БИЉАНА В. ЂОРЂЕВИЋ, ЖИВАДИН Д. БУГАРЧИЋ, Природно-математички факултет; Институт за хемијске науке, Крагујевац

ТВРДЕ И МЕКЕ КИСЕЛИНЕ И БАЗЕ

Прву дефиницију киселина и база дао је Бојл (R. Boyle) 1680. год. по којој су киселине супстанце чији водени раствори имају кисели укус, а базе супстанце чији водени раствори имају алкалан укус. Затим је Деви (H. Davy) 1815. год. приметно да је присуство водониковог атома неопходан, али не и довољан услов да би се нека супстанца понашала као киселина. 1884. год. Арениус (S. Arrhenius) дефинише киселине као супстанце које дисоцијацијом у води дају водоничне јоне, а базе хидроксилне јоне. Бронстед и Лори (J. N. Brønsted and T. M. Lowry)^{1,2} су 1923. год. предложили дефиницију по којој су киселине донори протона, а базе акцептори протона.

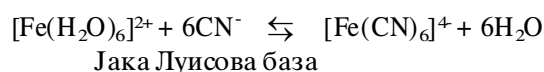
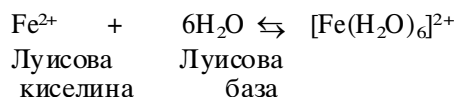


Исте године Луис (G. N. Lewis)³ је предложио такозвану донорско-акцепторску теорију киселина и база. По овој дефиницији базе су даваоци (донори) електронског пара, а киселине примаоци (акцептори) електронског пара. Да би се нека супстанца могла понашати као база она мора поседовати најмање један “слободан” (невезан) електронски пар, који не учествује у стварању везе са другим атомима. Киселина, по овој дефиницији, може бити супстанца која поседује најмање један атом са празном орбиталом у коју може примити електронски пар базе. Ова дефиниција је врло погодна, јер се помоћу ње може објаснити и настајање комплексних једињења.

Постојање великог броја дефиниција киселина и база, укључујући и оне које се данас врло мало користе, илустрију њихову фундаменталну сличност. Све оне дефинишу киселине као доноре позитивних или акцепторе негативних врста, а базе као доноре негативних или акцепторе позитивних врста. Уопштавањем свих ових дефиниција добијамо да је киселост позитивни карактер хемијске врсте који опада у реакцији са базом, а базност негативни карактер хемијске врсте који опада у реакцији са киселином.

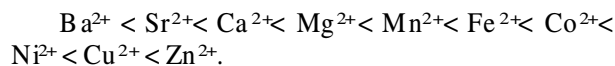
Претходно је поменуто да Луисова теорија може објаснити настајање комплексних једињења. Ком-

плексна једињења настају као резултат централног јона метала да постигне стабилну електронску конфигурацију. У реакцији са лигандом, који поседује слободан електронски пар, централни јон метала се понаша као Луисова киселина, односно акцептор електронског пара, а лиганд као Луисова база, тј. донор електронског пара.



Међутим, Луисова теорија киселина и база није у могућности да објасни стабилност насталих комплексних једињења.

Познавајући особине централног јона метала и особине лиганда искусни хемичари, у већини случајева, могу да предвиде стабилност датог комплекса. На почетку развоја координационе хемије често се могла користити такозвана Ирвинг-Вилиамсова (Irving-Williams) серија стабилности комплекса⁴ за дво-валентне јоне метала, која узима у обзир првенствено величину јона метала и делимично утицај лигандног поља. За дати лиганд стабилност комплекса расте у низу:



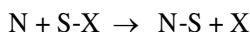
Касније је примећено да неки јони метала граде врло стабилне комплексе само са једном групом лиганда, док са осталим гради нестабилне или их уопште не граде. Тако су Арланд, Чат, Дејвис и Вилиамс (S. Ahrlind, J. Chatt, N. R. Davies and A. A. Williams),⁵ на основу свог дугогодишњег рада, извршили поделу јона метала у две групе:

• **Група (а)** – катјони који граде врло стабилне комплексе са лигандима чији су донорски атоми N, O и F, где спадају алкални и земноалкални метали, прелазни елементи вишег оксидационог стања и H⁺.

• **Група (b)** – катјони који граде врло стабилне комплексе са лигандима чији су донорски атоми P, S и Cl, а то су прелазни елементи нижег оксидационог стања.

Комплексна једињења настала између катјона **групе (a)** и лиганда са N, O или F донорским атомом су врло стабилна, а веза је првенствено електростатичке природе. У случају катјона **групе (b)** са P, S или Cl донором настају такође стабилна комплексна једињења, али је веза ковалентне природе.

Након Арланда и његових сарадника, Пирсон (Ralph G. Pearson)^{6,7,8} се такође бавио проблематиком стабилности комплексних једињења. Он је проучавао реакције нуклеофилног премештања типа



у којима је N нуклеофилни реагенс (Луисова база), а S-X супстрат који садржи групу за премештање X (базу) и Луисову киселину S. На почетку он је проучавао само брзину оваквих реакција за одређену врсту супстрата, а касније и константу равнотеже оваквих процеса.

На основу својих радова и претходне поделе јона метала на (a) и (b) катјоне, Пирсон је извршио додатну поделу Луисових киселина у две категорије: прву категорију чине оне киселине које се врло јако везују за базе које поседују велики афинитет према протону, док друга категорија обухвата киселине које се јако везују за високо-поларизоване и незасићене базе, које поседују мали афинитет према протону. Оваква подела киселина није апсолутна, јер се неки јони метала, по својим особинама не могу сврстати ни у једну од ових група, али је ипак у већини случајева врло корисна.

Пирсон је прву категорију *киселина* назвао *тврдом*, а другу *меким*. Придеви *тврдо* и *мек* су предложени од стране професора Буша (D. H. Busch, Ohio State University, USA). Истовремено, дошло је и до поделе база на *тврде* и *меке*. У групу *тврдых база* сврстани су лиганди мале поларизабилности, високог негативног наелектрисања, са донорским атомима високе електронегативности, док су *меке базе* лиганди високе поларизабилности са донорским атомима мале електронегативности. По Пирсону, *тврде киселине* граде врло стабилне комплексе са *тврдыма базама*, а *меке киселине* са *меким базама*. За стабилност првих одговорна је јонска, а других ковалентна веза. Тако, елементи Ia, IIa групе и прелазни елементи вишег оксидационог стања граде стабилна јонска једињења са F⁻, OH⁻, H₂O, R₂O, ROH, ClO₄⁻ и другим лигандима тог типа, док прелазни елементи нижег оксидационог стања граде стабилна ковалентно везана једињења са лигандима типа R₂S, RSH, SCN⁻, CN⁻, R₃P итд. Уколико неки лиганд поседује више донорских атома, *тврде* или *меке* карактеристике таквих лиганда се одређују у зависности преко ког донорског атома се врши координација. У случају SCN⁻, уколико је S донорски атом, он се по-

наша као *мека база*, али уколико се координација врши преко атома N, он је *тврда база*.

Сврставање јона, молекула или група у *тврде* и *меке киселине* и *базе* је резултат дугогодишњег рада низа научника. На почетку пресудна је била величина молекула или јона и количина наелектрисања. Тако су мали и високо-наелектрисани молекули и јони сврставани у групу *тврдых киселина* или *база*, док су велики молекули и јони, са малом количином наелектрисања сврставани у групу *мехких киселина* и *база*. Показало се да је поларизабилност такође пресудна за одређивање *тврдоће* и *мекоће* хемијских врста.

Молекули и јони мале поларизабилности поседују *тврде* карактеристике, а високополаризовани *меке*. Остале особине које су уско повезане са поларизабилношћу, као што је величина јонског потенцијала, електронегативност, присуство незасићености итд. такође су коришћене у одређивању *тврдо-мехких* карактеристика.

Позматрајући са различитих аспеката, група научника поставила је четири теорије за лакше објашњавање *тврдо-мехких* карактеристика киселина и база, и стабилности насталих производа, а то су:

- Јонско-ковалентна теорија
- Теорија о стварању π-везе
- Електронски ефекат
- Солватациона теорија

Јонско-ковалентну теорију развио је Миликен (R. S. Mulliken),⁹ и она се базира на типу везе настале у реакцији између киселина и база. *Тврде киселине* и *тврде базе* граде јонска једињења, док *меке киселине* и *меке базе* граде стабилна ковалентна једињења. За приписивање *тврдо-мехких* карактеристика, по овој теорији, пресудна је величина јона, количина наелектрисања, поларизабилност и електронегативност.

Чат¹⁰ је поставио теорију о могућности стварања додатне π-везе која умногоме може стабилизувати одређене производе реакција. По њему, *меке киселине* поседују електроне у спољашњој d-орбитали који могу да учествују у стварању додатне π-везе са лигандима, који, пак, имају празне орбитале на донорским атомима. У процесу стварања π-везе *мека киселина* се понаша као донор електронског пара. Уколико је лиганд неки неутрални молекул (CO, изонитрил) електрони могу попуњавати и молекулске орбитале. *Тврде киселине*, такође, могу градити додатну π-везу са лигандима, али се оне у том процесу понашају опет као акцептори електронског пара.

Електронски ефекат објаснио је Пицер (K. S. Pitzer).¹¹ Лондонове или ван дер Валсове силе, које се јављају између атома или атомских група унутар једног молекула, такође могу утицати на стабилност производа реакције.

Паркер (A. J. Parker)¹² је приметио да растварач смањује базност малих ањона, али повећава базност великих. Када су у питању неутрални молекули овај

ефекат нема великог утицаја, али у случају јона, солватација смањује *тврдоћу* а повећава *мекоћу* јона.

На основу претходног *тврде* и *меке киселине* и *базе* могу се дефинисати на следећи начин:

- *Тврде киселине* су хемијске врсте малог радијуса, мале волуминозности, са великим вишком позитивног наелектрисања и веома израженим поларитетом молекула.

- *Меке киселине* поседују велики радијус, велику волуминозност, али мали вишак позитивног наелектрисања и мали поларитет молекула.

- Хемијске врсте мале волуминозности, ниске поларизабилности, са великим вишком негативног наелектрисања и донорским атомима високе електронегативности називамо *тврдим базама*.

- У групу *меких база* сврставамо волуминозније и поларизабилније хемијске врсте са донорским атомима мале електронегативности.

Ова подела није груба, јер понашање неких јона или молекула пуно зависи и од услова под којима се нека хемијска реакција изводи. Због тога постоје и групе прелазних *тврдо-меких киселина* и *базе*, за сврставање оних молекула и јона који се по својим особинама не могу сврстати у претходне четири. У Табели 1. приказане су *тврде* и *меке киселине* и *базе* заједно са представницима групе прелазних *тврдо-меких киселина* и *базе*.

Познавање величине, поларизабилности, електронегативности и других особина које су пресудне за одређивање *тврдоће* или *мекоће* хемијских врста понекад није довољно. У већини случајева морају се примењивати и неке експерименталне методе, рецимо, за одређивање константи стабилности насталих комплексних једињења, брзине супституције лиганда, затим, одређивање киселинско-базних особина учесника реакција итд. На основу вредности константи стабилности комплексних једињења одређених јона метала са F, O и N донорским лигандима и I, S и P донорима врло једноставно можемо одредити *тврдоћу* или *мекоћу* даога јона метала. Упоредивањем вредности брзине реакције супституције комплекса метала са одређеном групом лиганда такође потпомаже овој категоризацији. Један од начина за одређивање *тврдоће* *базе* је упоређивање њихове базности према протону и CH_3Hg^+ јону, метилмеркуро (I)-јону. Ако је базност лиганда веће према протону у односу на CH_3Hg^+ - јон он се сврстава у групу *тврдых база*, и обрнуто. Индуктивни ефекат такође утиче на *тврдоћу* и *мекоћу* одређених супстанци. Присуство супституената са -I ефектом смањује *мекоћу*, а повећава *тврдоћу* хемијске врсте.

Данас је познато за велики број катјона, анијона и молекула којој групи Пирсонових киселина и база припадају. Уједно, то не мора да значи да ми са сигурношћу можемо предвидети најстабилнији производ који настаје у одређеној хемијској реакцији. За већину случајева важи да комплексна једињења на-

стала реакцијом *тврдо-тврдых* учесника су стабилнија од једињења *меко-мекых* и *тврдо-мекых* учесника. Поред овог правила морају се узети у обзир и други фактори који могу утицати како на стабилност производа реакције, тако и на сам процес хемијске реакције (температура, притисак, присуство катализатора или инхибитора, хелатни ефекат итд.). Означавање неке јединке по Пирсоновом правилу је врло тешко, јер се у том случају морају узети у обзир сви фактори који утичу на њено понашање у раствору.

Табела 1. Тврде, прелазно тврдо-меке и меке киселине и базе.

ТВРДЕ КИСЕЛИНЕ	ТВРДЕ БАЗЕ
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Ce^{4+} , Gd^{3+} , Ln^{3+} , Th^{4+} , U^{4+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Mn^{7+} , Mn^{2+} , Co^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Fe^{3+} , I^{3+} , Si^{4+} , UO_2^{2+} , VO^{2+} , MoO^{3+} , VO^{2+} , WO^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Y^{3+} , Sn^{4+} , As^{3+} , BF_3 , BCl_3 , AlCl_3 , AlH_3 , $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{B}(\text{OR})_3$, SO_3 , CO_2 , R_3C^+ , RCO^+ , NC^+ Cl^{3+} , Cl^{7+} , I^{5+} , I^{7+} , N^{3+} , $\text{CH}_3\text{Sn}^{3+}$, $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$, HX (X = halogenidi)	F^- , OH^- , H_2O , R_2O , ROH , ClO_4^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3COO^- , O^{2-} , RO^- , NH_3 , RNH_2 , R_2NH , NCS , (Cl^-)
ПРЕЛАЗНО ТВРДО-МЕКЕ КИСЕЛИНЕ	ПРЕЛАЗНО ТВРДО-МЕКЕ БАЗЕ
Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Rb^{3+} , Ir^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , O^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, GaH_3 , $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, C_6H_5^+ , NO^+ , SO_2	NO_2^- , SO_3^{2-} , Br^- , (Cl^-) , N_2 , N_3^- , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$,
МЕКЕ КИСЕЛИНЕ	МЕКЕ БАЗЕ
Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^{3+} , Au^+ , Hg^+ , Pt^{4+} , M^0 (M = metal), Ti^+ , Ti^{3+} , $\text{Ti}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Co}(\text{CN})_5$, CH_3Hg^+ , BH_3 , GaCl_3 , GaBr_3 , GaI_3 , Br_2 , Br^- , I_2 , I^- , Cl^- , Br^- , I^- , N_3P , CH_2 , karbeni, HO^+ , RO^+ , RS^+ , RSe^+ , ICN	H^- , BH^+ , R^- , R_2S , RSH , RS^- , C_2H_4 , C_6H_6 , SCN^- (S donor), CN^- , RCN , CO , R_3P , $(\text{RO})_3\text{P}$, R_3As , I^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Пирсоново правило се најчешће користи у процесу синтезе комплексних једињења. Оно се такође може примењивати и у осталим областима које су уско повезане са синтезом комплексних једињења. На пример, већина биолошки значајних металних јона припада групи *тврдих киселина*, док уједно, фундаментални целуларни састојци по структури су првенствено *тврде базе*, односно, живи системи су *тврди*. Међутим, већина за људски организам токсичних јона метала припада групи *меких киселина* (Ag, Pb, Hg, Cd), што увек треба имати на уму у случају тровања. Наравно, ово је само један од многобројних примера како ово, на изглед врло једноставно правило, може наћи своју примену.

Abstract

HARD AND SOFT ACIDS AND BASES

Biljana V. Đorđević and Živadin D. Bugarčić

Institute of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Kragujevac, P. O. Box 60, 34 000 Kragujevac, Yugoslavia

One of the most useful definition of acids and bases is **hard and soft acids and bases** or Pearson's acids and bases. Classification of ions like **hard** or **soft acids** is based on their size, polarity, polarizability, electronegativity, etc. A **hard metal ion** or **hard acid** is one which retains its valence electrons very strongly. **Hard acids** are not readily polarized and are of small size and high charge. Correspondingly, a **soft acid** is relatively large, does not retain its valence electrons firmly and is easily polarized. Ligands containing highly electronegative donor atoms (O, N,

F) are difficult to polarize and can be classified as **hard bases**. Easily polarized ligands, containing S, P, as donor atoms are **soft bases**. As a general rule, the formation of stable complexes results from interactions between **hard acids** and **hard bases**, of **soft acids** and **soft bases**. **Hard-soft** interactions are weak.

The metal ions of biological significance are **hard** or **borderline hard**. Furthermore, fundamental cellular constituents and potential binding groups are **hard** elements. In other words, living system is **hard**.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. N. Brønsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1923, **42**, 718
2. T. M. Lowry, *Chem. Ind. (London)*, 1923, **42**, 43
3. G. N. Lewis, *Valence and Structure of Molecules*, The Chem. Cat. Co., New York, 1923
4. H. Irving, R. J. P. Williams, *Nature*, 1948, 162, 746; *J. Chem. Soc.* 1953, 3192
5. S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, A. A. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1958, 264
6. R. G. Pearson, *J. Am. Chem.*, 1963, **85**, 3533
7. R. G. Pearson, *J. Chem.*, Educ 1968, **45**, 581
8. R. G. Pearson, *J. Chem.*, Educ 1968, **45**, 643
9. R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 801
10. J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* 1955, 4456
11. K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1735
12. A. J. Parker, *J. Chem. Soc.*, 1962, 1328
13. S. Arhland, *Öster. Chem. Zeitung.*, 1989, **90**, 185

ЉУБА МАНДИЋ И ЈАСМИНКА КОРОЛИЈА, Хемијски факултет, Универзитет у Београду

56 “ЗАКОНА ДОБРЕ НАСТАВЕ”

Пре неколико година у часопису који се бави наставом хемије (1), објављен је текст под насловом “56 закона добре наставе”, који по нашем мишљењу, може да сваког наставника подстакне на размишљање о сопственој настави као и да му омогући процено сопственог рада.

Ови “закони” прецизно дефинишу поступања наставника у наставном процесу, али на другачији начин од класичне дидактичке литературе. С обзиром на то да је чланак написао Херберт Ц. Фридмен, професор Одсека за биохемију и молекуларну биологију Универзитета у Чикагу, дакле научник коме методика наставе хемије и педагогија нису научно опредељене, “закони” су написани популарно и провокативно, при чему укључују све дидактичке принципе.

Већина наставника хемије сигурно примењује многе од ових “закона” у своме раду, иако о њима нису размишљали на дати начин. Стога смо припремили преглед ових закона са циљем да свако ко се бави наставом још једанпут, анализирајући законе, направи осврт на свој рад.

Већ из самог наслова – 56 закона, а у односу на број прихваћених дидактичких принципа (9), уочава се да је аутор посматрао наставни процес из великог броја углова, које можемо да разврстамо у три групе:

А. - “општи закони добре наставе”,

Б. - “закони” који се односе на планирање наставног процеса, избор наставних садржаја и метода, оцењивање ученика,

Ц. - однос наставника према ученицима.

А. ОПШТИ “ЗАКОНИ ДОБРЕ НАСТАВЕ”

1. Никада не држите предавање ако ваше знање увелико не превазилази садржај вашег предавања.
2. Предавање не учите напамет, само разумите оно што предајете.
3. Нека ваше предавање буде спонтано, али не импровизујте својим знањем.
4. Не читајте белешке на предавању осим бројева којих се не можете сетити.

5. Имајте белешке или изводе предавања при руци, али их не користите. Добар глумац не треба суфлера.

6. Никада не читајте из материјала који дајете ученицима.

7. Разлика између предавања и глуме је да код предавања прво долази садржај, а потом следе релације, а код глуме садржај следи релације.

8. Компетентност наставника мора увек имати предност над омиљеношћу.

9. Увек користите искуство, оно ће учинити да останете свежи и спонтани.

10. Допустите себи незнање, али знајте довољно да кажете када је незнање властито или када је то опште незнање.

11. Никада се не шалите шале ради, него само у служби онога о чему причате.

12. Не сматрајте да је ваш предмет најзначајнији: мислите како је велико задовољство то што су ученици заинтересовани за то о чему говорите.

13. Никада не сматрајте да ће ваш предмет већини ученика бити важан за професионално опредељење.

14. Радите уверени да је ваша настава веома значајна иако можда нећете бити у могућности да то докажете.

15. Никада не претпостављајте да тишина у учионици значи да су ученици разумели ваше предавање. Ученици могу бити и збуњени.

16. Посматрајте ученике док предајете: таваница и поднису интересантни као ни црна табла.

17. Не одлазите на предавања ако нисте стимулирани и ако сте исцрпљени, јер без стимулације предавање можда неће бити добро.

18. Интелигенција се мери више квалитетом него квантитетом знања.

19. Примарни захтев наставе је да задржи ентузијазам ученика упркос раста њиховог знања; добар учитељ гаји креативност дајући информације.

20. Не мешајте добру наставу са добрим испитивањем нити добро испитивање са добрим оцењивањем. Предавање је једна ствар, испитивање друга, а оцењивање и вредновање трећа; добар наставник мора савладати све три.

21. Увек почните и завршите ваше предавање на време.

Б. ЗАКОНИ КОЈИ СЕ ОДНОСЕ НА ПЛАНИРАЊЕ НАСТАВНОГ ПРОЦЕСА, ИЗБОР НАСТАВНИХ САДРЖАЈА И МЕТОДА, ОЦЕЊИВАЊЕ УЧЕНИКА

22. Планирајте ваше предавање али не будите роб вашег плана.

23. Почните свако предавање са уводом. Напознавање термина збуњује ученика мање од недостатка очекивања.

24. Изаберите добру књигу, али је не препричавајте на предавању.

25. Никада не сматрајте да ће обраћање пажње на детаље заменити недостатак перспективе.

26. Свака научна дисциплина има свој властити језик: добра настава омогућава изучавање језика а не само речи.

27. Избегавајте графоскоп: боље да имате једну грешку и будете спонтани него да немате грешку и будете досадни. Предавање није научно саопштење.

28. Избегавајте монотono излагање: интерес ученика би требао да буде усмерен ка ономе што предајете, а не ка вашем гласу.

29. Држите предавање смишљеном брзином. Брбљање доводи до кофузије, док нејасан изговор доводи до досаде.

30. Никада не држите исто предавање двапут. Посматрајте ученике да бисте знали када вас прате.

31. Не сматрајте да само једном употребљена реч или идеја може да придобије ученике. Размишљање и разумевање захтевају суштину, а не наговештај.

32. Одговорите на сва питања ђака најбоље што можете, пошто постављено питање ретко прави проблем само једном ученику; питање ученика није упадица већ изазов да се одговор угради у остатак предавања.

33. Постављајте питања у току предавања: ученици формирају приступ учењу управо на основу типова задатака која им у току предавања постављате.

34. Никада на почетку предавања не говорите споро, а на крају брзо. На овај начин замарате ученике.

35. Никада на почетку предавања не говорите брзо, а на крају споро. Ово показује да сте исцрпљени садржај за предавање.

36. Никада не заборавите да истакнете нови термин или нови појам пишући га на табли или понављајући на такав начин да ученик има времена да га запише, али никада не понављајте сваку реченицу: резултат дословног понављања је једноставно половина предавања за одређено време.

37. Не мешајте предавање са диктирањем: прво је креативни процес у коме ученик активно учествује, друго је механички задатак, пасивно записивање за касније разумевање.

38. Никада не будите тако једноставни да будете тривијални, или тако компликовани да будете неразумљиви: јасно предавање значи без велике једноставности и без неразумљивости.

39. Наставници никада не дају оцене. Ученици их заслужују.

Ц. ОДНОС ПРЕМА УЧЕНИКУ

40. Никада не очекујте од ваших ученика да науче или разумеју оно што ви не можете или нисте научили или разумели.

41. Никада не стављајте ученика у положај да буде предмет егзибиције ваше учености: ученика не

интересује шта ви знате, већ жели да зна шта он може да научи од вас.

42. Не будите поносни што знате више од ваших ученика; они нису бирали да буду рођени после вас.

43. Никада немојте изједначавати незнање или недостатак знања одређеног броја ваших ученика са глупошћу.

44. Увек држите предавање претпостављајући да ваши ученици желе да уче, а не само да добију добру оцену.

45. Никада не постављајте питања из тема на које нисте указали ученицима.

46. Никада не говорите ученицима да буду “одговорни” за учење неке теме. Одговорност подразумева учење као обавезу коју су дужни другима више него обавезу према самој себи. Граница између послушности и самопоштовања је танка али јасна.

47. Увек похвалите ваше ученике за њихове успехе. Никада их не осуђујте за њихове неуспехе.

48. Никада се не смејте вашим ученицима, већ се смејте са њима.

49. Никада не исмејавајте ваше ученике, осим ако не желите да они то раде са вама.

50. Увек схватајте ученике толико озбиљно колико желите да они схватају вас.

51. Никада се немојте разљутити пред одељењем. Ученици нису заинтересовани за ваше личне емоције.

52. Поштујте ваше ученике и они ће поштовати вас, обраћајте им се са учтивошћу коју они неће сматрати попустљивошћу.

53. Немојте изједначити фамилијарност са једним делом ученика са недостатком поштовања или интелектуално неслагање са личном антипатијом.

54. Никада не претпостављајте да је ученик који спава незаинтересован за ваше предавање или да му је оно досадно. Можда је целу ноћ учио други предмет.

55. Не подсмевајте се оригиналности ученика рођеној из незнања.

56. Не очекујте да ваши ученици имају неограничен капацитет за учење. Границе zasiћења су одређене више физиолошки него интелигенцијом.

A b s t r a c t

FIFTY-SIX LAWS OF GOAD TEACHING

Ljuba Mandić, *Hemijski Fakultet Beograd*

Jasminka Korolija, *Hemijski Fakultet Beograd*

On the basis of his long-term teaching students at the Department of Biochemistry and Molecular Biology, University of Chicago, Professor Herbert C. Friedmann gave “Fifty-six Laws of good teaching”.

In our opinion these “laws” could be very useful for every teacher and this is the reason why we translated them.

ЛИТЕРАТУРА

1. Herbert C. Friedman, *J. Chem. Educ.*, **67**, 413 (1990)

БЕЛЕШКЕ

“БЕЛЕШКЕ ИЗ СУТРАШЊИЦЕ – О СВЕТУ ОКО НАС” ИВАНА ДРАГАНИЋА

У издању београдског “Клуба НТ”, као једанаеста књига његове библиотеке “Популарна наука”, изашла је почетком 1998. године књига Ивана Драганића “Белешке из сутрашњице – о свету око нас” (273 стране). Рецензију књиге извршио је и предговор написао академик Звонко Марић, наш истакнути теоријски физичар.

Иван Драганић је познато име наше и светске науке. Зачетник је радијационе хемије у нас и један од пионира те релативно младе науке уопште. Објавио је више од сто научних радова у најугледнијим светским часописима и четрдесетак књига чији је био аутор, коаутор или уредник. Спада тако у наше најплодније и најуспешније научне раднике, о чему сведочи и број цитата његових радова у светској научној литератури. У томе је, мислим, без премца у нашој средини.

Драганић се последњих година посебно интересује за улогу јонизујућег зрачења у процесима стварања и еволуције живота на раној Земљи и у језгри-

ма комета. Био је један од првих заговорника тезе да је јонизујуће зрачење један од одлучујућих фактора у тим процесима. Његови радови из те области сматрају се у свету значајним доприносом тој проблематици.

Највећи део свог радног века Драганић је провео у Институту за нуклеарне науке у Винчи; годинама је радио и у истакнутим научним центрима широм света: од Француске, преко Данске до Мексика.

Било је потребно све ово рећи, с једне стране да се истакне компетентност аутора да се у овој књизи упусти у енциклопедски приказ савремене научне слике света, с друге стране, да постане разумљивија конструкција његове фабуле. У “Белешке”, наиме, он на вешт начин уткива свој животни пут и богато искуство које је стекао управо радећи у разним срединама широм света.

Књига је подељена у четири дела: свет бескрајно великог, у коме се говори о васиони, Сунчевом систему и Земљи; свет бескрајно малог, који обухвата

атом, његово језгро и “елементарне честице”; живот, са сазнањима и размишљањима о постанку живота и еволуцији која је довела до данашњег *homo sapiens sapiens*. Четврти део: “На трусном тлу историје”, посвећен је размишљањима о политичким и друштвеним приликама у нас и у свету и о положају појединца у друштву онаквом какво се очекује почетком 21. века.

У описивању света око нас, Драганић, полазећи од спознаје савремене науке, гледа на ствари из перспективе будућности. Отуд и наслов књиге: “Белешке из сутрашњице”. Он не одлази у далеку будућност и тиме избегава замку у коју се често упада при настојању да се предвиди будућност. Он свој осматрачки положај помера само за неколико година унапред, па је екстраполација са данашњег стања науке и уз познавање постојећих трендова, прилично сигурна.

Први део, тако, посвећен бескрајно великом, аутор пише из перспективе 2001. године. У овом делу он путује на конгрес “Међународног удружења за изучавање космоса”, који се одржава у Паризу, месту његовог боравака док је средином овог века на Сорбони радио на својој докторској дисертацији. Користећи резултате рада конгреса, он сумира наша данашња сазнања о космосу, екстраполирана на 2001. годину. Притом описује и живот у Паризу у то доба, поредећи га са оним којег се сећа из давних и дивних студентских дана.

Други део, посвећен бескрајно малом, умерен је у 2003. годину. Поновно је коришћен одлазак на један научни скуп, сада на “Округли сто атомиста”, који се одржава у Институту Нилса Бора у Копенхагену. Драганић се тако опет враћа у једну средину коју одлично познаје из времена кад је пре више десетина година у данском нуклеарном центру Ризо са данским колегама развијао нове методе праћења радијационо-хемијских процеса. Узбудљив је његов опис атмосфере која влада у Боровом институту, тој, већ скоро вековној, “Меки физичара целог света”.

О разговору са нобеловцем Нилсом Бором Драганић пише: “Био је то мој први боравак у Данској и почетак дугогодишње сарадње... У централном делу Института, испред зграде са малим амфитеатром, један споменик – две краве у природној величини, изграђене у бронзи модернистичким приступом. Неколико дана касније сам о бронзаним кржавама чуо нешто ближе из ‘прве руке’, од Нилса Бора... На питање дали постоји нешто што ми је пало у очи, одговорио сам, помало оклевајући, две бронзане краве. На његовом снажном лицу се појавио смешак пун топлине и блаости: избор је, вели, пао на конкурс који је расписан при завршетку изградње Института.

Приспели радови су били уметничка виђења атома, а овај са кржавама само је један од ретких чија тематика није била атомскоуметничка. Он се определио за њега како због допадљивости уметничког решења тако и због теме коју обрађује: да нема кржава не би било млека и сира од којих држава Данска живи, па ни овога Института. То су онда, рекао је као правдајући се, прихватили и други, било је речено скромно и једноставно”.

Код трећег дела посвећеног животу, већ смо у 2005. години, а аутор је у Мексику где присуствује састанку “Међународног научног друштва за изучавање порекла живота”, који организује UNESCO. Присуствовање скупу омогућује му да резимира сва наша знања о пореклу и еволуцији живота која су нам до 2005. године доступна. С друге стране, некадашњи трогодишњи боравак у Националном аутономном универзитету Мексика, његовом Центру за нуклеарне студије, омогућује му да пружи узбудљиву слику о том циновском универзитету са двеста хиљада студената и двадесетак хиљада наставног особља.

Последњи део, посвећен политичким и друштвеним проблемима у нас и у свету, Драганић лоцира у 2007. годину. У овом делу он резимира своја животна искуства, излаже своју животну филозофију, која се, кад је појединац у питању, може кратко свести на захтев да човек у животу ради оно што воли, да живи свој живот и буде свој човек. Размишљања у овом делу нису од интереса само за младе; она могу бити од користи и свима онима који учествују у доношењу одлука, често од судбоносног утицаја на друштвени развој.

Посвећена унуцима, а преко њих и свима нама, јер “сви смо ми нечији унуци”, ова књига није само извор многих сазнања о свету око нас, већ и извор мудрости проистекле из животног искуства човека који је имао способности, упорности и среће да цео свој радни век проведе радећи оно што воли, да буде свој човек и живи свој живот.

Књига је писана лаким стилем, без формула и једначина, доступна тако и лаицима. У данашње време незнања, ширења мистицизма и свакојакх псеудонаука, она је једноставно – незаобилазна. Јединствена је и не би се смело догодити да је покрије прашина као многе друге вредне књиге. Кад су млади у питању, једна од могућности да књига стигне до њих јесте да је школе у погодним приликама, рецимо при подели сведочанства, дају на поклон успешним ђацима. Издаг ак не би био велик, а ефекти би били драгоцени.

Др Зденко Диздар

КЊИГЕ (1998)

ИВАН ДРАГАНИЋ

БЕЛЕШКЕ ИЗ СУТРАШЊИЦЕ – О СВЕТУ ОКО НАС

Рецензент: академик **Звонко Марић**
Уредник библиотеке: мр **Радмилко Иванковић**
Уредник: **Бранка Здравковић**
За издавача: **Томислав Гајић**, директор
Издавач: “**Клуб НТ**”
Штампа: **МСТ Гајић, Београд**
ISBN 86-82167-69-7
1998., X+ 273 страна, 71 слика.

Из садржаја: После доста времена поново у Паризу. Космичко пространство. Сунчев систем – наше космичко двориште. Претраживање космичког дворишта. Планета Земља – наш космички брод. О животу васионе. Округли сто атомиста у земљи Нилса Бора. У свету материје: атом и његови састојци. Нуклеарна енергија. Атомска ера. Трагање за одговорима на вечна питања. Жива материја. Егзобиологија: трагање за животом даље од Земље. Животиња звана човек. Поглед у историју са брежуљка на ушћу Саве у Дунав. Заједница и појединац. Којим путем?

АРМИН ХЕРМАН

АЈНШТАЈН ГОРОСТАС НАУКЕ И ЊЕГОВО СТОЛЕЂЕ

Превели са немачког језика:
Нада Арсенијевић
Станимир Арсенијевић
Рецензент: др **Иван Драганић**
Уредник: др **Шћепан Миљанић**
Издавачи: **Факултет за физичку хемију Универ. у Београду,**
Институт за нуклеарне науке “Винча”, Београд
Мрљеш, Београд
Штампа: **Мрљеш, Београд, Бул. војводе Мишића 39а**
ISBN 86-82271-40-0
1998., 505 страна, 49 слика

Из садржаја: Предговор издавача. О овој књизи – научна и популарна. Ја са Берлинаца. Ајнштајнова кула. Домишљан. Недељни пољубац. Преокрет у схватању света физике. “Експерт друге класе”. У “златном граду” Прагу. Дворац душевног мира. По-мрачење Сунца. Нови великан светске историје. Фактор културе првог реда. Од верника до јеретика. Ајнштајн приватно. Finis Germaniae. Сеоба народа одоздо. У новом свету. Ланчана реакција. Немци и Јевреји. У доба атома. Последња година. Поговор Армина Хермана. Поговор уредника издања на српском језику. Примедбе.

СТАНИМИР Р. АРСЕНИЈЕВИЋ

Х Е М И Ј А – ОПШТА И НЕОРГАНСКА Пейнаесџо, дојуњено издање

Рецензент: др **Момчило М. Ристић**, проф. Београдског универзитета и редовни члан САНУ,

др. **Миленко В. Шушић**, проф. Београдског универзитета и редовни члан САНУ

ISBN 86-26-32-042-5, 1998,

XI+940 страна, 150 слика, 130 таблица

Из садржаја: Увод у хемију. Историјски развој хемије. Супстанце и њихова подела. Атомска и молекулска теорија. Међународни систем мерних јединица (SI). Имена хемијских елемената. Хемијски симболи, формуле и једначине. Кинетичка теорија гасова. Стварне (апсолутне) атомске и молекулске масе. Основна стехиометријска израчунавања. Мол. Молска маса. Маса и енергија. Маса и тежина. Класификација елемената. Периодни систем елемената. Структура атома. Атомски спектри. Двојна природа материје. Подела елемената према електронској структури њихових атома. Структура молекула. Ковалентна веза. Јонска веза. Оксидациони број. Структура чврстог тела. Течни кристали. Номенклатура неорганских једињења. Хемијска кинетика и хемијска равнотежа. Водоник и кисеоник. Озон. Оксиди, киселине и базе. Вода и водоник-пероксид. Раствори. Електролитичка дисоцијација. Производ растворљивости. Индикатори. Пуфери. Хидролиза соли. Ваздух. Племенити гасови. Седма група периодног система, огранак а. Халогени елементи. Шеста група периодног система. Сумпор и његова једињења. Селен и његова једињења. Катализа и катализатор. Пета група периодног система. Азот и његова једињења. Антимон, Арсен. Бизмут. Четврта група периодног система, огранак а. Угљеник и његова једињења. Силицијум. Керамика. Колоиди. Метали. Електрохемија. Прва група периодног система, огранак а. Натријум и његова једињења. Калијум и његова једињења. Друга група периодног система, огранак а. Берилијум, магнезијум и калцијум и њихова једињења. Радиактивни елементи. Изотопи. Водоникови изотопи. Тешка вода. Атомско језгро. Масени број, Масени дефект. Трећа група периодног система, огранак а. Алуминијум и његова једињења. Осма група периодног система, огранак b. Гвожђе и његова једињења. Група платинских метала. Комплексна једињења. Огранци група периодног система. Огранак b прве групе периодног система. Бакар, сребро, злато и њихова једињења. Огранак b друге групе периодног система. Цинк, жива и њихова једињења. Огранак b треће групе периодног система. Огранак b четврте групе периодног система. Огранак b пете групе периодног система. Огранак b шесте групе периодног система. Елементи с редним бројевима 43, 61, 85, 87. Трансурани. Елементи с редним бројевима од 104. до 112. Таблица електронске конфигурације елемената. Таблица имена елемената на разним језицима. Добитници Нобелове награде од 1901-1997.

Поруџбине и информације: “Научна књига”, Кнез Михаилова 40., телефон 185-647.

ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД

ГОДИШЊИ САДРЖАЈ (1998)

ЧЛАНЦИ

Александар Деспић , Стара и нова електрохемија-првих 150 и потоњих 50 година развоја _____	3
Слободан В. Рибникар , На четрдесетогодишњицу од смрти. Милутин Миланковић и астрономска теорија климе _____	15
Глен Г. Сиборг , Трансурански елементи: прошлост, садашњост и будућност _____	22
Зденко Диздар и Станимир Костантиновић , Нобелова награда за хемију за 1969. годину додељена је Норвежанину Оду Хаселу и Енглезу Сер Дереку Бартону _____	31
Бранко Коларић, Ивана Коларић и Александра Пејчић , Молекулски кристали и утицај адитива на њихов облик _____	37
Зоран М. Милићевић , Одређивање садржаја и састава “битумена” угља Косовског басена _____	44
Иван Г. Драганић , Радијационохемијски приступи процесима хемијске еволуције на Земљи и у космосу _____	53
Весна Никетић , Сви добитници Нобелове награде из хемије за 1997. годину су биохемичари _____	62
Слободан Мацура, Ненад Јуранић , Одређивање структуре протеина нуклерно-магнетно-резонантном спектроскопијом (I део) _____	65
Милош Н. Ђуран, Снежана У. Милинковић , Примена комплекса злата у медицини за лечење реуматичног артритиса _____	76
Љубомир Крстић, Слободан Сукдолак, Славица Солујић , Значај и улога фенолних једињења _____	81
Ју. Н. Кукушкин , Кухињска со _____	87
Јован Вучетић, Снежана Вујин, Анита Израел , Минералне супстанце воћа и поврћа и њихов значај у исхрани _____	89

Вера Дондур , Кратка прича о историји физичке хемије _____	101
Живорад Чековић , Изазови за хемију у 21. веку _____	107
Слободан Мацура, Ненад Јуранић , Одређивање структуре протеина нуклеарно-магнетно-резонантном спектроскопијом (II део) _____	112
А. Антић-Јовановић, М. С. Павловић и Д. С. Пешић , Спектроскопија и откриће хемијских елемената (I) _____	121
Иван Гутман , Нобелова награда за хемију за 1998. годину _____	128
Биљана В. Ђорђевић, Живадин Д. Бугарчић , Тврде и меке киселине и базе _____	130
Љуба Мандић и Јасминка Королија , 56 закона добре наставе _____	133

БЕЛЕШКЕ

Радерфордијум, дубнијум, сиборгијум, боријум, хасијум, мајтнеријум – коначна имена елемената 104-109 _____	49
Занимљивости из хемије _____	30
”Белешке из сутрашњице – о свету око нас“ Ивана Драганића _____	135

КЊИГЕ (1998)

Иван Драганић , Белешке из сутрашњице – у свету око нас _____	137
Армин Херман , Ајнштајн горостас науке и његово столеће _____	137
Станимир Р. Арсенијевић , Хемија – општа и неорганска (петнаесто издање) _____	137

IN MEMORIAM

Владимир Прелог , 1906-1998 _____	96
Дерек Х. П. Бартон , 1918-1998 _____	97