

# **ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД**

год. 52  
бр. 3 (јун)

YU ISSN04406826

UDC 54.001.93

# ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД CHEMICAL REVIEW



Годиште 52

број 3  
јун

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

Volume 52  
NUMBER 3  
(June)

Publisher  
SERBIAN CHEMICAL SOCIETY  
Belgrade/Serbia, Karnegijeva 4

Издаје  
СРПСКО ХЕМИЈСКО ДРУШТВО

Телефон 3370-467

Карнегијева 4

излази двомесечно

ОДГОВОРНИ И ГЛАВНИ УРЕДНИК  
Ратко М. Јанков

ПОМОЋНИК ОДГОВОРНОГ И ГЛАВНОГ  
УРЕДНИКА  
Драгица Тривић

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

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

УРЕЂИВАЧКИ ОДБОР

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

Годишња чланарина, укључује часопис „Хемијски преглед“,  
за 2011. годину износи:  
- за запослене..... 1.600,00  
- за пензионере, студенте, ђаке и незапослене.....600,00  
- претплата за школе и остале институције..... 3.000,00  
- за чланове и институције из иностранства. .... € 50,-

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

Web site: <http://www.shd.org.rs/hp/>  
e-mail редакције: [hcmpr\\_ed@chem.bg.ac.rs](mailto:hcmpr_ed@chem.bg.ac.rs)

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

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

Насловна страна и Интернет верзија часописа:  
Слободан и Горан Ратковић, [RatkovicDesign](http://RatkovicDesign.com)  
[www.ratkovicdesign.net](http://www.ratkovicdesign.net)  
[office@ratkovicdesign.net](mailto:office@ratkovicdesign.net)

## САДРЖАЈ

### ЧЛАНЦИ

- Горица ЂЕЛИЋ, Иван ГУТМАН, Аца МАРКОВИЋ  
*Gorica DJELIĆ, Ivan GUTMAN, Aca MARKOVIĆ*  
НАЈОТРОВНИЈЕ БИЉКЕ НАШИХ КРАЈЕВА - ТАТУЛА  
*THE MOST TOXIC PLANTS OF OUR COUNTRY*  
- *STRAMONIUM* ..... 58
- Ивица МИЛОВАНОВИЋ, Снежана ЗАРИЋ  
*Ivica MILOVANOVIĆ, Snežana ZARIĆ*  
ОБЈАШЊЕЊЕ ЕЛЕКТРОНСКИХ КОНФИГУРАЦИЈА АТОМА И  
ЈОНА ПРЕЛАЗНИХ МЕТАЛА  
*EXPLANATION OF ELECTRONIC CONFIGURATIONS OF*  
*TRANSITION METAL ATOMS AND IONS* ..... 61
- Драган МАНАСИЈЕВИЋ  
*Dragan MANASIJEVIĆ*  
ПРОРАЧУН ФАЗНИХ ДИЈАГРАМА ВИШЕКОМПОНЕНТНИХ  
МЕТАЛНИХ СИСТЕМА CALPHAD МЕТОДОМ  
*CALCULATION OF PHASE DIAGRAMS OF MULTICOMPONENT*  
*METAL SYSTEMS USING CALPHAD METHOD* ..... 66
- Биљана Ђ. ГЛИШИЋ, Милош И. ЂУРАН  
*Biljana Đ. GLIŠIĆ, Miloš I. DJURAN*  
ПРИМЕНА ЗЛАТА И ЊЕГОВИХ ЈЕДИЊЕЊА У МЕДИЦИНИ.  
КОМПЛЕКСИ ЗЛАТА КАО АНТИРЕУМАТСКИ И  
АНТИТУМОРСКИ АГЕНСИ  
*MEDICAL USES OF GOLD AND ITS COMPOUNDS. GOLD*  
*COMPLEXES AS ANTIARTHRITIC AND ANTITUMOR*  
*AGENTS* ..... 71
- ХЕМИЈА У ШКОЛИ
47. РЕПУБЛИЧКО ТАКМИЧЕЊЕ ИЗ ХЕМИЈЕ ЗА УЧЕНИКЕ  
ОСНОВНИХ ШКОЛА ..... 77
- XLVII РЕПУБЛИЧКО ТАКМИЧЕЊЕ ИЗ ХЕМИЈЕ УЧЕНИКА  
СРЕДЊИХ ШКОЛА ..... 78
- Милан Д. СТОЈКОВИЋ  
*Milan D. STOJKOVIĆ*  
ХЕМИЈА МОЖЕ БИТИ ЗАБАВНА  
*CHEMISTRY CAN BE FUN* ..... 79
- ВЕСТИ ИЗ СХД
- АПРИЛСКИ ДАНИ ПРОСВЕТНИХ РАДНИКА СРБИЈЕ  
СЕМИНАР ЗА ПРОФЕСОРЕ И НАСТАВНИКЕ  
ХЕМИЈЕ ..... 84



## УВОДНИК

У Србији је прво такмичење ученика у познавању хемије одржано пре 47 година, још 1964. године. Од тада па све до данас СХД стално организује годишња такмичења која се завршавају са завршетком школске године. Сећања на овај период, уз бројне документе, објавили смо 2004. године на страницама *Хемијског ирепледа* као два рада којима је покривен период првих четрдесет година такмичења (**Војин Крсмановић**: Такмичења из хемије 1964-2004 (првих двадесет година), *Хемијски иреплед* 45(3), 57, 2004; и **Љуба Мандић** и **Душан Сладић**: Такмичења из хемије у периоду од 1984. до 2004. године (II део), *Хемијски иреплед* 51(5), 106, 2010.

И ове године је управо завршено Републичко такмичење ученика основних и средњих школа из хемије у организацији Српског хемијског друштва и Министарства просвете и науке Републике Србије. Већ низ година унатраг организација такмичења подељена је у два дела: део који се односи на основне школе и део такмичења за средњошколце. Финале основношколског такмичења одржано је од 14. до 15. маја у просторијама О.Ш. "Миодраг Чајетинац Чајка" у гостољубивом Трстенику. Ученици су показали одличне резултате. Средње школе су, на задовољство свих, своје финале одржале од 21 до 22. маја у Нишу, где су одлични домаћини обезбедили добре услове за такмичење. Попунни извештај о оба ова такмичења, са резултатима и табелама, погледајте у овом броју *Хемијског ирепледа* у *Веб-страницама из школе*. Честитамо свим добитницима.

\* \* \*

Овогодишњи (двадесетдруги) Априлски дани за професоре хемије одржани су 21. и 22. априла у организацији Српског хемијског друштва и Хемијског факултета у Београду. Семинару је присуствовало 218 регистрованих учесника. На основу извештаја Организационог одбора, семинар је оцењен као успешан. Извештај о овом догађају можете прочитати у рубрици *Вести из СХД*. На адреси <http://hemija.chem.bg.ac.rs/aprilski/> можете наћи како све податке о овом семинару из 2011. године, тако и бројне друге податке о свим претходним семинарима, од 1990. године до данас. На сајту је могуће видети податке о свим предавањима у последње две деценије и о учесницима, а у рубрици *Галерија* и фотографије са скупова, бар за последњих пет година.

Извештај о раду са једног другог скупа који је успешно окончан, овогодишњег Саветовања СХД (које је одржано у Крагујевцу 13. и 14. маја 2011. године) објавићемо у наредном броју *Хемијског ирепледа*.

\* \* \*

Као што је и ред, и овај број ХП који је пред вама доноси неколико веома добрих чланака! Најпре ћете имати задовољство да прочитате чланак „Татула, натовровнија биљка наших крајева“, аутора **Горице Ђепић**, **Ивана Гутмана** и **Аце Марковића**, са ПМФ у Крагујевцу. У чланку је описана татула са нагласком на хемијска једињења која садржи, као и на дејства које ова једињења имају на човека.

\* \* \*

Електронске конфигурације атома и јона прелазних метала су неочекиване и збуњујуће, те их није лако схватити. Ове електронске конфигурације се не могу објаснити на основу једноставног попуњавања орбитала електронима, идући од орбитала нижих енергетских нивоа и поднивоа, ка орбиталама виших нивоа и поднивоа, као што је то случај са свим осталим елементима периодног система. Веома је збуњујуће то што електронске конфигурације атома указују да су 3d орбитале више енергије, док, електронске конфигурације јона указују да су 4s орбитале више енергије. У чланку под насловом „Објашњење електронских конфигурација атома и јона прелазних метала“, аутора **Ивице Миловановића** (Тексас А&М Универзитет, САД) и **Снежане Зарић** (Хемијски факултет, Београд) објашњено је необично понашање атома и јона прелазних метала. Ово понашање је последица тога што су енергије s и d орбитала блиске, а електронска конфигурација не зависи само од енергија s и d орбитала у атомима, већ и од одбијања између електрона.

\* \* \*

Различите особине материјала зависе од његовог фазног дијаграма. Фазни дијаграми представљају основ за производњу нових материјала са унапређеним својствима. С друге стране, познавање фазног дијаграма материјала је од изузетног значаја и у његовој преради. Избор, вођење и контрола топлотног режима зависе од облика фазног дијаграма. Структура материјала дефинисана је фазним дијаграмом и одређује његова својства, а самим тим и могућност његове примене. Трећи чланак у овом броју је предавање које је одржао колега **Драган Манасијевић** (Технички факултет, Бор, Универзитет у Београду) на Свечаној скупштини СХД 3. децембра 2010. године, поводом додељивања Медаље за прегалаштво и успех у науци за 2009. годину. Аутор је садржај предавања прилагодио за објављивање у ХП. У чланку под насловом „Прорачун фазних дијаграма вишеккомпонентних металних система CALPHAD методом“.

\* \* \*

У раду „Примена злата и његових једињења у медицини“ аутори **Биљана Ђ. Глишић** и **Милош И. Ђуран**, са Института за хемију ПМФ у Крагујевцу описали су примену комплекса злата као антиреуматских и анти туморских агенаса.

\* \* \*

И наравно, као и у сваком броју, у рубрици *Хемија у/за школе* и овде ћете наћи нови квалитетни чланак намењен настави и професорима хемије о томе како „Хемија може бити забавна“. Написао га је **Милан Д. Стојковић**, наставник хемије у ОШ “Ђура Јакшић” - Јелашница и ОШ “Лела Поповић” - Миљковац, Ниш, који тренутно борави на Институту за дидактику хемије при Универзитету Фридрих-Шилер-Јена.

Ратко М. Јанков



## ЧЛАНЦИ



Горица БЕЛИЋ, Иван ГУТМАН, Аца МАРКОВИЋ,  
Природно-математички факултет Крагујевац  
(e-mail: gutman@kg.ac.rs)

### НАЈОТРОВНИЈЕ БИЉКЕ НАШИХ КРАЈЕВА - ТАТУЛА

У чланку описујемо татулу - једну од најотровнијих биљака наших крајева - са напласком на хемијска једињења које она садржи, као и на дејствима које ова једињења имају на човека.

#### О НАШИМ ОТРОВНИМ БИЉКАМА

Када кажемо “наше” мислимо на оне биљке које у нашим крајевима слободно и у знатном броју расту у природи. У серији од пет чланака,<sup>1-5</sup> Олга Гашић и сарадници су пре петнаестак година писали о неким нашим отровним биљкама. Недавно је у “Хемијском прегледу” објављено још неколико текстова који се односе на ову тематику: о биљкама и њиховим састојцима који се користе у хомеопатији<sup>6</sup> и кинеској медицини,<sup>7</sup> о планинским лековитим биљкама,<sup>8</sup> и о етнофармакологији.<sup>9</sup> У свим овим чланцима о татули није говорено.

Један од озбиљнијих кандидата за нашу “најотровнију” биљку био би рицинус. Он је у Гинисовој књизи рекорда проглашен за “најотровнију биљку на свету”. Ми смо рицинус елиминисали из разматрања, јер је он у наше крајеве увезен из Африке тек у новије време, а због лепих цветова и листова гаји се у баштама као украсна биљка.

Треба ипак рећи следеће.

Рицинус производи отровну беланчевину рицин (тачније: рицин токсин А и рицин токсин Б), чија је смртосна доза, ако се прими као инјекција или се удахне, око 20 микрограма по килограму телесне тежине, дакле 1-2 милиграма за одраслог човека. Када се узима орално, због слабе ресорпције, смртосна доза је око хиљаду пута већа. У сваком случају онај ко прогута 4-8 семенки рицинуса може рачунати на одлазак на онај свет. Ако се не реагује, смрт наступа за 3-5 дана. Интересантно је да патка треба да прогута чак 80 семенки да би исход био исти.

Сада прелазимо на татулу, чији је латински назив *Datura stramonium* L. Изглед биљке се види на слици 1, њеног цвета на слици 2, а њеног зрелог плода на слици 3. За ботаничаре важни детаљи о овој биљци могу се видети на слици 4.

#### ТАТУЛА – БОТАНИЧКИ АСПЕКТИ

Татула припада породици Solanaceae (помоћнице), и сродник је добро познатим биљкама као што су кромпир, паприка, парадајз и дукан.<sup>10-14</sup> Пореклом је из Азије, одакле се проширила по читавом свету. (Неки аутори сматрају да је пореклом из Северне Америке,



Слика 1. Татула (*Datura stramonium*)



Слика 2. Цвет татуле



Слика 3. Плод татуле



Слика 4. Татула (*Datura stramonium*) – за ботаничаре важни детаљи

и да су је тек европски колонисти пренели на наш континент.) Расте у крајевима са умерено-континенталном и топлоом климом, па тако и код нас. Расте на земљишту богатим азотом, и то на запуштеним местима, на буњиштима, поред путева и ограда, око насеља, али и у баштама, њивама, виноградима.

Неке сорте татуле, посебно оне са великим цветовима, гаје се као украсне биљке.

Татула је једногодишња биљка. Стабло може да нарасте и преко једног метра. Цветови имају карактеристични “трубаст” облик (па се зато на енглеском ова биљка понекад назива и “ђаволова труба” али и “анђелова труба”). Цветови су бели или бледо-љубичасти и имају непријатан мирис. Плод татуле је крупна чаура, дуга до 5 cm (величине ораха), са кратким меканим бодљама. Када сазри, плод се отвара по дужини на четири капка, и из њега испадају пљоснате семенке дуге око 3,5 mm.

Сви делови биљке су отровни, а нарочито листови, плод и семенке.

## ТАТУЛА – ХЕМИЈСКИ АСПЕКТИ

Татула садржи већи број хемијски сродних алкалоида,<sup>15</sup> од којих су у највећој количини присутни атропин (1) и скополамин (3), в. слику 5. Ови алкалоиди садрже кондензовани пиролодински и пиперидински прстен, и представљају естре аминокхола тропина (4) или његових једноставних деривата. Осим атропина и скополамина овде ћемо поменути хиосциамин (2) и кокаин (5), в. слику 5.

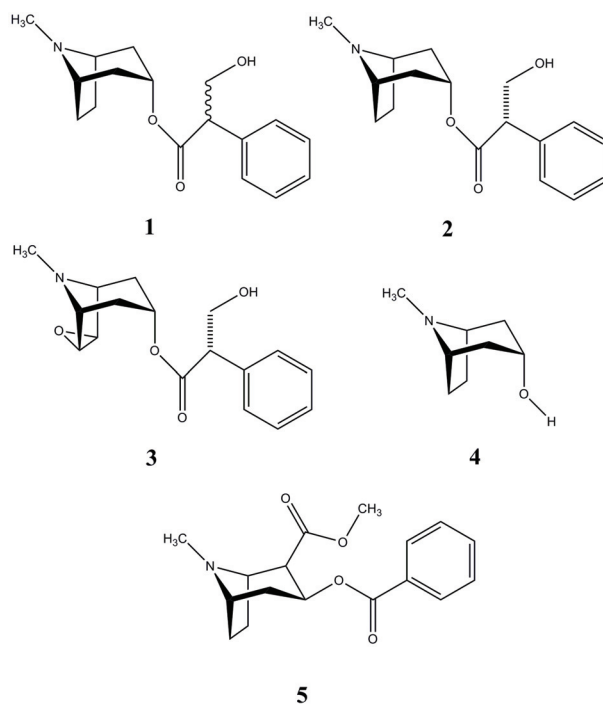
Атропин (1) се осим у татули налази и у неким другим биљкама (од којих посебни значај има велелибе или беладона, која такође расте у нашим крајевима). Његово физиолошко дејство познато је од праисторијских времена. У чистом облику ово једињење је изоловано 1831. године од стране немачких хемичара Мајна и, независно, Гајгера и Хесеа (Mein, Geiger, Hesse). Структуру му је 1897. године одредио Рихард Вилштетер (Ric-

hard Willstätter, 1872-1942, Нобелова награда за хемију за 1915), који га је 1902. године први и синтетизовао.

Хиосциамин (2) је изолован 1833. а скополамин (3) 1888. године.

Хиосциамин је своје име добио јер је издвојен из биљке *Hyoscyamus niger*. Ако се пажљивије погледа слика 5, видеће се да атропин и хиосциамин имају веома блиске хемијске структуре. У хиосциамину, асиметрични угљеников атом за који је везана фенил-група има конфигурацију S. Исти угљеников атом у атропину има у 50% молекула конфигурацију S а у 50% молекула конфигурацију R. То значи да је атропин смеша двају дијастереоизомера, од којих је један идентичан са хиосциамином. [Више о сложеним стереохемијским односима, као и о R/S конфигурацији може се наћи у удџбенику.<sup>16</sup>]

Један данас много помињани хемијски сродник атропина и скополамина јесте кокаин (5). Њега, срећом, нема у биљкама наших крајева, и због тога га, на несрећу, увозимо из Јужне Америке. Више о кокаину може се наћи у чланку.<sup>17</sup>



Слика 5. Важнији алкалоиди тропанског типа: атропин (1), хиосциамин (2), скополамин (3) и кокаин (5). Сва ова једињења су естри аминокхола тропина (4) или његових деривата.

## ТАТУЛА – ФИЗИОЛОШКИ АСПЕКТИ

Атропин и скополамин су јаки отрови. Њихове LD<sub>50</sub>-вредности за пацове (количина која убија 50% пацова) су око 620 µg/kg за атропин и око 380 µg/kg за скополамин. Сматра се да инјекција са 5 mg атропина убија човека, а исто дејство се постиже и са 4 mg скополамина.

Будући да ни један од писаца овог чланка није ни медицинар ни фармацеут, нити је овај чланак намењен медицинарима и фармацеутима, нећемо опширније

разматрати о физиолошком дејству татуле и њених састојака, нити о њиховим применама у медицини.

У античко време препарати на бази татуле примењивани су за лечење “лудила” (дакле разних акутних душевних поремећаја), епилепсије, депресије, астме, опекотина и реуматизма. Још од доба Римског царства коришћени су као анестетик, често у комбинацији са опијумом. У Европи су тек у 19. веку замењени етром, хлороформом и другим савременим анестетичима. Данас се сматра да је биљка сувише отровна да би њена употреба у медицини била оправдана.

Чисти атропин (који се, по правилу, не добива из татуле) има разне медицинске примене. Од њих прво помињемо његов “мидриатични ефекат”, наиме да изазива јако ширење зенице. Помоћу атропина лечила се или се лечи Паркинсонова болест, чир на желуцу, дијареја, астма, ... Атропин се предлаже као средство прве помоћи приликом тровања нервним бојним отровима.

Састојци татуле првенствено делују на централни и периферни нервни систем. Симптоми тровања су умор, жеђ, главобоља, мучнина, повишена температура, повишени крвни притисак, поремећаји гутања, говора и вида, преосетљивост на светлост, конфузност, бесмислени покрети, агресивност и халуцинације. О халуцинацијама говоримо више у следећем одељку.

Ове појаве настају 30 до 60 минута након што је татула унета у организам (преко уста), и трају 24 до 48 сати. Благи симптоми тровања могу настати чак и дужијим мирисањем цветова. Дете може умрети ако поједе само неколико грама лишћа.

Наркомани су покушавали да за своје потребе користе татулу, али су њихова искуства била врло лоша. Због тога, иако би се лако могла набавити, татула није интересантна за наркомане и са њом се не тргује.

Не постоји противотров за тровање татулом. Ако ипак једете чорбу од татуле (сто се, макар једном, догодило, 1676. године у Америци), онда треба што пре изазвати повраћање, испрати желудац, узимати активни угљ, и нека вам Бог буде у помоћи.

А ево ста се догодило 1676. године. У то време Вирџинија у Северној Америци је била енглеска колонија. Једна чета енглеских војника је, сламајући неку локалну побуну, боравила у околини града Джемстауна у Вирџинији. Том приликом им је четни кувар спремио за ручак чорбу, којој је као зачин додао лишће татуле. Тада је цела чета “полудела”, при чему су разни војници лудовали на различите начине. Неки су скакали, неки певали и несувисло говорили, неки су бесциљно лутали, неки (најсрећнији) су повраћали. То је трајало два дана, после чега се војници нису ничега сећали. Захваљујући писаном војном извештају (и очигледној чињеници да макар неко од њих, можда капетан, није кусао чорбу), ово масовно тровање татулом је остало сачувано за историју.

Скополамин је други алкалоид садржан у татули. У чистом стању (у терапијским количинама) уклања мучнину, нагон за повраћање, морску болест, грчеве. Примењује се и у лечењу Паркинсонове болести, те за

олакшавање кретања болесника после анестезије и хируршких интервенција.

Легендарна је примена скополамина као “серума истине”. Наводно, особа под дејством скополамина није у стању да лаже. Наводно, ову појаву користе шпијунске и контра-шпијунске службе, о чему писци овог чланка знају само из филмова и романа.

## ТАТУЛА – ПРИМЕНЕ У ВЕШТИЧАРЕЊУ

Особа под дејством татуле има халуцинације.

Током хиљада година овако отроване особе имале су визије помоћу којих су “предсказивале” будућност и “разговарале” са умрлима. Верује се да су пророчице у Делфима, у старој Грчкој, падале у транс и имале визије тако што су удисале паре добивене кувањем татуле (и вероватно још неког биља). Но не морамо ићи чак до Грчке.

У селима у Овчарско-Кабларској клисури постојао је обичај (а можда постоји и данас?) да се на свадбама гости служе куваном ракијом у коју су додане семенке татуле, а све у циљу да се повећа весеље.<sup>12</sup>

Постоји обимна документација о томе да су у Европи у Средњем веку, а биће и много касније, за разне чаролије и враџбине коришћени препарати чији је један од главних састојака је била татула. На многим местима говори се о “вештичјој масти”, “мелему за летење”, “напицима за претварање у птице или животиње”. Приликом испитивања (уз тешка мучења) средњевековне вештице су често давале зачуђујућа слична “признања”. Много од тога су им вероватно сугерисали испитивачи (инквизитори), али може ипак бити да је нешто од тога било њихово стварно искуство.

Када су се намазале екстрактом татуле и сличних биљака, “вештице” би морале доживети халуцинације, које би оне схватале као летење, плес са другим вештицама, сусрет и сексуални однос са ђаволом и слично. Постоји претпоставка да су “вештице” листове татуле уносиле у своје интимне делове, можда помоћу дршке од метле.

Сматра се да је скополамин био важан састојак “мелема за летење”. Наиме, особа отрована тим алкалоидом заиста има осећај да лебди. Ако се томе дода мало сугестије или ауто-сугестије, летење може постати “стварност”. Халуциногене супстанце из “вештичјих напитака” могу код отроване особе (која је у стању далеко од свесног) изазвати осећај да јој на кожи израста перје, из чега уз вербалну помоћ вештице закључује да се претворила у птицу. Или да јој се на кожи ствара крзно, са последицом да мисли да се претворила у неку животињу.

Сачуван је један рецепт из 1589. године за претварање човека у звер или у птицу. Када га читамо са данашњим знањем, видимо да је дрога којом се постизало ово “претварање” садржавала хиосциамин, скополамин, атропин, а могуће и друге састојке.

\* \* \* \* \*

Данас живимо у “добу просвећености” када више нико (зар баш нико?) не верује у вештице и њихове мо-

ћи. Данас су састојци чаробних напитака хемијски окарактерисани, активне супстанце су изоловане и њихова структура потврђена хемијском синтезом. Те активне супстанце, у малим и контролисаним дозама, примењују се за лечење разних болести и још понегде.

Али свеједно, татула и даље расте на нашим сметлиштима и крај сеоских путева. И чека да је убере неки вештак, који ће знати шта с њом и од ње треба урадити.

#### Abstract

#### THE MOST TOXIC PLANTS OF OUR COUNTRY - STRAMONIUM

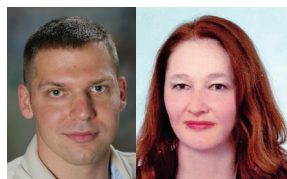
Gorica DJELIĆ, Ivan GUTMAN, Aca MARKOVIĆ,  
University of Kragujevac, Faculty of Science

In the article is described stramonium – one of the most toxic plants of our country (Serbia) – with emphasis on the chemical compounds that it contains and on their action on humans.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. Гашић, И. Кањо, *Хем. иреплед* 32 (1991) 64.

2. Р. Бурковић, О. Гашић, М. Поповић, *Хем. иреплед* 32 (1991) 86.
3. О. Гашић, Н. Чанак, *Хем. иреплед* 33 (1992) 23.
4. О. Гашић, Н. Калин, В. Будак, *Хем. иреплед* 34 (1993) 22.
5. М. Поповић, О. Гашић, *Хем. иреплед* 34 (1993) 50.
6. Ж. Симић, *Хем. иреплед* 46 (2005) 126.
7. Ј. Матић, *Хем. иреплед* 47 (2006) 126.
8. Д. В. Величковић, *Хем. иреплед* 48 (2007) 43.
9. В. Петровић, *Хем. иреплед* 49 (2008) 126.
10. Ј. Туцаков, *Фармакогнозија*, Завод за издавање уджбеника СР Србије, Београд, 1964.
11. М. Јосифовић (Ед.), *Флора СР Србије ВИ*, САНУ, Београд, 1974.
12. Ј. Туцаков, М. Михајлов, *Медицинска флора Овчара, Каблара и Јелице*, САНУ, Београд, 1977.
13. М. Р. Сарић, *Лековите биљке Србије*, САНУ, Београд, 1989.
14. М. Горуновић, П. Лукић, *Фармакогнозија*, Фармацеутски факултет, Београд, 2001.
15. Р. Karrer, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, 1959.
16. М. Љ. Михаиловић, *Основи теоријске органске хемије и стереохемије*, Грађевинска књига, Београд, 1970.
17. В. Видаковић, *Хем. иреплед* 45 (2004) 110.



Ивица МИЛОВАНОВИЋ, Тексас А&М Универзитет, САД  
Снежана ЗАРИЋ, Хемијски факултет, Београд, Србија (e-mail: szaric@chem.bg.ac.rs)

## ОБЈАШЊЕЊЕ ЕЛЕКТРОНСКИХ КОНФИГУРАЦИЈА АТОМА И ЈОНА ПРЕЛАЗНИХ МЕТАЛА

Електронске конфигурације атома и јона прелазних метала су неочекиване и збуњујуће, те их није лако схватити. Ове електронске конфигурације се не могу објаснити на основу једноставног попуњавања орбитала електронима, идући од орбитала нижих енергетских нивоа и поднивоа, ка орбиталама виших нивоа и поднивоа, као што је то случај са свим осталим елементима периодног система. Веома је збуњујуће то што електронске конфигурације атома (табела 1) указују да су 3d орбитале више енергије, док, насупротив томе, електронске конфигурације јона (табела 2) указују да су 4s орбитале више енергије. Необично понашање атома и јона прелазних метала је објашњено у овом чланку. Ово понашање је последица тога што су енергије s и d орбитала блиске, а електронска конфигурација не зависи само од енергија s и d орбитала у атомима, већ и од одбијања између електрона.

Кад се говори о електронским конфигурацијама прелазних метала најчешће се као изузеци наводе примери електронских конфигурација атома хрома ( $[Ar]3d^5 4s^1$ ) и бакра ( $[Ar]3d^{10} 4s^1$ ), и нуде се објашњења да су полупопуњене и потпуно попуњене 3d орбитале изузетно стабилне. Међутим, електронске конфигура-

ције са једним електроном у s орбиталама ( $5s^1$ ), или без електрона у s орбиталама ( $5s^0$ ), се јављају код већег броја 4d елемената, ниобијум,  $[Kr]4d^4 5s^1$ ; молибден,  $[Kr]4d^5 5s^1$ ; рутенијум,  $[Kr]4d^7 5s^1$ ; родијум,  $[Kr]4d^8 5s^1$ ; паладијум,  $[Kr]4d^{10} 5s^0$ ; сребро,  $[Kr]4d^{10} 5s^1$ . За све ове атоме се не може употребити објашњење о великој стабилности полупопуњених и попуњених d орбитала.

Међутим, циљ овог чланка није да објасни електронске конфигурације наведених елемената, који се могу сматрати изузецима, већ да прикаже објашњења опште слике електронских конфигурација атома и јона прелазних елемената, која је веома неочекивана.

Електронске конфигурације s- и d-метала су приказне у табели 1. Ово су електронске конфигурације које су у складу са експерименталним спектроскопским подацима. Електронске конфигурације прелазних метала овде ће бити објашњене на примеру прве прелазне серије, односно 3d метала. Подаци у табели 1 указују да се прво попуњавају 4s орбитале, па после тога 3d орбитале. На основу ових електронских конфигурација може се закључити да 4s орбитале имају нижу енергију од 3d орбитала.

**Табела 1 Електронске конфигурације основних стања s и d елемената**

	Електронска конфигурација	М	Електронска конфигурација	М	Електронска конфигурација
Калијум	[Ar]3d <sup>0</sup> 4s <sup>1</sup>	Рубидијум	[Kr]4d <sup>0</sup> 5s <sup>1</sup>	Цезијум	[Xe]5d <sup>0</sup> 6s <sup>1</sup>
Калцијум	[Ar]3d <sup>0</sup> 4s <sup>2</sup>	Стронцијум	[Kr]4d <sup>0</sup> 5s <sup>2</sup>	Баријум	[Xe]5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>
Скандијум	[Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	Итријум	[Kr]4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	Лантан	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Титан	[Ar]3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	Цирконијум	[Kr]4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	Хафнијум	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>
Ванадијум	[Ar]3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	Ниобијум	[Kr]4d <sup>3</sup> 5s <sup>1</sup>	Тангал	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
Хром	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	Молибден	[Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	Волфрам	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
Манган	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	Технецијум	[Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	Ренијум	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
Гвожђе	[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	Рутенијум	[Kr]4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	Осмијум	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Кобалт	[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	Родијум	[Kr]4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	Иридијум	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
Никал	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	Паладијум	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>	Платина	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>
Бакар	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	Сребро	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	Злато	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
Цинк	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	Кадмијум	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	Жива	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>

**Табела 2 Електронске конфигурације двовалентних и тровалентних 3d метала**

	M <sup>2+</sup>	M <sup>3+</sup>		M <sup>2+</sup>	M <sup>3+</sup>
Скандијум		[Ar]3d <sup>0</sup> 4s <sup>0</sup>	Гвожђе	[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>0</sup>	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>0</sup>
Титан		[Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>0</sup>	Кобалт	[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>0</sup>	[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>0</sup>
Ванадијум	[Ar]3d <sup>3</sup> 4s <sup>0</sup>	[Ar]3d <sup>2</sup> 4s <sup>0</sup>	Никал	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>0</sup>	[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>0</sup>
Хром	[Ar]3d <sup>4</sup> 4s <sup>0</sup>	[Ar]3d <sup>3</sup> 4s <sup>0</sup>	Бакар	[Ar]3d <sup>9</sup> 4s <sup>0</sup>	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>0</sup>
Манган	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>0</sup>	[Ar]3d <sup>4</sup> 4s <sup>0</sup>	Цинк	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>0</sup>	

На основу електронских конфигурација атома, које указују да су 4s орбитале ниже енергије, електронске конфигурације јона прелазних метала су неочекиване. Електронске конфигурације M<sup>2+</sup>, и M<sup>3+</sup> јона 3d-метала које су у складу са експерименталним подацима дате су у табели 2. Све конфигурације су [Ar]3d<sup>n</sup> и указују да метал губи електроне из 4s орбитала, а не из 3d, као што би се очекивало, на основу закључка изведеног на основу конфигурација атома одговарајућих метала, односно да су 3d- орбитале више енергије. Дакле, електронске конфигурације јона, за разлику од електронских конфигурација атома указују да су 4s орбитале више енергије.

Ово необично понашање атома и јона прелазних метала је последица тога што су енергије 4s и 3d орбитала блиске, а електронска конфигурација не зависи само од редоследа енергија 4s и 3d орбитала у атомима, већ и од одбијања између електрона.

Интересантно је напоменути да одбијање између електрона утиче и на енергије орбитала, као што је касије у тексту показано.

Да би се објасниле електронске конфигурације атома и јона прелазних метала потребно је анализирати појам орбитала и факторе који утичу на електронску енергију атома. Појам орбитале у хемију је уведен преко решења Шредингерове једначине за атом водоника. Једноелектронске таласне функције које се добијају као решења ове једначине називамо атомским орбиталама. Овако добијене орбитале за атом водоника се користе за све елементе периодног система. Ово представља апроксимацију, али је апроксимација добра, јер је познато да се попуњавањем орбитала добијених за атом водоника може објаснити периодни систем елемената.

Код великог броја елемената електронима се попуњавају орбитале редом од нижих енергетских нивоа и поднивоа ка вишим. Необично понашање се јавља само код прелазних елемената. Дакле, први разлог за неочекиване електронске конфигурације је чињеница да је коришћење орбитала, које представљају решења Шредингерове једначине за атом водоника, апроксимација. Други разлог су фактори који утичу на електронску енергију атома. Код атома са једним електроном нема никакве забуне - енергија одговарајуће орбитале је уједно и укупна електронска енергија атома. Међутим, код атома са већим бројем електрона на укупну енергију утиче и међуелектронско одбијање, односно енергија зависи и од међусобних одбојних интеракција електрона.

Да би се добиле тачне електронске енергије било ког вишелектронског атома потребно је решити Шредингерову једначину за одговарајући атом. Када атом садржи више електрона, онда је Шредингерову једначину немогуће решити аналитички, јер се тада појављују чланови 1/r<sub>ij</sub> услед Кулоновог одбијања између електрона i и j на растојању r<sub>ij</sub>. С обзиром да није могуће одредити ове чланове, неопходно је увести апроксимацију. Апроксимација се своди на то да користимо орбитале добијене решавањем Шредингерове једначине за атом водоника и електроне смештамо у ове орбитале. Затим укупну вишелектронску таласну функцију представљамо као Слејтерову детерминанту, која представља антисиметризовани производ једноелектронских функција. Решавање Шредингерове једначине се своди на минимизовање енергија Слејтерове детерминанте [1, 2]. У овом поступку, који се назива Hartree-Fock метода, међуелектронско одбијање се третира та-

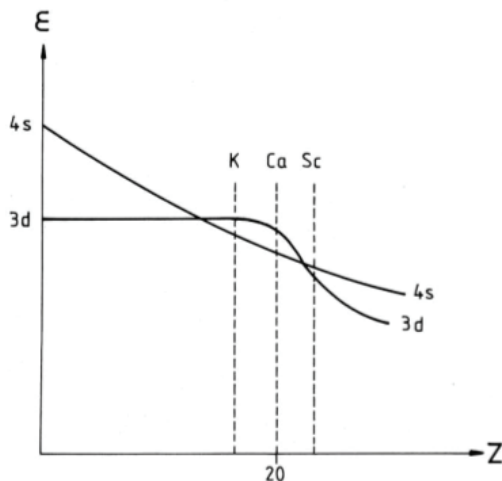


ко да један електрон осећа просечно одбијање електрона из свих осталих орбитала. Самим тим енергија једне орбитале зависи од попуњености осталих орбитала. Атомске орбитале вишеелектронских атома и њихове енергије се добијају тако што се минимизује енергија Слејтерове детерминанте, па се може десити да редослед попуњавања орбитала није исти као код атома водоника. Решавање Шредингерове једначине за вишеелектронске атоме не омогућава да се прво израчуна неки редослед енергија празних орбитала, у које би се онда накнадно смештали електрони. Напротив, увек се прво претпостави одговарајућа конфигурација, а затим се орбитале оптимизују на тај начин да енергија Слејтерове детерминанте буде минимална.

Узимајући у обзир шта су орбитале и чињеницу како се одређује енергија атома, можемо објаснити конфигурације атома и јона прелазних метала и изградњу периодног система елемената која из тога следи. Напоменимо још да ћемо разматрати само просечну конфигурацију, не узимајући у обзир појединачне термове (тј. уколико је у питању нпр. конфигурација  $3d^3$ , занемарићемо различите могуће распореде ова три електрона у пет  $d$  орбитала)

## ЕЛЕКТРОНСКА КОНФИГУРАЦИЈА НЕУТРАЛНИХ АТОМА ПРВЕ СЕРИЈЕ ПРЕЛАЗНИХ МЕТАЛА

Дијаграм који се често користи у квалитативним објашњењима конфигурација које садрже  $4s$  и  $3d$  поднивоа дат је на слици 1.



Слика 1. Релативне енергије  $4s$  и  $3d$  орбитала у зависности од редног броја атома. Енергија  $4s$  орбитала опада са растућим редним бројем и пада испод енергије  $3d$  орбитале која се све до редног броја 19 не мења значајно са порастом наелектрисања језгра.

Овај дијаграм је делимично потврђен Hartree-Fock прорачунима побуђених  $4s^1$  односно  $3d^1$  конфигурација одговарајућих атома<sup>а)</sup>. Енергија  $4s$  орбитала опада са растућим редним бројем и пада испод енергије  $3d$  орбитале која се све до редног броја 19 не мења значајно са порастом наелектрисања језгра.

Пошто је за редни број 19, тј. атом калијума, енергија  $4s$  орбитале испод енергије  $3d$  орбитале, јасно је зашто се после попуњеног  $3p$  поднивоа следећи електрон калијума смешта у  $4s$ , а не у  $3d$  орбиталу. Тиме се начиње нова љуска односно нова периода. Исти је случај са атомом калцијума ( $Z=20$ ) који има конфигурацију  $4s^2$ . Проблем настаје у случају атома скандијума ( $Z=21$ ).

Конфигурација атома скандијума је  $3d^1 4s^2$ . Објашњење које се најчешће среће је следеће: додатни електрон нужно мора да буде у  $3d$  орбитали (јер је енергија  $4p$  орбитале знатно виша). Али, истовремено енергија  $3d$  орбитале пада испод  $4s$  према дијаграму на слици 1. Поставља се питање због чега онда конфигурација скандијума није  $3d^3 4s^0$ ? Одговор на ово питање не можемо добити са слике 1, јер је она неадекватна за описивање конфигурација прелазних метала. Дијаграм на слици 1, као што смо већ рекли, може да се добије применом Hartree-Fock методе на побуђене  $4s^1$  односно  $3d^1$  конфигурације одговарајућих атома. Међутим, у случају конфигурације  $3d^1 4s^2$  атома Sc, један  $3d$  електрон се креће у просечном пољу унутрашњих електрона и два  $4s$  електрона. Енергија  $3d$  орбитале у овој конфигурацији ће бити различита него у конфигурацији  $3d^2 4s^1$  или  $3d^3 4s^0$ , јер, као што смо навели, енергија орбитале зависи од попуњености других орбитала. Такође ће и енергија  $4s$  орбитале бити различита за различите конфигурације, за  $3d^1 4s^2$  и  $3d^2 4s^1$  (за  $3d^3 4s^0$  нема смисла да говоримо о енергији  $4s$  орбитале јер је енергија орбитале дефинисана само ако се у њој налазе електрони). Стога, за разумевање конфигурације атома прелазних метала, морамо разматрати све ове случајеве, а не само конфигурације  $4s^1$  односно  $3d^1$  на основу којих је конструисана слика 1.

Енергију орбитале, и електрона у њој, одређују интеракције са језгром, унутрашњим електронима (испод  $3d$  и  $4s$  поднивоа) и електронима у  $3d$  и  $4s$  поднивоима.

За случај атома Sc (конфигурације  $3d^1 4s^2$ ), енергије  $3d$  и  $4s$  орбитала се могу изразити на следећи начин:

$$\varepsilon_{3d} = \omega_{3d} + 0 \cdot rep_{3d,3d} + 2 \cdot rep_{3d,4s}$$

$$\varepsilon_{4s} = \omega_{4s} + 1 \cdot rep_{4s,4s} + 1 \cdot rep_{3d,4s}$$

Једначина 1.

У општем случају, за  $3d^p 4s^q$  конфигурацију важи:

$$a) \varepsilon_{3d} = \omega_{3d} + (p-1) \cdot rep_{3d,3d} + q \cdot rep_{3d,4s}$$

а) Пошто атоми главних група елемената немају електроне у  $3d$  и у  $4s$  орбиталама, није их могуће директно поредити, тј. немогуће је укључити их у једну Слејтерову детерминанту (тако да заједнички минимизују њену енергију), већ је потребно посебно рачунати енергије Слејтерових детерминанти за случај када је електрон у  $4s$  односно у  $3d$  орбитали. Због овога неки аутори (видети нпр. [2]) доводе у питање овај резултат и сматрају сасвим могућим да је енергија  $4s$  орбитала заправо увек виша него енергија  $3d$ . Конфигурација калијума и калцијума би се у том случају објашњавала на исти начин као и конфигурација прелазних метала у овом раду.

$$b) \epsilon_{4s} = \omega_{4s} + (q-1) \cdot rep_{4s,4s} + p \cdot rep_{3d,4s}$$

Једначина 2.

где су  $\epsilon_{4s}$  и  $\epsilon_{3d}$  енергије одговарајућих орбитала,  $\omega_{4s}$  и  $\omega_{3d}$  су ефективне енергије валентних 4s односно 3d електрона који се крећу у просечном пољу унутрашњих електрона и језгра;  $rep_{3d,3d}$  је просечно одбијање два електрона у 3d поднивоу,  $rep_{3d,4s}$  је просечно одбијање када се један електрон налази у 3d поднивоу и један електрон у 4s поднивоу, а  $rep_{4s,4s}$  је одбијање два електрона у 4s поднивоу.

Hartree-Fock прорачуни за било коју конфигурацију, било ког прелазног метала показују да је  $\epsilon_{4s} > \epsilon_{3d}$ . Дакле 4s орбитале увек имају вишу енергију, те редослед орбитала не може објаснити електронске конфигурације и зато је неопходно узети у обзир и међуелектронско одбијање. Треба узети у обзир да је 4s орбитала много већа и дифузнија него 3d орбитале. Због тога се два електрона распоређена у пет 3d орбитала много јаче одбијају него два електрона у 4s орбитали. Из овога следи, а што је потврђено и Hartree-Fock прорачунима да је:

$$rep_{4s,4s} < rep_{4s,3d} < rep_{3d,3d}$$

Једначина 3.

Дакле, енергије орбитала зависе од међуелектронског одбијања које је различито у различитим електронским конфигурацијама. С обзиром да је међуелектронско одбијање веће ако су електрони у 3d орбиталама, следи да 3d орбитале, као и 4s орбитала имају вишу енергију када су електрони у 3d орбиталама. Из једначина 1. и 3. узимајући у обзир и да 4s орбитале имају вишу енергију, за атом Sc енергије 3d и 4s орбитала су различите за различите електронске конфигурације:

$$\begin{aligned} \epsilon_{3d}(3d^1 4s^2) &< \epsilon_{3d}(3d^2 4s^1) < \\ &< \epsilon_{3d}(3d^3 4s^0) < \epsilon_{4s}(3d^1 4s^2) < \\ &< \epsilon_{4s}(3d^2 4s^1) \end{aligned}$$

Једначина 4.

За већину атома прве серије прелазних метала из једначина 2. и 3. следи:

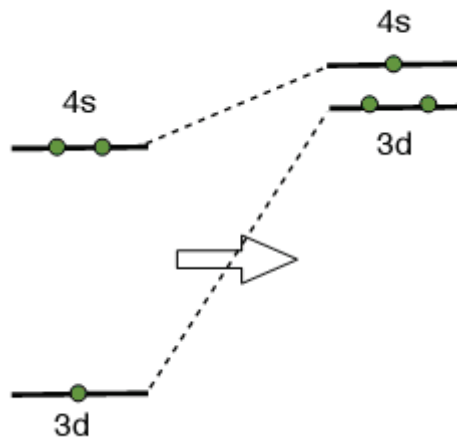
$$\begin{aligned} \epsilon_{3d}(4s^2 3d^n) &< \epsilon_{3d}(4s^1 3d^{n+1}) < \\ &< \epsilon_{3d}(4s^0 3d^{n+2}) < \epsilon_{4s}(4s^2 3d^n) < \\ &< \epsilon_{4s}(4s^1 3d^{n+1}) \end{aligned}$$

Једначина 5.

Енергије и 4s и 3d орбитала расту како се попуњава 3d подниво. Ако се има на уму да је разлика између 4s и 3d орбитала мала, повољније је да електрони буду у вишој 4s орбитали, са мањим међуелектронским одбијањем, него у нижој 3d орбитали са већим међуелектронским одбијањем. Због тога је конфигурација основног стања скандијума  $3d^1 4s^2$ , а не  $3d^2 4s^1$  или  $3d^3 4s^0$ . И уопште, сви прелазни метали четврте периоде

из истог разлога имају конфигурацију  $3d^n 4s^2$  осим атома Ni и Cu, чија је конфигурацију  $3d^{n+1} 4s^1$  из разлога које овде нећемо разматрати (за објашњење је потребно разматрати појединачне термове).

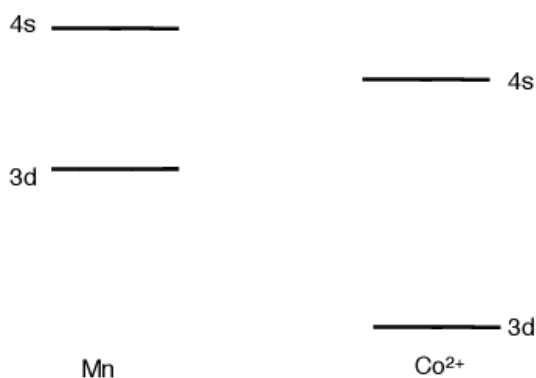
На слици 2. је приказано да је прелазак електрона из 4s у 3d орбиталу енергетски неповољан процес, јер се приликом овог процеса мењају и енергије орбитала, тако да целом систему порасте енергија.



Слика 2. Прелазак електрона из 4s у 3d орбиталу је енергетски неповољан процес јер енергије орбитала не остају исте током овог процеса, већ се мењају услед повећаног међуелектронског одбијања у 3d орбиталама, тако да целом систему порасте енергија.

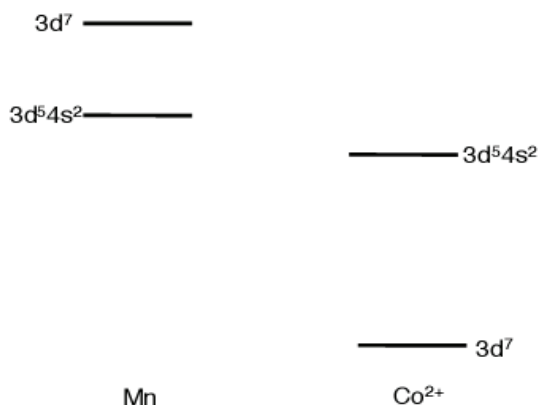
## ЕЛЕКТРОНСКА КОНФИГУРАЦИЈА ЈОНА ПРВЕ СЕРИЈЕ ПРЕЛАЗНИХ МЕТАЛА

Најчешће објашњење конфигурације јона прелазних метала које срећемо базира се такође на слици 1. Пошто је 4s орбитала више енергије, електрон ће јонизовати управо из ове орбитале. Ово је формално тачно и може се користити за објашњење јонизације атома прелазних метала и у складу је са Koopmans-овом теоремом, али из тога не можемо да изведемо закључак о самој електронској конфигурацији јона. Ако бисмо на основу чињенице о већој енергији 4s орбитале објашњавали конфигурацију јона, тада бисмо могли да очекујемо да и у неутралном атому електронска конфигурација буде  $3d^{n+1} 4s^1$  или  $3d^{n+2} 4s^0$ . Видели смо да ово није случај, и објаснили разлоге за то. Тачно је, међутим, да  $M^+$  јони прелазних метала имају конфигурацију  $3d^n 4s^1$ . Поставља се питање због чега је ова конфигурација стабилнија у случају јона, а не  $3d^{n-1} 4s^2$  као што бисмо могли да закључимо из нашег досадашњег разматрања о конфигурацијама атома? И за јоне, као и за неутралне атоме важи да је енергија 4s виша од енергије 3d орбитале ( $\epsilon_{4s} > \epsilon_{3d}$ ). Међутим, у случају јона много је веће ефективно наелектрисање језгра које осећају и 4s и 3d орбитале. Због тога енергије 4s и 3d орбитала постају ниже, а разлика у енергији између 4s и 3d орбитала постаје већа. Слика 3 квалитативно приказује енергије 4s и 3d орбитала на примеру изоелектронских атома Mn и јона  $Co^{2+}$ .



**Слика 3.** Квалитативно приказане енергије 4s и 3d орбитала на примеру изоелектронских атома Mn и јона  $\text{Co}^{2+}$ . У случају јона прелазног метала ( $\text{Co}^{2+}$ ) много је веће ефективно наелектрисање језгра које осећају и 4s и 3d орбитале у односу на ситуацију у неутралном атому (Mn). Енергије орбитала у јону бивају стабилизоване, а њихова разлика постаје већа

Енергетска разлика између 3d и 4s орбитала постаје довољно велика да надвлада веће међуелектронско одбијање у 3d-орбиталама. Упркос већем одбијању електрона у 3d поднивоу, електрони ће бити у 3d-орбиталама, јер би било потребно више енергије да они пређу у 4s орбитале које имају знатно вишу енергију од 3d-орбитала. Прорачуни показују да је ово случај за све  $\text{M}^+$  јоне прелазних метала четврте периоде, те с тога они имају конфигурацију  $3d^{n-1}4s^1$ . Релативне енергије конфигурација за атоме и јоне приказане су за пример изоелектронских атома Mn и  $\text{Co}^{2+}$  јона који могу имати  $3d^7$  или  $3d^54s^2$  конфигурације; Mn атом ће имати нижу енергију са конфигурацијом  $3d^54s^2$  док ће јон  $\text{Co}^{2+}$  имати нижу енергију са електронском конфигурацијом  $3d^7$  (слика 4).



**Слика 4.** Релативне енергије конфигурација  $3d^7$  и  $3d^54s^2$  изоелектронских атома Mn и  $\text{Co}^{2+}$  јона. Mn атом ће имати нижу енергију са конфигурацијом  $3d^54s^2$  док ће јон  $\text{Co}^{2+}$  имати нижу енергију са електронском конфигурацијом  $3d^7$

## ЗАКЉУЧАК

Експериментално одређене конфигурације атома и јона прелазних метала није лако разумети. Електронске конфигурације атома 4s (на пример: Ca  $4s^2$ ) и 3d метала (на пример: Sc  $3d^14s^2$ ) указују да се 4s орбитале пр-

во попуњавају, те да су ниже енергије од 3d орбитала. Насупрот томе, електронске конфигурације јона прелазних метала (на пример: Sc  $3d^14s^0$ ) указују да се електрони отпуштају из 4s орбитала, што би значило да су 4s орбитале више енергије од 3d орбитала. Ове супротстављене чињенице се могу објаснити на основу квантно механичких прорачуна. Прорачуни указују да 4s орбитале увек више енергије, али и да су разлике у енергији између 4s и 3d орбитала веома мале. Због тога на електронске конфигурације не утичу само енергије орбитала, већ и одбојне интеракције између електрона, међуелектронско одбијање. Међуелектронско одбијање је веће у 3d орбиталама, јер су 3d орбитале мање од 4s орбитала. Ако се узме у обзир да је разлика у енергији између 3d и 4s орбитала мала, а да је одбијање између електрона веће у 3d орбиталама, атом има нижу енергију ако су електрони у 4s орбиталама. Електронске конфигурације јона се могу објаснити на следећи начин. У јонима је веће ефективно наелектрисање језгра, због чега су енергије 3d и 4s орбитала ниже. За објашњење електронских конфигурација јона је битно да је услед већег ефективног наелектрисања у јонима разлика у енергији између 3d и 4s орбитала већа него у атомима, па је јонима енергија 3d орбитала значајно нижа од енергије 4s орбитала. Стабилизација услед мањег међуелектронског одбијања у 4s орбиталама није довољна да надокнади велику разлику у енергији између 3d и 4s орбитала, па су код јона електрони у 3d орбиталама.

## Abstract

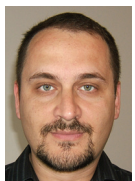
### EXPLANATION OF ELECTRONIC CONFIGURATIONS OF TRANSITION METAL ATOMS AND IONS

Ivica MILOVANOVIĆ, Texas A&M University, USA  
Snežana ZARIĆ, Faculty of Chemistry, Belgrade

Electronic configurations of transition metal atoms and ions are unexpected and confusing. These electronic configurations can not be explained on the basis of electrons filling orbitals, starting from the energy lowest orbitals and going to energy higher orbitals, as is the case of all other elements in the periodic table. Unusual behavior of transition metal atoms and ions is discussed in this article. The behavior is a result of similar energy of s and d orbitals in transition metal atoms, causing that electronic configuration does not depend only on the energy of s and d orbitals, but also on electron-electron repulsion.

## ЛИТЕРАТУРА

- Atkins P.; Friedman R. *Molecular Quantum Mechanics*, 4<sup>th</sup> ed.; Oxford University Press: Oxford, 2005.
- Pilar F.L. *Elementary Quantum Chemistry*; Dover Publications Inc.: New York, 2001.
- Cotton, F.A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed.; Wiley-Interscience, 1999.
- Vanquickenborne, L.G.; Pierloot K.; Devoghel D. *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, 469
- Scerri, E.R. *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 602
- Claydon, C. R.; Carlson, K. D. *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 1331
- Carton, T.S. *J. Chem. Educ.* **1979**, 56, 767
- Vanquickenborne, L.G.; Pierloot K.; Devoghel D. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1805
- Pilar F.L. *J. Chem. Educ.* **1978**, 55, 3
- Pilar F.L. *J. Chem. Educ.* **1979**, 56, 767
- Brink C.P. *J. Chem. Educ.* **1991**, 88, 376.



Драган МАНАСИЈЕВИЋ, Универзитет у Београду, Технички факултет, Бор, Србија  
(e-mail: dmanasijevic@tf.bor.ac.rs)

## ПРОРАЧУН ФАЗНИХ ДИЈАГРАМА ВИШЕКОМПОНЕНТНИХ МЕТАЛНИХ СИСТЕМА CALPHAD МЕТОДОМ

### ИЗВОД

Фазни дијаграми садрже информације од кључног значаја за развој нових, функционалних материјала. Одређивање фазног дијаграма вишекомпонентног система само експерименталним путем представља дугоotraјан и скуп истраживачки процес. У овом раду је дајан преглед CALPHAD (calculation of phase diagrams) метода који омогућава прорачун фазног дијаграма на основу познатих термодинамичких својстава испитиваног система. Дајан је крајњи историјски преглед развоја прорачуна фазних дијаграма и изложени су основи главних термодинамичких модела који се користе у CALPHAD методи. Као примери примене CALPHAD метода у раду су приказани резултати прорачуна фазних дијаграма Bi – Sb – Sn i Bi – Cu – Ni широким системима.

### УВОД

Различите особине материјала зависе од његовог фазног дијаграма. Фазни дијаграми представљају основ за производњу нових материјала са унапређеним својствима. С друге стране, познавање фазног дијаграма материјала је од изузетног значаја у његовој преради. Избор, вођење и контрола топлотног режима зависе од облика фазног дијаграма. Такође, структура материјала дефинисана фазним дијаграмом, одређује његова својства а самим тиме и могућност његове примене.

Прва микроскопска истраживања структуре металних материјала (гвожђа и челика) извео је у другој половини 19. века Сорби (Henry Clifton Sorby). Нешто каснија епохална открића и иновације као што су правило фаза или термијска анализа су омогућила даљи напредак у експерименталном одређивању фазних дијаграма. Прву компилацију<sup>1</sup> експериментално одређених фазних дијаграма двојних легура 1936. године публиковао је Хансен (Max Hansen). У његовој књизи су публиковани подаци о око хиљаду фазних дијаграма двојних система који су били од великог значаја за металурге тог времена. Том књигом били су обухваћени готово сви најважнији фазни дијаграми двојних легура. Међутим, како је напредак у техници и технологији захтевао развој нових, вишекомпонентних материјала тако је расла и потреба за познавањем фазних дијаграма вишекомпонентних легура.

Даљи правци у истраживању фазних дијаграма вишекомпонентних легура су постепено излазили из оквира класичних металографских испитивања. Најважнији разлози су били то што је експериментално одређивање фазног дијаграма вишекомпонентне легу-

ре дугоotraјан и скуп процес. Са друге стране, постоји велики број вишекомпонентних система које треба испитати.

Корелација између термодинамике и фазне равнотеже је установљена пре више од једног века захваљујући резултатима фундаменталног рада Гибса<sup>2</sup> (Josiah Willard Gibbs). Пре развоја CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) метода примена термодинамике у одређивању фазних дијаграма је имала само академско значење. Ван Лир (Johannes van Laar) (1908) је применио концепт Гибсових енергија за одређивање хипотетичких фазних дијаграма<sup>3</sup>. Међутим, он није имао потребне нумеричке податке како би могао да прорачуна фазне дијаграме система од практичног значаја. Практично, ситуација је остала непромењена наредних 50 година. Повећано интересовање за специјалне материјале као што су челици, легуре на бази никла, титанијума и уранијума у послератном периоду условљавају повећано интересовање научника целог света за стварање једног општег термодинамичког приступа прорачуну фазних дијаграма практичних система. 1957. године Мејринг (J.L. Meijering) објављује резултате термодинамичког прорачуна фазног дијаграма тројног Cr – Cu – Ni система<sup>4</sup>. У исто време Кауфман (Larry Kaufman) примењује термодинамички прорачун у анализи Fe-Ni фазног дијаграма<sup>5</sup>. Почетком седамдесетих година прошлог века интензивна сарадња истраживача из Сједињених Држава на челу са Кауфманом и Европе предвођених Хилертом (Mats Hillert) поставља темељ CALPHAD метода<sup>6</sup>.

У последњих неколико деценија CALPHAD метод је развијен до нивоа где се прорачуни фазних дијаграма сложених, вишекомпонентних система врше рутински. У многим случајевима прорачунати фазни дијаграми достижу тачност која приближно одговара оној на бази експеримената. Усавршени су програми који знатно олакшавају комерцијалну примену саме методе. Доступне су термодинамичке базе за различите групе легура: челике, супер легуре, легуре на бази алуминијума, титанијума, магнезијума и др. У водећим међународним часописима објављује се велики број радова базираних на CALPHAD методи. CALPHAD данас, поред метода, означава и групу научника која се бави прорачунима фазних дијаграма. Издавач Elsevier издаје научни часопис под називом CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry а сваке године се одржава међународна конференција CALPHAD друштва. Даљи напредак у области прорачуна фазних дијаграма се остварује у правцу замене семи-

емпиријског моделовања фундаменталнијим приступом, базираном на ab initio прорачунима.

## ТЕОРИЈСКИ ОСНОВИ CALPHAD МЕТОДА

Развој CALPHAD метода<sup>7-9</sup> је омогућио прорачун фазних дијаграма инжењерских вишеккомпонентних система. CALPHAD метод је базиран на основним термодинамичким принципима. Експериментални подаци о фазној равнотежи и термодинамици испитиваног система се користе за оптимизацију параметара у термодинамичким моделима фаза присутних у систему. На овај начин се за све фазе у посматраном систему дефинишу зависности Гибсових енергија у функцији температуре, притиска и састава. Прорачун фазног дијаграма се затим врши применом неког од програма који раде на принципу минимизације укупне Гибсове енергије система.

За прорачун фазног дијаграма вишеккомпонентног система потребно је извршити минимизацију укупне Гибсове енергије система,  $G$ , на основу познатих Гибсових енергија индивидуалних фаза присутних у систему:

$$G = \sum_{i=1}^p n_i G^i = \min \quad (1)$$

где је  $n_i$  број молова а  $G^i$  моларна Гибсова енергија фазе  $i$ .

Термодинамички прорачун фазног дијаграма захтева познавање термодинамичких функција свих фаза присутних у систему. CALPHAD метод користи различите моделе како би се описале зависности Гибсових енергија различитих фаза у функцији температуре, притиска и састава.

Општа једначина Гибсове енергије фазе  $\phi$  укључује три члана:

$$G^\phi = G^0 + G^{ideal} + G^{xs} \quad (2)$$

Први члан  $G^0$  представља Гибсову енергију механичке мешавине компонената фазе (допринос чистих компонената),  $G^{ideal}$  је Гибсова енергија мешања идеалног раствора,  $G^{xs}$  представља ексцесну Гибсову енергију.

Термодинамички модели фаза који су данас у најширој употреби су: модел за стехиометријске фазе, модел за супституијске неуређене растворе (substitutional random solution model) који се користи за течну фазу и неуређене чврсте растворе и модел подрешетки (sublattice model) за нестехиометријске интерметалне фазе и интерстицијске фазе.

Гибсова енергија двокомпонентне стехиометријске фазе је дата као:

$$G^\phi = x_A^0 G_A^0 + x_B^0 G_B^0 + \Delta G^f \quad (3)$$

где су  $x_A^0$  и  $x_B^0$  молски удели елемента А и В дефинисани стехиометријом једињења,  $G_A^0$  и  $G_B^0$  Гибсове енергије чистих елемената А и В у њиховим референтним стањима и  $G^f$  Гибсова енергија формирања једињења. Прва два члана у једначини од-

говарају првом члану  $G^0$  у општој једначини (2) док  $\Delta G^f$  одговара члану  $G^{xs}$  у једначини (2).  $G^{ideal}$  члан из једначине (2) је у овом случају једнак нули зато што код стехиометријске фазе није присутно неуређено мешање компонената.

Двокомпонентни раствори као што су течна фаза и неуређени чврсти супституијски раствори се термодинамички описују следећом једначином: (4)

$$G^\phi = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B \sum_{i=0}^n L_i (x_A - x_B)^i$$

где су  $x_A^0$  и  $x_B^0$  молски удели елемента А и В,  $G_A^0$  и  $G_B^0$  Гибсове енергије чистих елемената А и В за посматрану фазу  $\phi$ . Прва два члана одговарају члану  $G^0$  у једначини (2), трећи члан одговара  $G^{ideal}$  члану у једначини (2) док четврти члан одговара  $G^{xs}$  члану у једначини (2). Сума чланова  $L_i (x_A - x_B)^i$  представља Redlich-Kister полином док  $L_i$  коефицијенти представљају Redlich-Kister коефицијенте који се одређују термодинамичком оптимизацијом на основу доступних експерименталних података о термодинамици и фазној равнотежи испитиваног система.

Најсложенији и најопштији модел је модел подрешетки (sublattice model) који се често користи за термодинамички опис интерметалних фаза. На пример, кристална структура CsCl (B2) фазе се састоји од две подрешетке од којих је једна првенствено заузета атомима Cs а друга Cl атомима. За случај двокомпонентне фазе са две подрешетке  $(A,B)_p(A,B)_q$  поједини чланови из једначине (2) могу се изразити као:

$$\begin{aligned} G^0 &= y_A^I y_B^II G_{A:A}^0 + y_A^I y_B^II G_{A:B}^0 + y_B^I y_A^II G_{B:A}^0 + y_B^I y_A^II G_{B:B}^0 \\ G^{ideal} &= pRT [y_A^I \ln(y_A^I) + y_B^I \ln(y_B^I)] + qRT [y_A^II \ln(y_A^II) + y_B^II \ln(y_B^II)] \\ G^{xs} &= y_A^I y_B^I \left[ y_A^II \sum_{k=0}^L L_{A,B:A}^k (y_A^I - y_B^I)^k + y_B^II \sum_{k=0}^L L_{A,B:B}^k (y_A^I - y_B^I)^k \right] + \\ &+ y_A^II y_B^II \left[ y_A^I \sum_{k=0}^L L_{A:A,B}^k (y_A^II - y_B^II)^k + y_B^I \sum_{k=0}^L L_{B:A,B}^k (y_A^II - y_B^II)^k \right] \end{aligned} \quad (5)$$

где су:  $y^I$  и  $y^II$  молски удели компонената А и В на првој и другој подрешетки,  $G_{A:A}^0$ ,  $G_{A:B}^0$ ,  $G_{B:A}^0$ ,  $G_{B:B}^0$  Гибсове енергије  $ArAq$ ,  $ArBq$ ,  $BrAq$  и  $BrBq$  једињења, респективно.

$L_{A,B:A}^k$  и  $L_{A,B:B}^k$   $k$ -ти интеракциони параметар између компонената А и В на првој подрешетки  $L_{A:A,B}^k$  и  $L_{B:A,B}^k$   $k$ -ти интеракциони параметари између компонената А и В на другој подрешетки.

Уобичајна стратегија која се користи у прорачуну фазног дијаграма вишеккомпонентног система се базира на томе да се најпре уради термодинамичка оптимизација саставних двојних система. Затим се, као први корак у термодинамичкој оптимизацији тројног система, само на основу познатих термодинамичких параметара за саставне двојне системе врши термодинамичко предвиђање (екстраполација) фазног дијаграма тројног система. Тачност на овај начин прорачунатог (предвиђеног) фазног дијаграма тројног система пре свега зависи од физичко-хемијских карактеристика самог система. Предвиђени фазни дијаграм нема могућност да идентификује нову фазу, која није присутна у саставним двојним системима као и растворљивост трећег елемената у присутним двојним фазама. Зато се

предвиђени фазни дијаграм тројног система најчешће користи као полазна тачка у дизајнирању одређеног броја "кључних" експеримената. Затим се на основу добијених експерименталних резултата врши се провера тачности екстраполисаног фазног дијаграма. Уколико је потребно, одређују се додатни, тројни термодинамички параметри којима се побољшава слагање између прорачунатог фазног дијаграма тројног система и експерименталних резултата. Пракса је показала да су овакве корекције тј. одређивање параметара вишег реда, углавном потребне за тројне системе. Предвиђање фазних дијаграма четворокомпонентних и вишекомпонентних система на основу оптимизованих термодинамичких параметара саставних двојних и тројних система у највећем броју случајева даје задовољавајуће резултате. Ово следи из чињенице да су, у металним системима, најизраженије двојне и тројне интеракције атома па самим тим и њихов допринос Гибсовој енергији фаза.

#### **ПРИМЕРИ ПРИМЕНЕ CALPHAD МЕТОДА: ПРОРАЧУНИ ФАЗНИХ ДИЈАГРАМА BI – SB – SN И BI – CU – NI ТРОЈНИХ СИСТЕМА КАО ПОТЕНЦИЈАЛНИХ БЕЗОЛОВНИХ ЛЕМНИХ МАТЕРИЈАЛА.**

Еутектичке калајно-оловне (Sn – Pb) легуре дуго су представљале једини избор лемова за примену у електроници због низа добрих особина: ниске тачке топљења, одличне квалитивности, механичких особина и др. Међутим, обзиром на високу токсичност олова као и због развоја нових технологија лемљења, електронска индустрија је почела да се окреће развоју безоловних "еколошких" лемова. Један од првих корака у испитивању могућности примене неког материјала као материјала за лемљење је одређивање његовог фазног дијаграма. У оквиру европског COST 531 "Lead Free Solder Materials" пројекта<sup>10</sup> (2002-2007) вршена су систематска истраживања неких вишекомпонентних легура која представљају потенцијалне безоловне лемне материјале. Један од главних резултата акције је стварање термодинамичке базе података<sup>11</sup> која обухвата 11 елемената: Ag, Au, Bi, Cu, In, Ni, Pb, Pd, Sb, Sn и Zn. Ova termodinamička baza sadrži optimizovane termodinamičke parametre za 53 od 55 mogućih dvojnih sistema kao i optimizovane termodinamičke parametre za 20 trojnih sistema. Она омогућава прорачун фазних дијаграма свих оптимизованих двојних и тројних система али, такође, даје могућност термодинамичког предвиђања фазних дијаграма свих осталих вишекомпонентних система елемената садржаних у бази. Група истраживача са Техничког факултета у Бору је активно учествовала у стварању ове термодинамичке базе и дала свој допринос кроз експериментално истраживање и термодинамичку оптимизацију неколико тројних система<sup>12-16</sup>.

#### **Bi – Sb – Sn СИСТЕМ**

Калај представља основни елемент за израду безоловних лемова због низа изузетних карактеристика: температуре топљења, цене, нетоксичности, одличне

електричне проводљивости и др. Међутим, како је чист калај инфериоран у односу на калајно-оловне легуре у погледу механичких особина и температуре топљења потребно је извршити његово легирање. Потенцијално корисни легирајући елементи су Bi, In, Zn, Ag и др. Bi је добар легирни елемент у погледу чврстоће али се његова отпорност на замор материјала мора побољшати додатним легирањем. Због тога су тројни системи на бази Sn – Bi – X интересантни као потенцијални лемни материјали.

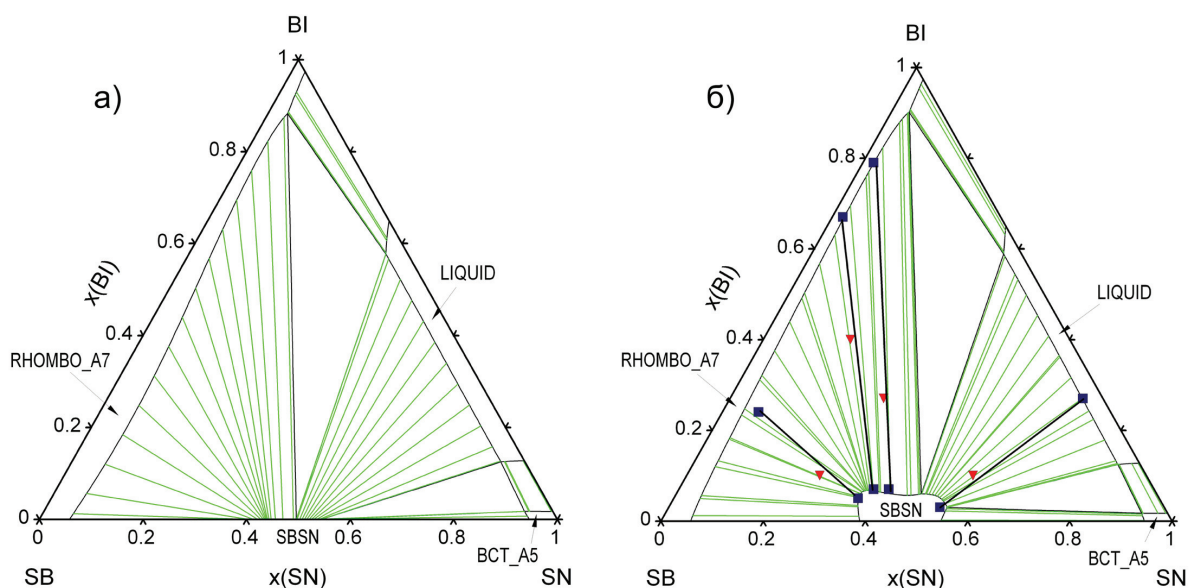
Манасијевић и сарадници<sup>12</sup> су на основу сопствених експерименталних резултата као и постојећих публикованих експерименталних резултата извршили термодинамичку оптимизацију Bi – Sb – Sn система. У експерименталном делу рада је извршена синтеза узорака изабраних хемијских састава и њихово дуготрајно жарење на 200 и 300 °C како би се достигло равнотежно стање, затим каљење како би се задржала високотемпературна структура узорака за металографска испитивања. Применом SEM-EDX анализе одређени су укупни састави узорака као и састави равнотежних фаза. Применом DTA одређене су ликвидус температуре испитиваних узорака. Добијени експериментални подаци су искоришћени за одређивање додатних, тројних параметара како би се побољшало слагање између прорачунатог фазног дијаграма Bi-Sb-Sn система и експерименталних података.

У овом тројном систему се јавља пет фаза: течна фаза (Liquid), чврсти раствор на бази бизмута и антимонона (Rhomb\_A7), чврсти раствор на бази калаја (BCT\_A5), интерметална β фаза (SbSn) и интерметално једињење Sb<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>. На слици 1 приказан је фазни дијаграм Bi – Sb – Sn система на 200 °C, прорачунат само на основу термодинамичких параметара за двојне граничне системе и са додатним, тројним параметрима из рада<sup>12</sup>. Може се видети да, за разлику од предвиђеног фазног дијаграма, оптимизовани фазни дијаграм узима у обзир експериментално утврђену растворљивост Bi у SbSn (β) фази (шире подручје стабилности SbSn фазе). На слици 2 приказана је прорачуната ликвидус пројекција Bi – Sb – Sn система са које се могу видети подручја примарне кристализације појединих фаза у систему, температуре ликвидус изотерми као и састави течне фазе који одговарају инваријантним реакцијама U<sub>1</sub> и U<sub>2</sub>.

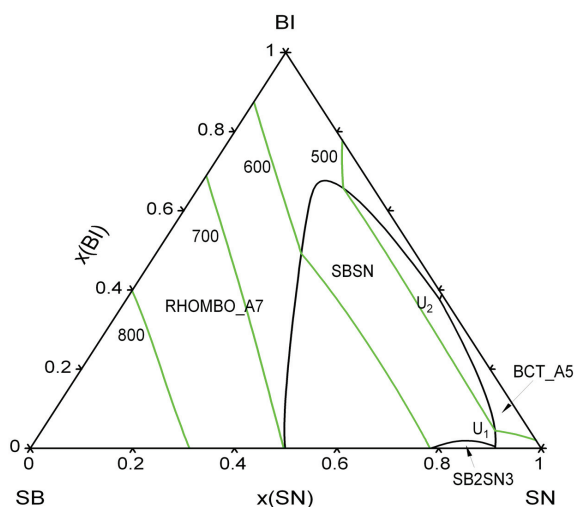
Слика 3. представља прорачунати вертикални пресек Bi – Sb – Sn тројног система са константним атомским процентом калаја 80 ат% где је видљиво да легуре са малим процентом антимонона имају температуре топљења које су приближно једнаке оним код Pb – Sn легура и у погледу топивости представљају погодног кандидата за безоловне лемове.

#### **Bi – Cu – Ni СИСТЕМ**

Легуре на бази бизмута са додатком Ag, Cu и Ni представљају потенцијалне безоловне лемне материјале са вишом температуром топљења у односу на стандардне лемове на бази калаја. Термодинамичку оптимизацију тројног Bi – Cu – Ni система је извршио



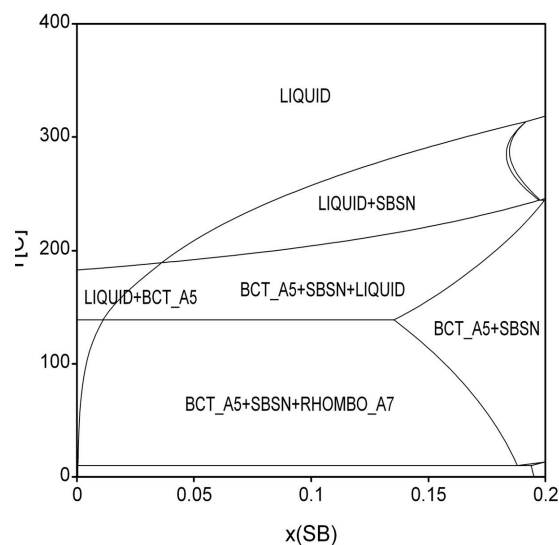
**Слика 1.** Фазни дијаграм Bi – Sb – Sn система на 200 °C прорачунат на основу: а) познатих двојних параметара (термодинамичко предвиђање); б) додатних тројних параметара (термодинамичка оптимизација). Троуглови означавају експериментално одређене укупне саставе испитиваних узорака а квадрати означавају експериментално одређене саставе равнотежних фаза.



**Слика 2.** Прорачуната ликвидус пројекција Bi – Sb – Sn система.

Температуре ликвидус изотерми дате у Келвинима.

Марковић са сарадницима<sup>16</sup>. У овом тројном систему се јављају пет фаза: течна фаза (Liquid), чврсти раствор на бази бизмута (Rhomb\_A7), чврсти раствор на бази бакра и никла (FCC\_A1) и два интерметална једињења:  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  и  $\text{BiNi}$ . На бази постојећих експерименталних података о фазној равнотежи испитиваног система као и експерименталних резултата самих аутора извршена је термодинамичка оптимизација Bi – Cu – Ni система. Одређени су тројни параметри за течну и  $\text{BiNi}$  фазу чиме је побољшано слагање прорачунатог фазног дијаграма са експерименталним резултатима. На слици 4. приказан је оптимизовани фазни дијаграм Bi – Cu – Ni система на 500 °C заједно са експерименталним резул-

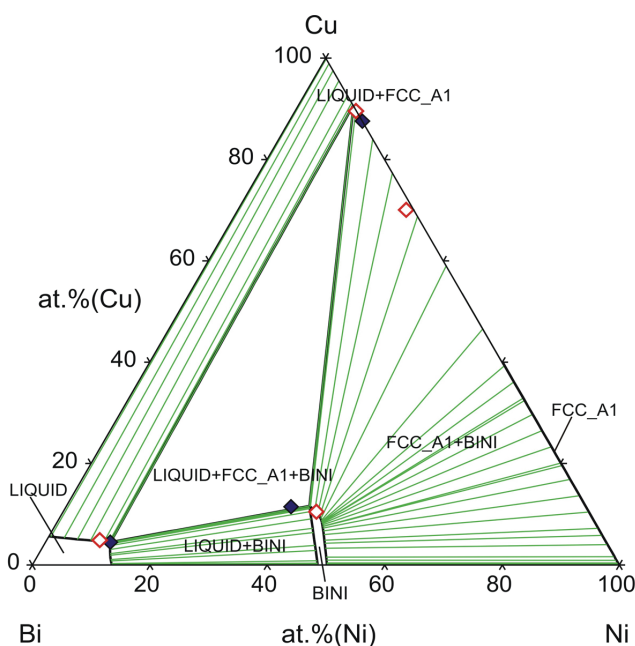


**Слика 3.** Прорачунати вертикални пресек Bi – Sb – Sn тројног система са 80 ат% калаја.

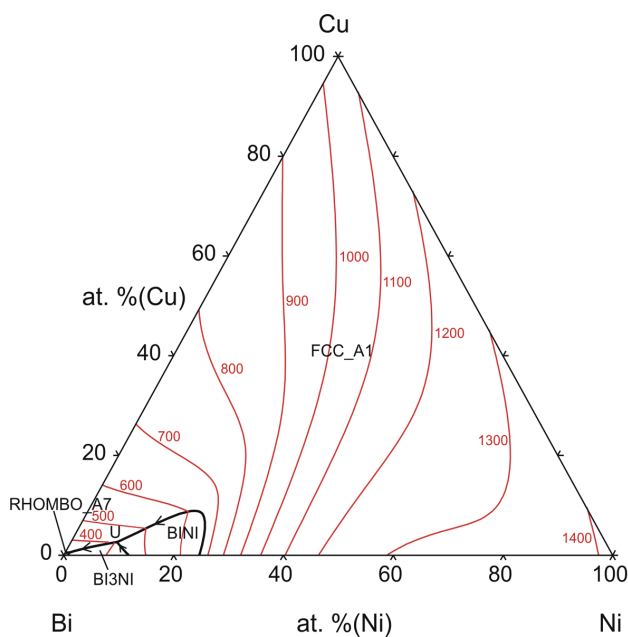
татама<sup>17</sup>. На слици 5. приказана је прорачуната ликвидус пројекција Bi – Cu – Ni система која омогућује преглед ликвидус температура у зависности од састава легуре. Температура тројне еутектичке реакције износи 268.7 °C.

## ЗАКЉУЧАК

У последњих четрдесет година направљен је велики напредак у области прорачуна фазних дијаграма. Овај напредак биће настављен даљим унапређењем термодинамичких модела и информатичких технологија. Термодинамички модели који се користе у CALPHAD методи се константно усвршавају што омогућује



**Слика 4.** Прорачунати фазни дијаграм Bi – Cu – Ni система заједно са резултатима SEM-EDX анализе. Празни симболи репрезентују експериментално одређене хемијске саставе фаза у двофазној равнотежи док пуни симболи репрезентују експериментално одређене хемијске саставе фаза у трофазној равнотежи.



**Слика 5.** Прорачуната ликвидус пројекција Bi – Cu – Ni система. Температуре ликвидус изотерми су дате у Келвинама.

успешно термодинамичко моделовање сложених вишекомпонентних система. Велики број двојних и тројних система је термодинамички оптимизован што је омогућило стварање термодинамичких база података за прорачуне фазних дијаграма сложених, комерцијалних материјала. Кориснички интерфејси програма који

раде на принципу CALPHAD метода постају све једноставнији, што олакшава њихово комерцијално коришћење. Иако је прорачун фазног дијаграма сигурно економичнији и временски краћи процес од експерименталног одређивања фазног дијаграма, прорачун мора започети са поузданим, експериментално одређеним, полазним подацима. Следи да развој CALPHAD метода, никако не умањује важност и значај експерименталног истраживања фазних дијаграма већ само знатно редукује неопходан експериментални рад.

#### Захвалница

Посебну захвалност за резултате постигнуте у досадашњем истраживачком раду дугујем проф. др Драгани Живковић (Универзитет у Београду, Технички факултет, Бор, Србија) и проф. Др Јану Врешталу (Jan Vrestal, Department of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno, Czech Republic).

#### Abstract

CALCULATION OF PHASE DIAGRAMS OF MULTI-COMPONENT METAL SYSTEMS USING CALPHAD METHOD

**Dragan MANASIJEVIĆ**, *University of Belgrade, Technical Faculty, Bor, Serbia.*

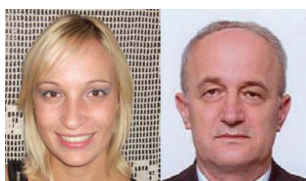
Knowledge of phase diagrams is critical for development of new, functional materials. On the other hand, phase diagrams of multicomponent systems are difficult to obtain by experiments alone. The present paper gives an overview of the CALPHAD (calculation of phase diagrams) method which enables calculation of phase diagram of the investigated system based on its thermodynamic properties. A brief history of phase diagram calculations is given and thermodynamic models most commonly used in the CALPHAD method are described. The application of CALPHAD method in the phase diagrams calculation of Bi – Sb – Sn and Bi – Cu – Ni ternary systems is presented.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Hansen, *Der Aufbau der Zweistoff-Legierungen*, Springer, Berlin, **1936**.
2. J. W. Gibbs, *Transactions of the Connecticut Academy of Sciences*, Part I (1876); Part II (1878); *Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, Ox Bow Press, Woodbridge, CT, **1994**.
3. J. J. van Laar, *Z. phys. Chem.*, **1908**, 63 216-253; **1908**, 64, 257-297.
4. J. L. Meijering and H.K. Hardy, *Acta Metall.*, **1956**, 4, 249-256.
5. L. Kaufman and M. Cohen, *J. Metals*, **1956**, 8, 1393-1401. (Trans. AIME, 206)
6. L. Kaufman and H. Bernstein, *Computer Calculation of Phase Diagrams*, Academic Press, NY, **1970**.
7. <http://www.calphad.org/>
8. N. Saunders, A.P. Miodownik, *CALPHAD (A Comprehensive Guide)*, Elsevier, London, **1998**.
9. H. L. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman, *Computational Thermodynamics: The Calphad method*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, **2007**.
10. <http://www.univie.ac.at/cost531/>
11. A. Dinsdale, A. Watson, A. Kroupa, J. Vrestal, A. Zemanova, J. Vizdal, *COST Action 531\_Atlas of Lead free soldering*, COST office, Brussels, 2008.



12. D. Manasijević, J. Vrešćal, D. Minić, A. Kroupa, D. Živković, Ž. Živković, Phase equilibria and thermodynamics of the Bi-Sb-Sn ternary system, *J. Alloys Compd.*, **2007**, 438, 150-157.
13. D. Manasijević, D. Minić, D. Živković, D. Rajnović, Experimental study and thermodynamic calculation of Bi-Cu-Sb system phase equilibria, *Intermetallics*, **2008**, 16, 107-112.
14. D. Manasijević, J. Vrešćal, D. Minić, A. Kroupa, D. Živković, Ž. Živković, Experimental investigation and thermodynamic description of the In-Sb-Sn ternary system, *J. Alloys Compd.*, **2008**, 450, 193-199.
15. D. Manasijević, D. Minić, D. Živković, J. Vrestal, A. Aljilji, N. Talijan, J. Stajić-Trošić, S. Marjanović, R. Todorović, Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Cu-In-Sb phase diagram, *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, **2009**, 33, 221-226.
16. B. Marković, D. Živković, J. Vrestal, D. Manasijević, D. Minić, N. Talijan, J. Stajić-Trošić, R. Todorović, Experimental study and thermodynamic remodeling of the Bi-Cu-Ni system, *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, **2010**, 34, 294-300.
17. F. Gao, X. Liu, Y. Takaku, I. Ohnuma, K. Ishida, *J. Mater. R*



Биљана Ђ. ГЛИШИЋ и Милош И. ЂУРАН, Институт за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу, 34000 Крагујевац (e-mail: [djuran@kg.ac.rs](mailto:djuran@kg.ac.rs))

## ПРИМЕНА ЗЛАТА И ЊЕГОВИХ ЈЕДИЊЕЊА У МЕДИЦИНИ КОМПЛЕКСИ ЗЛАТА КАО АНТИРЕУМАТСКИ И АНТИТУМОРСКИ АГЕНСИ

### АПСТРАКТ

У овом раду описана је примена злата и његових комплекса у медицини. Средином XX века комплекси злата(I) су се почели примењивати у медицини за лечење реуматској артеријитиса. У новије време посебна пажња посвећена је изучавању комплекса злата(III) као конвенционалних антиинфламаторских агенаса. Међутим, примена ових комплекса у медицини је ограничена њиховим токсичним деловањем (нефротоксичност, болест крви и сл.). Механизам антиреуматској и антиинфламаторској деловања, као и механизам токсичног деловања комплекса злата још увек није у потпуности разјашњен и представља предмет интензивних изучавања. Истраживање реакција комплекса злата са биомолекулума, као што су пептиди и протеини, је од великог значаја за дефинисање механизма деловања ових комплекса и њихову примену у медицини.

### ПРВЕ ПРИМЕНЕ ЗЛАТА И ЊЕГОВИХ ЈЕДИЊЕЊА

Веза између човека и злата је одувек била занимљива. Најстарије цивилизације су чувале злато као благо и у њему виделе симбол светла и лепоте. Хемијски симбол за злато, Au, изведен је од латинске речи *aurum* (осветљавање).

У древној Египту је боја злата, налик сунчевом сјају, била симбол бога Сунца Хоруса. Древни Египћани су највероватније први развили систематичан процес вађења руде злата. Правили су украсе, накит и свакодневне предмете од овог метала, али су и уграђивали злато у пирамиде, како би мртвима обезбедили богатство у загробном животу. Један од најлепших примера је Тутанкамонова (Tutankhamun) маска од чистог злата, која је покривала главу и рамена мумије, а налазила

се у ковчегу обложеним златом дебљине 2 mm и тешким преко 90 kg. Тутанкамоново благо је доказ да су технике вађења руде злата, њеног пречишћавања и ковања, биле на високом нивоу још пре 3500 година [1].

Кинези су први легализовали злато као новчану јединицу још 1091. године п. н. е. (трговало се четвртастим плочицама овог метала), а касније су Лиђани (640-630. године п. н. е.) увели златне новчиће као средство плаћања [2]. Иако се злато више не користи као званична валута, још увек се сматра за сигурну инвестицију.

Потрага за златом је одвела човека на многа интересантна путовања. Сматра се да прва потрага за златом припада озлоглашеном краљу Миди који је желео да се све што додирне претвори у злато [3]. У средњем веку, основни циљ алхемичара је био да обичне метале претворе у злато [4]. Крајем XIX и почетком XX века, велика вредност злата је навела многе да се прикључе златној грозници у Калифорнији, Колораду, Аустралији и на Новом Зеланду [5].

Поред многих употреба злата у стоматологији, изради накита и електроници, злато се користило у медицини кроз читаву људску историју [6,7]. Прва употреба злата у медицини забележена је код Кинеза 2500. године п. н. е. У средњовековној Европи, алхемичари су имали бројне рецепте за припремање еликсира младости који се називао *Aurum potabile* и садржавао је врло мале количине злата. Злато се помиње у фармакопејским уџбеницима XVII века, а користио га је Николас Калпепер (Nicholas Culpeper) за лечење меланхолије, несвестице, грознице и епилепсије. У XIX веку коришћена је мешавина злато(III)-хлорида и натријум-хлорида (Na[AuCl<sub>4</sub>]) за лечење сифилиса [6,7].

Са открићем немачког бактериолога Роберта Коха (Robert Koch, 1890. године) да калијум-дицијанидоаурат(I),  $K[Au(CN)_2]$ , делује на бацил туберкулозе почела је примена једињења злата у модерној медицини. Након овог открића уведена је терапија помоћу једињења злата за лечење туберкулозе, али се убрзо показало да ова терапија не даје значајне резултате [6,7].

## ФИЗИЧКЕ И ХЕМИЈСКЕ ОСОБИНЕ ЗЛАТА

Злато је мекан метал велике густине. У чврстом стању је карактеристичне жуте боје, али му се боја мења у зависности од величине и облика честица, тако да може бити црне, црвене или љубичасте боје, док је чисто и механички необрађено злато беле боје. Дobar је проводник топлоте и електрицитета. Злато је најковнији и најистегљивији метал, па се може извлачити у најфиније жице или листиће изванредно мале дебљине (око  $10^{-5}$  mm) [8].

Злато ( $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$ ) је стабилан и нереактиван метал. Попуњене *d* орбитале не заклањају ефикасно спољашњи *6s* електрон од језгра, услед чега долази до његовог јаког привлачења, што за последицу има велику енергију јонизације, високу тачку топлења и релативно мали атомски радијус злата. Елементарно злато не тамни и не оксидује се на ваздуху, чак ни на повишеној температури. Стабилно је према раствору киселина и база, а раствара се у царској води (смеша концентроване хлороводоничне и азотне киселине у запреминском односу 3:1) [8].

У комплексним једињењима злато се најчешће јавља у оксидационим стањима +1 и +3, док се у литератури помињу и комплекси са оксидационим бројем злата +2 и +5 [8]. Преглед најважнијих оксидационих стања злата и могућих геометрија одговарајућих комплекса је дат у Табели 1.

**Табела 1. Најчешћа оксидациона стања злата у комплексним једињењима и могуће геометрије за одговарајуће оксидационо стање**

Оксидационо стање и <i>d</i> електронска конфигурација	Координациони број (КБ)	Геометрија комплекса
Au(I), $d^{10}$	2*	Линеарна
	3	Тригонална
	4	Тетраедарска
Au(III), $d^8$	4*	Квадратно-планарна
	5	Тригонално-бипирамидална
	6	Квадратно-пирамидална Октаедарска

\* Најчешћи координациони број

## ПРИМЕНА КОЛОИДНОГ ЗЛАТА У МЕДИЦИНИ

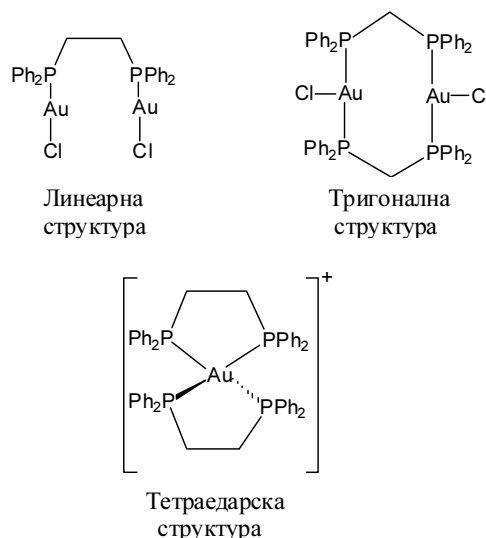
У медицинским и биолошким истраживањима користи се колоидни раствор честица злата величине од 0,5 до 50 nm (колоидно злато, Au(0)) које су видљиве искључиво електронским микроскопом [9]. На површини колоидне честице налази се негативно наелектрисање преко кога се ова честица везује за протеине. Захваљујући томе честице колоидног злата се користе у дијагностици и лечењу различитих врста тумора. Тако се честице злата, обложене туморским антителима, везују за ћелије тумора које добијају златни одсјај и могу се врло лако разликовати од здравих ћелија [9]. У козметици за обнову зреле коже користе се третмани са колоидним златом који подстичу њену пропустљивост, елиминишу мрље и имају изванредне ефекте у подизању тонуса коже [10].

трисање преко кога се ова честица везује за протеине. Захваљујући томе честице колоидног злата се користе у дијагностици и лечењу различитих врста тумора. Тако се честице злата, обложене туморским антителима, везују за ћелије тумора које добијају златни одсјај и могу се врло лако разликовати од здравих ћелија [9]. У козметици за обнову зреле коже користе се третмани са колоидним златом који подстичу њену пропустљивост, елиминишу мрље и имају изванредне ефекте у подизању тонуса коже [10].

## КОМПЛЕКСИ ЗЛАТА(I) И ЊИХОВА ПРИМЕНА У МЕДИЦИНИ

### Структура комплекса злата(I)

Злато(I)-јон ( $[Xe]4f^{14}5d^{10}$ ) је мека Луисова (Lewis) киселина, па показује велики афинитет за лиганде који садрже меке донорске атоме, као што су сумпор у тиолима (RSH) и тиоетрима ( $R_2S$ ), фосфор у терцијарним фосфинима ( $R_3P$ ), селен у  $RS_2^-$  лиганду. Халогенидо, цијанидо, изоцијанидо и азидо лиганди се такође, координују за Au(I)-јон [11]. Рендгенско-структурна испитивања су показала да је координациони број (КБ) Au(I)-јона у комплексима 2, 3 и 4. Линеарни комплекси са КБ = 2 су најбројнији и са биолошког аспекта најинтересантнији. Комплекси са КБ = 3 имају тригоналну, док су комплекси са КБ = 4 тетраедарске геометрије. Комплекси злата(I) могу бити неутрални ( $[Ph_3PAuCl]$ ), стабилни катјони ( $[Au(Ph_3P)_2]^+$ ), или анјони ( $[Au(CN)_2]^-$ ). Примери комплекса злата(I) са одговарајућом геометријом приказани су на слици 1. Комплекси злата(I) су стабилни у неводеним апротичним растварачима, као што је ацетонитрил, док су изузетно нестабилни у воденом раствору, при чему се лако диспропорционишу према следећој једначини у комплексе злата(III) и злато(0) [12-14].



**Слика 1. Могуће структуре комплекса злата(I)**

У литератури постоје подаци да се ово диспропорционисање одвија *in vivo* преко миелоперооксидазног

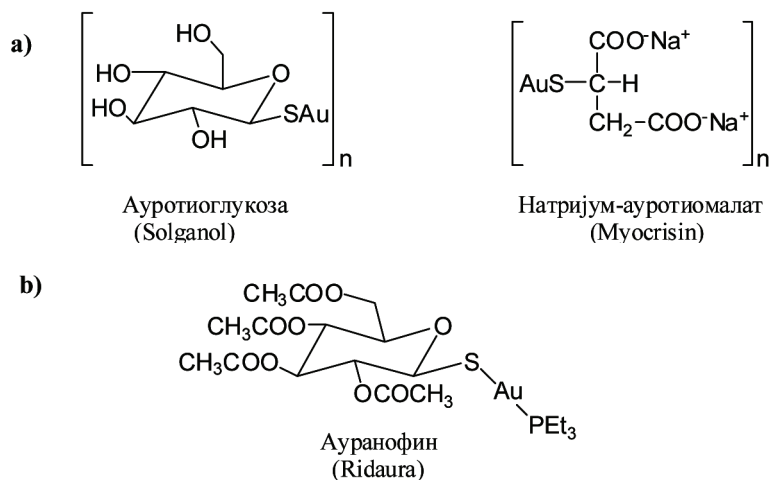
система у белим крвним ћелијама [15-17]. Претпоставља се да настајање комплекса злата(III) у организму након третмана са комплексима злата(I) је процес који изазива њихове токсичне ефекте [15-17].

Стабилност комплекса злата(I) се повећава увођењем π-акцепторских лиганата, који са Au(I)-јоном граде додатну донорско-акцепторску везу чиме се стабилизује одговарајући комплекс [18].

#### Примена комплекса злата(I) у лечењу реуматској артеријитиса<sup>a)</sup>

Након вишегодишњих испитивања о могућој примени комплекса злата(I) у медицини, коначно 1969. године, Светско удружење реуматолога признало је позитивно дејство ових комплекса у лечењу реуматског артритиса<sup>b)</sup>. Од тада се комплекси злата(I) користе за лечење различитих типова реуматских болести [19,20]. Метода лечења помоћу комплекса злата(I) се назива *хризотерапија* (од грчке речи *chrysos* што у преводу значи злато) и представља саставни део модерне медицине. Најпознатији комплекси злата(I), који се користе у медицини за лечење реуматског артритиса, садрже сумпор-донорске лиганде и називају се тиолато-злато(I) комплекси (Слика 2а). Ови комплекси се у организам уносе интравенозно (парентерално) [21,22]. У раствору, као и у чврстом стању, ови комплекси постоје у облику полимерних ланчаних, или цикличних структура у којима су појединачни молекули комплекса међусобно повезани преко атома сумпора [21,22]. Након уношења комплекса злата(I) долази до његове веома брзе дистрибуције у организму, а затим се акумулира у појединим ткивима, нарочито у бубрезима, што доводи до појаве различитих обољења овог органа (нпр. нефротоксичност). Остали нежељени ефекти су ранице у устима, повремени поремећаји функције јетре, оштећење коштане сржи и појава разних дерматита [22,23]. Тиолато-злато(I) комплекси споро делују и потребна је терапија од 4 до 6 месеци, пре него што се приметне њихови корисни ефекти [22,23].

У циљу проналажења комплекса који ће имати мању токсичност у односу на тиолато-злато(I) комплексе, синтетизован је комплекс ауранофин (2,3,4,6-тетра-О-ацетил-1-тио-β-D-глюкопиранозато-S)(триетилфосфин)злато(I) [22,23], који постоји у мономерном облику (Слика 2б). Због присуства фосфинског лиганда овај комплекс је липофилан. У организам се уноси у дневним дозама оралним путем, чиме је значајно смањено задржавање злата у ткивима, а самим тим и не-



Слика 2. Структурне формуле неких комплекса злата(I) који се користе за лечење реуматског артритиса: а) Комплекси који се интравенозно дозирају у току лечења [21,22]; б) Комплекс који се орално примењује у току лечења [22,23]

фротоксичност. Главни недостатак ауранофина је смањена ефикасност у поређењу са тиолато-злато(I) комплексима.

### КОМПЛЕКСИ ЗЛАТА(III) И ЊИХОВА ПРИМЕНА У МЕДИЦИНИ

#### Синтетизована комплекс злата(III)

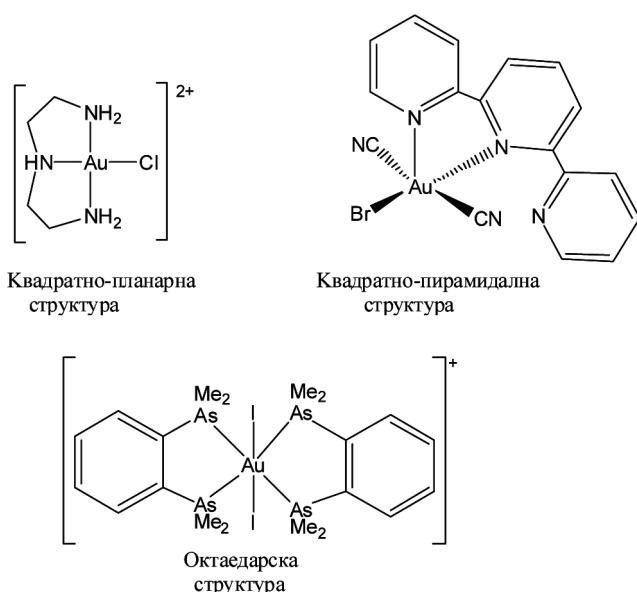
Злато(III)-јон ( $[\text{Xe}]4f^{14}5d^8$ ) има мањи јонски радијус (0,85 Å) у односу на злато(I) (1,37 Å), па је мање поларизабилан (тврда Луисова киселина). Показује велики афинитет за лиганде који садрже донорске атоме азота и кисеоника (тврде Луисове базе). Познати су комплекси злата(III) и са хлоридо, бромидо, цијанидо и азидо лигандима [11]. Комплекси злата(III) најчешће имају квадратно-планарну геометрију, али су могући и комплекси са квадратно-пирамидалном, тригонално-бипирамидалном и октаедарском геометријом. Примери комплекса злата(III) са одговарајућим геометријама приказани су на слици 3.

#### Антиинфламаторна активност комплекса злата(III)

Пошто су комплекси злата(III) изоструктурални са комплексима платине(II) (Au(III) и Pt(II) јони имају  $d^8$  електронску конфигурацију), након открића анти-туморских особина цисплатине ( $\text{cis}-[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ) [24], било је за очекивати да ће квадратно-планарни комплекси злата(III) такође, имати одговарајуће анти-туморско дејство. Међутим, у поређењу са комплексима платине(II), комплекси злата(III) су мање стабилни при физиолошким условима (pH = 7,4; t = 37 °C). Нађено је да Au(III)-јон реагује са биомолекулима који садрже атом сумпора и при томе се редукује до Au(I)-јона

<sup>a)</sup> Опширнији приказ о примени комплекса злата(I) у медицини може се наћи у нашем ранијем раду објављеном у Хемичком прегледу (види референцу [22]).

<sup>b)</sup> Реуматски артеријитис је системска болест везивног ткива хроничној или постојећој шока чије најизраженије промене воде до деструкције, деформације и укочености зглобова. Овом болести су најчешће постојећи зглобови шакве, рамена, колена, стопа и плећеве. Узрок болести је неизвесан али постоји сумња да болест може имати генетску предиспозицију, или може бити узрокована неким инфекцијама у организму.



Слика 3. Могуће структуре комплекса злата(III)

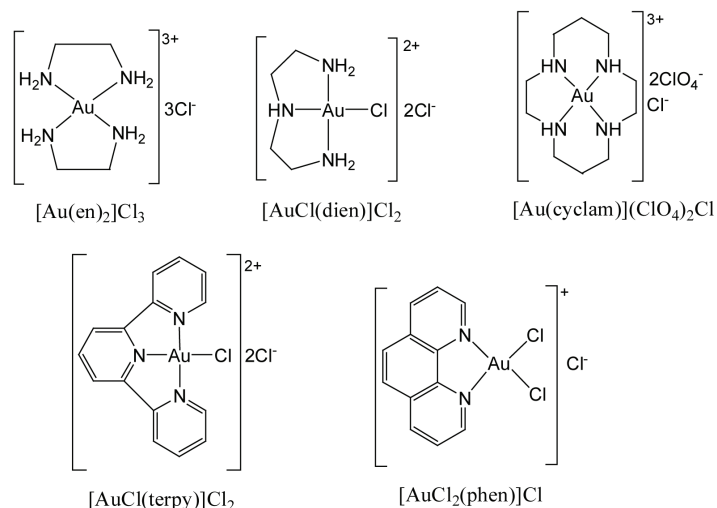
или елементарног злата [25-32]. Такође, познато је да Au(III)-јон оксидује тиоле до дисулфида [25,26], цистин до сулфонске киселине [25-28] и метионин до метионин-сулфоксида [29-32]. Оксидацијом пептида и протеина који у бочном низу садрже цистеин или метионин у присуству Au(III)-јона, нарушава се њихова примарна, секундарна и терцијарна структура, као и биолошка функција. Овај процес се повезује са токсичним дејством комплекса злата(I) и злата(III).

Међутим, крајем XX и почетком XXI века, синтетизовано је неколико нових комплекса злата(III), који су показали већу стабилност при физиолошким условима, мању токсичност и завидну *in vitro* анти туморску активност према различитим ћелијским линијама тумора. Да би се повећала стабилност Au(III)-јона, у синтезама нових комплекса коришћени су различити полидентатни лиганди, као што су полиамини, терпиридин, фенантролин, деривати фенилпиридина, бипиридина и порфирина, пептиди који садрже аминокиселину хистидин као и дитиокарбамати [33-43].

Резултати испитивања анти туморске активности комплекса злата(III) су показали да се њихове цитотоксичне особине у већини случајева могу приписати присуству Au(III)-јона (већина употребљених лиганда не показује значајну анти туморску активност). На пример, [Au(Gly-L-His-N,N',N'')Cl]Cl комплекс, Gly-L-His је дипептид глицил-L-хистидин [33], показује значајну анти туморску активност према A2780/S ћелијској линији (карцином јајника код жена) [34], док су комплекси Gly-L-His дипептида са другим јонима метала (Zn(II), Co(II), Pd(II) и Pt(II)) практично неактивни када се врше тестови на истој ћелијској линији. Треба напоменути да дипептид глицил-L-хистидин не показује анти туморске особине [34].

Анти туморски комплекси платине(II) најчешће у својој структури имају два монодентатна анјонска, или један бидентатни анјонски лиганд, који су слабом везом координовани за Pt(II)-јон и који се у ћелији супституишу са донорским атомима из ДНК молекула (ДНК = дезоксирибонуклеинска киселина). Ова структурна карактеристика, међутим, није неопходна за биолошку активност комплекса злата(III). Комплекси *дис*(етилендиамин)злато(III)-хлорид, [Au(en)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub> (где је en = етилендиамин), који у својој структури не садржи хлоридо лиганд координован за Au(III)-јон, и [AuCl(dien)]Cl<sub>2</sub> (где је dien = диетилентриамин) показују сличну анти туморску активност према A2780/S ћелијској линији [35-38]. Структурне формуле неких аминских комплекса злата(III) који показују анти туморску активност приказане су на слици 4.

Велика стабилизација Au(III)-јона за последицу има смањену реактивност, а самим тим сла-

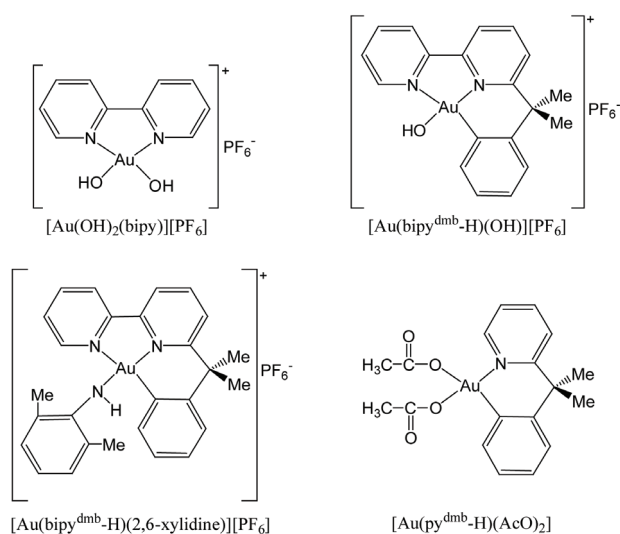


Слика 4. Структурне формуле неких анти туморски активних комплекса злата(III) са аминским типом лиганда [35-38]

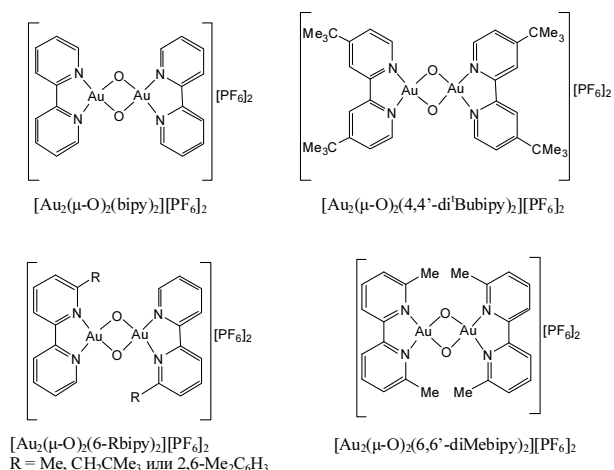
бије анти туморско дејство ових комплекса. На пример, [Au(cyclam)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl комплекс чија је структурна формула приказана на слици 4 (cyclam = 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан), услед велике стабилизације Au(III)-јона не показује значајне анти туморске особине [35-38].

Важну анти туморску активност показују мононуклеарни и динуклеарни комплекси злата(III), који садрже координовани 2,2'-бипиридин (bipy) лиганд или његове деривате [39-41]. Структурне формуле мононуклеарних комплекса злата(III) са дериватима 2,2'-бипиридина, који имају значајне анти туморске особине приказане су на слици 5.

Структурне формуле неких анти туморски активних динуклеарних комплекса злата(III), опште формуле [Au<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>(N<sup>^</sup>N)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (N<sup>^</sup>N = 2,2'-бипиридин или његов дериват), приказане су на слици 6 [41]. Ови комплекси садрже Au<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2+</sup> структурну јединицу у којој



Слика 5. Структурне формуле антитуморски активних комплекса злата(III) са дериватима 2,2'-бипиридина [39,40]



Слика 6. Структурне формуле неких антитуморски активних динуклеарних комплекса злата(III) [41]

су два  $Au^{3+}$ -јона двоструко повезани са мостним кисеоничним лигандом.

У Табели 2 приказане су  $IC_{50}$  вредности<sup>а)</sup> ( $\mu M = \mu mol/dm^3$ ) које су одређене након 72 сата деловања различитих комплекса злата(III) на ћелије карцинома јајника код жена (сензитивна (A2780/S) и резистентна (A2780/R) ћелијска линија на цисплатину). Из ове табеле се може видети да већина испитиваних комплекса, осим  $[Au(cyclam)](ClO_4)_2Cl$  комплекса, показују значајну *in vitro* антитуморску активност према референтној A2780/S ћелијској линији, при чему су  $IC_{50}$  вредности у интервалу од 0,2 до 25,4  $\mu M$  (Табела 2). Од свих испитиваних комплекса у табели 2, једино  $[AuCl(terpy)]Cl_2$  комплекс има  $IC_{50}$  вредност мању од  $IC_{50}$  вредности цисплатине, што значи да овај ком-

плекс злата(III) има и већу антитуморску активност према A2780/S ћелијској линији. Као што се види, најмању антитуморску активност показују динуклеарни комплекси злата(III). Такође, може се приметити да увођење различитих алкил или арил супституената на положајима 6 и 6' бипиридин лиганда у динуклеарним комплексима утиче у великој мери на њихову реактивност и антитуморску активност [41]. На пример, дериват 6,6'-диметил-2,2'-бипиридина,  $[Au_2(\mu-O)_2(6,6'-diMe-bipy)_2][PF_6]_2$ , показује антитуморску активност пре-

Табела 2.  $IC_{50}$  вредности ( $\mu M$ ) неких комплекса злата(III) у односу на цисплатину, *cis*- $[PtCl_2(NH_3)_2]$ , као референтни комплекс. Вредности су одређене након 72 сата деловања комплекса на ћелије карцинома јајника код жена (сензитивна (A2780/S) и резистентна (A2780/R) ћелијска линија на цисплатину)

Једињење	A2780/S	A2780/R	Реф.
<i>cis</i> - $[PtCl_2(NH_3)_2]$	1,22±0,43	14,16±2,72	[36]
$[Au(en)]Cl_3$	8,36±0,77	17,0±4,24	[36]
$[AuCl(dien)]Cl_2$	8,2±0,93	18,7±2,16	[36]
$[Au(cyclam)](ClO_4)_2Cl$	99,0	>120,0	[36]
$[AuCl(terpy)]Cl_2$	0,2	0,37±0,032	[36]
$[AuCl_2(phen)]Cl$	3,8±1,1	3,49±0,91	[36]
$[Au(Gly-L-His-N,N',N'')Cl]Cl$	5,2±1,63	8,5±2,3	[34]
$[Au(bipy^{dmb-H})(OH)][PF_6]$	3,3±1,4	8,2±1,5	[39]
$[Au(OH)_2(bipy)][PF_6]$	8,8±3,9	24,1±8,7	[39]
$[Au(bipy^{dmb-H})(2,6-xylylidine-H)][PF_6]$	2,50±0,43	5,7±0,3	[40]
$[Au(py^{dmb-H})(AcO)_2]$	2,90±0,34	6,40±1,0	[40]
$[Au_2(\mu-O)_2(bipy)_2][PF_6]_2$	22,8±1,53	23,3±0,35	[41]
$[Au_2(\mu-O)_2(4,4'-di^tBu-bipy)_2][PF_6]_2$	12,1±1,5	13,5±1,8	[41]
$[Au_2(\mu-O)_2(6-Mebipy)_2][PF_6]_2$	25,4±2,47	29,8±3,1	[41]
$[Au_2(\mu-O)_2(6-CH_2CMe_3bipy)_2][PF_6]_2$	12,7±1,06	19,8±1,8	[41]
$[Au_2(\mu-O)_2(6-(2,6-Me_2C_6H_3)bipy)_2][PF_6]_2$	11,0±1,5	13,2±1,2	[41]
$[Au_2(\mu-O)_2(6,6'-diMe-bipy)_2][PF_6]_2$	1,79±0,17	4,81±0,5	[41]

en = етилендиамин; dien = диетилентриамин; cyclam = 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан; terpy = 2,2':6,2''-терпиридин; phen = 1,10-фенантролин; Gly-L-His = глицил-L-хистидин; bipy = 2,2'-бипиридин; bipy<sup>dmb</sup> = 6-(1,1-диметилбензил)-2,2'-бипиридин; 2,6-xylylidine = 2,6-диметиланилин; py<sup>dmb</sup> = 2-(1,1-диметилбензил)-пиридин; 4,4'-di<sup>t</sup>Bubipy = 4,4'-дитерцбутил-2,2'-бипиридин; 6-Mebipy = 6-метил-2,2'-бипиридин; 6-CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>bipy = 6-неопентил-2,2'-бипиридин; 6-(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)bipy = 6-(2,6-диметилфенил)-2,2'-бипиридин; 6,6'-diMebipy = 6,6'-диметил-2,2'-бипиридин

а)  $IC_{50}$  вредност је квантитативна мера која показује колико је одређеног лека или друге супстанце (инхибитора) потребно да инхибира одређени биолошки процес (или компоненту биолошког процеса, тј. ензим или микроорганизам) за половину. Другим речима, то је половина максималне инхибиторске концентрације (IC) супстанце (50% IC или  $IC_{50}$ ).

ма А2780/S и А2780/R ћелијским линијама 5-15 пута већу у поређењу са осталим динуклеарним комплексима (Табела 2) [41]. Од свих коришћених лиганада једино 2,2':6,2"-терпиридин и 1,10-фенантролин имају завидне цитотоксичне особине [41].

Последњих година посебну пажњу привлаче комплекси злата(III) са дитиокарбаматом и његовим дериватима, опште формуле  $[Au(dtc)X_2]$  ( $X = Cl, Br; dtc =$  различити дитиокарбамато лиганди) [42,43]. На онову резултата *in vitro* и *in vivo* испитивања закључено је да ови комплекси показују већу анти туморску активност и мању нефротоксичност у поређењу са цисплатином. Важно је напоменути да се комплекси  $[Au(dmdt)Br_2]$  ( $dmdt = N,N$ -диметилдитиокарбамат) и  $[Au(esdt)Br_2]$  ( $esdt =$  етил-саркозиндитиокарбамат), тренутно испитују на међународном Институту за борбу против рака [43].

## ЗАКЉУЧАК

До сада су истраживања у области примене комплекса злата(I) и злата(III) у медицини, углавном, била усмерена на синтезу нових комплекса који показују приличну стабилност при физиолошким условима, као и на испитивање њихове антиреуматске и анти туморске активности. У циљу изучавања механизма њиховог деловања испитиване су реакције комплекса злата са различитим биомолекулима. Проблем примене комплекса злата у медицини је њихово токсично дејство. Актуелна истраживања у области координационе хемије злата усмерена су на синтезу нових комплекса злата(I) и злата(III) и испитивање њихових реакција са пептидима и протеинима. Основни циљ ових истраживања је да се испита механизам антиреуматског и анти туморског деловања, као и механизам токсичног деловања комплекса злата.

Abstract

MEDICAL USES OF GOLD AND ITS COMPOUNDS. GOLD COMPLEXES AS ANTIARTHRITIC AND ANTI-TUMOR AGENTS

Biljana Đ. GLIŠIĆ, Miloš I. DJURAN

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, 34000 Kragujevac, Serbia

In this review article, medical applications of gold and its complexes are described. Gold and its compounds have been used for the treatment of a wide range of diseases throughout the history of civilisation. In the twentieth century Au(I) complexes were introduced for the treatment of difficult cases of rheumatoid arthritis. In recent years, there has been an increasing interest in the evaluation of Au(III) complexes as potential antitumor agents. However, the clinical applications of Au(I) and Au(III) complexes are limited owing to severe host toxicity such as kidney damage and blood disorders. The mechanism of action of gold-based drugs and their toxic side effects is not yet completely understood and further investigation of this subject is required. The studies aimed at investigating the interactions of gold complexes with biomolecules, such as peptides and proteins, can be of great importance for the future medical application of gold-based drugs.

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. G. H. James, *Gold Bull.*, **5** (1972) 38.
2. <http://www.onlygold.com/tutorialpages/HistoryFS.htm>
3. <http://en.wikipedia.org/wiki/Midas>
4. <http://sr.wikipedia.org/sr-el/alhemija>
5. <http://www.malakoff.com/gorh.htm>
6. G. J. Higby, *Gold Bull.*, **15** (1982) 130.
7. R. V. Parish, *Interdisc. Sci. Rev.*, **17** (1992) 221.
8. И. Филиповић, С. Липановић, Опћа и анорганска хемија (II део), Школска књига, Загреб, (1985).
9. J.E. Beesley, *Colloidal Gold: A New Perspective For Cytochemical Marking*, Oxford University Press, Oxford, (1989).
10. <http://www.howtoinvesttoday.com/2010/03/17/using-gold-in-cosmetics/>
11. M. L. Williams, *Inflammopharmacology*, **16** (2008) 110.
12. J. A. Harrison, J. Thompson, *J. Electroanal. Chem. Interfac.*, **59** (1975) 273.
13. C. H. Gammons, Y. Yu, A. E. Williams-Jones, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61** (1997) 1971.
14. N. M. Nikolaeva, A. M. Erenburg, V. A. Antipina, *Isvest. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.*, **4** (1972) 126.
15. S. L. Best, P. J. Sadler, *Gold Bull.*, **29** (1996) 87.
16. C. F. Shaw III, *Inorg. Perspect. Biol. Med.*, **2** (1979) 287.
17. C. F. Shaw III, *Chem. Rev.*, **99** (1999) 2589.
18. S. Zhu, W. Gorski, D. R. Powell, J. A. Walmsley, *Inorg. Chem.*, **45** (2006) 2688.
19. G. D. Champion, G. G. Graham, J. B. Ziegler, *Balliéres Clin. Rheumatol.*, **4** (1990) 491.
20. B. M. Sutton, *Gold Bull.*, **19** (1986) 15.
21. P. J. Sadler, R. E. Sue, *Metal-Based Drugs*, **1**(1994) 107.
22. М. И. Ђуран, С. У. Милинковић, Хемијски преглед, **39** (1998) 76.
23. S. P. Fricker, *Gold Bull.*, **29** (1996) 53.
24. B. Lippert, *Cisplatin: Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drug*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.
25. D.H. Brown, W. E. Smith, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **209** (1983) 401.
26. W. E. Smith, J. Reglinski, *Perspect. Bioinorg. Chem.*, **1** (1991) 183.
27. C. F. Shaw III, M. P. Cancro, P. L. Witkiewicz, J. E. Eldridge, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 3198.
28. P. L. Witkiewicz, C. F. Shaw III, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981) 1111.
29. G. Natile, E. Bordignon, L. Cattalini, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 246.
30. A. V. Vujačić, J. Z. Savić, S. P. Sovilj, K. Mészáros Szécsényi, N. Todorović, M. Ž. Petković, V. M. Vasić, *Polyhedron*, **28** (2009) 593.
31. A. A. Isab, P. J. Sadler, *Biochim. Biophys. Acta*, **492** (1977) 322.
32. U. Rychlewska, B. Warzajtis, B. Đ. Glišić, S. Rajković, M.I. Djuran, *Acta Crystallogr. Sect. C* **66**, (2010) m51.
33. M. Wienken, B. Lippert, E. Zangrando, L. Randaccio, *Inorg. Chem.*, **31** (1992) 1983.
34. S. Carotti, M. Marcon, M. Marussich, T. Mazzei, L. Messori, E. Mini, P. Orioli, *Chem. Biol. Interact.*, **125** (2000) 29.
35. S. Carotti, A. Guerri, T. Mazzei, L. Messori, E. Mini, P. Orioli, *Inorg. Chim. Acta*, **281** (1998) 90.
36. L. Messori, F. Abbate, G. Marcon, P. Orioli, M. Fontani, E. Mini, T. Mazzei, S. Carotti, T. O'Connell, P. Zanello, *J. Med. Chem.*, **43** (2000) 3541.
37. F. Abbate, P. Orioli, B. Bruni, G. Marcon, L. Messori, *Inorg. Chim. Acta*, **311** (2000) 1.
38. C. Gabbiani, A. Casini, L. Messori, *Gold Bull.*, **40** (2007) 73.

39. G. Marcon, S. Carotti, M. Coronello, L. Messori, E. Mini, P. Orioli, T. Mazzei, M. A. Cinellu, G. Minghetti, J. Med. Chem., **45** (2002) 1672.
40. M. Coronello, E. Mini, B. Caciagli, M. A. Cinellu, A. Bindoli, C. Gabbiani, L. Messori, J. Med. Chem., **48** (2005) 6761.
41. A. Casini, M. A. Cinellu, G. Minghetti, C. Gabbiani, M. Coronello, E. Mini, L. Messori, J. Med. Chem., **49** (2006) 5524.
42. L. Ronconi, C. Marzano, P. Zanello, M. Corsini, G. Miolo, C. Maccà, A. Trevisan, D. Fregona, J. Med. Chem., **49** (2006) 1648.
43. L. Ronconi, D. Fregona, Dalton Trans., (2009) 10670.



## ВЕСТИ из ШКОЛЕ ВЕСТИ за ШКОЛЕ

### 47. РЕПУБЛИЧКО ТАКМИЧЕЊЕ ИЗ ХЕМИЈЕ ЗА УЧЕНИКЕ ОСНОВНИХ ШКОЛА

Овогодишње, 47. по реду, РЕПУБЛИЧКО такмичење из хемије за ученике основних школа, у организацији Министарства просвете и науке Републике Србије и Српског хемијског друштва (СХД) одржано је 14. и 15. маја 2011. године у просторијама О.Ш. "Миодраг Чајетинац Чајка" у Трстенику. Републичка комисија радила је у саставу: др Милош Милчић (председник), др Снежана Николић-Мандић, др Драгица Тривић, Радојка Ђурђевић, мр Весна Медаковић, Александар Савић, Љиљана Михајловић и Игор Магијашевић.

У категорији "Тест и експериментална вежба" учествовало је 78 ученика VII разреда и 76 ученика VIII разреда. У категорији "Тест и истраживачки рад" учествовало је 13 ученика VII и VIII разреда основних школа. Одлични резултати постигнути су у све три такмичарске категорије. Наводимо листе најбоље пласираних ученика, њихових ментора, заједно са називима основних школа и местима у којима се оне налазе. Комплетне резултате такмичења можете да погледате на сајту: [www.mojahemija.org](http://www.mojahemija.org). Хвала организаторима и такмичарима на предивном такмичењу.

#### VII разред - ТЕСТ И ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ВЕЖБЕ

Пласман	Име и презиме ученика	Основна школа	Место	Ментор
1. место	Јовановић Милан	ОШ „Д.Обрадовић“	Смедерево	Драгана Шљивић
2. место	Јауковић Милица	ОШ „Краљ Петар Први“	Београд	Слободанка Динић
3. место	Пастор Ана	ОШ „Радоје Домановић“	Београд	Љубица Дамљановић
4. место	Делић Неда	ОШ „А. Мразовић“	Сомбор	Нада Вукмировић
5. место	Мишић Ненад	ОШ „Д.Обрадовић“	Крушевац	Ангелина Јестровић
6. место	Љубичић Дуња	ОШ „Јован Поповић“	Нови Сад	Соња Велимировић

#### VIII разред - ТЕСТ И ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ВЕЖБЕ

Пласман	Име и презиме ученика	Основна школа	Место	Ментор
1. место	Алекса Милосављевић	ОШ „Ј.Ј.Змај“	Свилајнац	Љубинка Зарков
2. место	Агатоновић Горана	ОШ „Бранко Радичевић“	Београд	Смиљана Павловић
3. место	Тасић Александар	ОШ „Жарко Зрењанин“	Нови Сад	Данијела Салатић
4. место	Симић Алекса	ОШ „Бубањски хероји“	Ниш	Митић Слађана
5. место	Паприца Никола	ОШ „Бора Станковић“	Београд	Бранка Кеџман
6. место	Селаковић Милош	ОШ „С. Секулић“	Ужице	Љиљана Ђитић
6. место	Ђурђевић Милица	ОШ „Ј.Ј.Змај“	Брус	Петровић Душанка

#### VII и VIII разред - Категорија: ТЕСТ И ИСТРАЖИВАЧКИ РАД

Пласман	Име и презиме ученика	Разред	Основна школа	Место	Ментор
1. место	Селаковић Милош	VII	ОШ „С. Секулић“	Ужице	Љиљана Ђитић
2. место	Симић Алекса	VII	ОШ "Бубањски хероји"	Ниш	Слађана Митић
3. место	Симић Селена	VIII	ОШ "Бубањски хероји"	Ниш	Слађана Митић

4. место	Андрејевић Наталија	VIII	ОШ „Вук Караџић“	Београд	Љиљана Грковић
5. место	Митић Ђорђе	VIII	ОШ „Бубањски хероји“	Ниш	Слајана Митић
6. место	Негројевић Лука	VII	ОШ „Вук Караџић“	Београд	Љиљана Грковић

## XLVII РЕПУБЛИЧКО ТАКМИЧЕЊЕ ИЗ ХЕМИЈЕ УЧЕНИКА СРЕДЊИХ ШКОЛА

У Нишу је од 20. до 22. маја 2011. одржано XLVII Републичко такмичење из хемије ученика средњих школа у организацији Српског хемијског друштва, Министарства просвете Републике Србије, Природно-математичког факултета у Нишу и Хемијског факултета Универзитета у Београду. Домаћин је био Природно-математички факултет у Нишу. Домаћини су показали велики ентузијазам и много су допринели томе да такмичење у потпуности успе и да се одржава у пријатној атмосфери. За то су нарочито заслужни др Нико Радуловић и његова група.

У категорији Тест и експерименталне вежбе учествовало је 50 ученика I разреда, 47 ученика II разреда и 53 ученика III и IV разреда. У категорији Тест и истраживачки рад учествовало је 6 ученика I и II разреда и 11 ученика III и IV разреда. Учествовали су ученици из 70 школа. У припреми и жирију такмичења били су ангажовани: др Душан Сладић, др

Нико Радуловић, др Драгица Тривић, др Ђенђи Ваштаг, др Полина Благојевић, др Ирена Новаковић, др Маја Шумар-Ристовић, Радојка Ушћумлић, Срђан Туфегџић, Ана Милтојевић, Марија Денић, Невенка Ђорђевић, Милена Живковић, Марија Васић, Игор Матијевић, др Александра Павловић, Марко Младеновић, др Драган Ђорђевић, Милан Стојковић, др Иван Палић, др Александра Зарубица, др Горан Петровић, Радомир Љубковић, Марко Денић, Миљана Ђорђевић, др Милан Декић и Радован Павловић. Постигнути су одлични резултати, захваљујући добром раду такмичара и ментора, па је и број награђених ученика нешто већи него претходне године. Наводимо списак награђених и похваљених ученика у свим такмичарским категоријама, називе школа и места из којих су дошли, као и имена ментора који су припремили ученике за ово такмичење.

### I разред - ТЕСТ И ЕКСПЕРИМЕНТАЛНЕ ВЕЖБЕ

Пласман	Име и презиме ученика	Назив школе	Место	Име и презиме ментора	Ранг
1.	Лука Манић	Медицинска школа „Звездара“	Београд	Миљана Ђаловић Дубравка Радосављевић	I
2.	Душан Дробњак	Математичка гимназија	Београд	Аника Влајић	I
3.	Огњен Маринковић	XIII београдска гимназија	Београд	Милена Бојаџић	I
4.	Давид Копривица	Ваљевска гимназија	Ваљево	Момир Станојевић	II
5.	Иван Недић	Гимназија „Жарко Зрењанин“	Врбас	Мирјана Вујичић	II
6.	Оливера Живојиновић	Гимназија Младеновац	Младеновац	Марија Петровић	II
7.	Милош Петровић	XIII београдска гимназија	Београд	Милена Бојаџић	II

### II разред - ТЕСТ И ЕКСПЕРИМЕНТАЛНЕ ВЕЖБЕ

Пласман	Име и презиме ученика	Назив школе	Место	Име и презиме ментора	Ранг
1.	Адис Дијаб	Математичка гимназија	Београд	Аника Влајић	I
2.	Младен Анђић	Гимназија	Прибој	Брана Станчић	I
3.	Наталија Арсић	Прва београдска гимназија	Београд	Слободанка Пријић	II
4.	Урош Тешић	Ужичка гимназија	Ужице	Славица Вељевић	III
5.	Митар Радић	XIII београдска гимназија	Београд	Иванка Јањетовић	III
6.	Лука Марошанин	Гимназија Обреновац	Обреновац	Снежана Бабић	III
7.	Мирјана Миљковић	Гимназија Ивањица	Ивањица	Станимирка Бешевић	III
8.	Нена Стојановић	Гимназија „Бора Станковић“	Ниш	Љиљана Миладиновић	III
9.	Никола Хорвацки	Хемијско-технолошка школа	Суботица	Бранислава Пижурица	III

### III и IV разред - ТЕСТ И ЕКСПЕРИМЕНТАЛНЕ ВЕЖБЕ

Пласман	Име и презиме ученика	Назив школе	Место	Име и презиме ментора	Ранг
1.	Милан Корњача	Митровачка гимназија	Сремска Митровица	Бранислава Милашиновић	I
2.	Видак Раичевић	Гимназија «Исидора Секулић»	Нови Сад	Ивана Рашковић	II
3.	Златко Јончев	Медицинска школа «Др Андра Јовановић»	Шабац	Милица Петровић	II
4.	Марин Кунтић	XIII београдска гимназија	Београд	Анита Стојчевски	III
5.	Тамара Томић	Гимназија „Урош Предић“	Панчево	Александра Новићевић	III
6.	Михајло Новаковић	Гимназија	Лесковац	Драгољуб Димитријевић	III
7.	Андрија Сенте	Гимназија «Светозар Марковић»	Суботица	Диана Чавић	III
8.	Тамаш Ковачич	Гимназија „Бољаи“	Сента	Ендре Сорад	III
9.	Игор Асановић	Медицинска школа „Драгиња Никшић“	Сремска Митровица	Соња Стојчић	III

### I и II разред - ТЕСТ И ИСТРАЖИВАЧКИ РАД

Пласман	Име и презиме ученика	Назив школе	Место	Име и презиме ментора	Ранг
1.	Радослав Павловић	Медицинска школа «Сестре Нинковић»	Крагујевац	Дејана Димитријевић	I
2.	Милош Павловић	Прехрамбено-хемијска школа	Ниш	Милош Маринковић Никола Стојковић	II



3.	Немања Миловановић	Средња школа „Бранислав Нушић“	Сокобања	Божица Ацић	III
4.	Оливера Живојиновић	Гимназија Младеновац	Младеновац	Марија Петровић	IV

### III И IV РАЗРЕД - ТЕСТ И ИСТРАЖИВАЧКИ РАД

Пласман	Име и презиме ученика	Назив школе	Место	Име и презиме ментора	Ранг
1.	Јован Дамјановић	Математичка гимназија	Београд	Аника Влајић	I
2.	Данило Николић	Гимназија Ивањица	Ивањица	Станимирка Бешевић	II
3.	Игор Асановић	Медицинска школа „Драгиња Никшић“	Сремска Митровица	Соња Стојчић	III
4.	Наташа Ерић	Медицинска школа «Сестре Нинковић»	Крагујевац	Дејана Димитријевић	IV
5.	Тамара Томић	Гимназија „Урош Предић“	Панчево	Александра Новићевић	V
6.	Стефан Вукмановић	Гимназија „Јован Јовановић Змај“	Нови Сад	Драгана Ђуић	VI



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

## ХЕМИЈА МОЖЕ БИТИ ЗАБАВНА

### УВОД

Према изјавама многих ученика било из Србије [1] или Немачке [2], хемија није омиљен школски предмет. Негативан однос ученика према хемији није карактеристика једног региона или земље, већ став већине ученика у свету [3]. Глобално гледајући, интересовање ученика за природне науке (хемију) опада из године у годину<sup>а)</sup> (према резултатима TIMSS и PISA истраживања [4, 5] и истраживања спроведених на општинском и школском нивоу<sup>б)</sup> [6]).

Социјално-педагошка истраживања спроведена у многобројним школама у следећим градовима северне немачке републике Ниске Саксоније: Бремену, Бону и Бременхафену, као и местима у околини Бремена, показала су да ученици не разумеју хемију услед тешкоћа у савладавању и разумевању одређених теорија и писању симбола и хемијских формула. Неразумевање и страх од хемије, према виђењима ученика, произилазе из сложености теоријских и апстрактних модела и конструкција [2].

Такође, за више од половине ученика теоријски садржаји из наставе хемије нису омиљени. Поред тога, велики број ученика сматра да квалитет наставе (избор интересантних наставних садржаја) и примена стечених знања из хемије у даљем животу у многоме зависи од наставника [2]. Према томе, огроман утицај на развој интересовања ученика за хемију имају сами наставници, њихова способност да поједноставе и приближе ученицима градиво.

Често се наставни предмет поистовећује са предметним наставником, што говори у прилог следећих

утицаја: емоционалних фактора, субјективног мишљења, доби и узраста (период адолесценције) ученика. Поставља се питање и специфичне улоге, ангажовања и положаја наставника у настави. Наставникова улога у креативном подручју рада, као методичара, мотиватора, ментора, пројектанта наставног амбијента, онај-више иноватора и истраживача, била би тежња и задатак да у наставни процес уводи нове научне идеје (отвореност за промене), примењује и користи нова техничка и технолошка средства, комбинује наставне методе, сарађује и размењује идеје са другим колегама у циљу осавремењивања и унапређења наставе [7].

### ИНТЕРЕСОВАЊА УЧЕНИКА

Потребе и интересовања ученика су везана за временски оквир и амбијент одрастања и сазревања. Интересовања и потребе генерација седамдесетих и осамдесетих година 20. века била су различита од данашњих. У то време компјутерска револуција била је у зачетку, док су телевизија и радио били главни медији. Читање и сакупљање стрипова и часописа било је раширено међу младима, поготову ученика основних и средњих школа.

Потребе данашње генерације ученика диктира компјутерска и технолошка револуција [3], која се огледа не само у једноставности употребе (различитих медија: ТВ, радио, штампа), већ и у доступности информација из свих области науке, уметности и спорта. Коришћење савремених наставних средстава приликом обраде појединих садржаја из хемије може додатно заинтересовати ученике. При томе, важно је узети у об-

а) По успеху на PISA тесту из 2000. године, немачки ђаци се налазе на самој граници интернационалног просека - на 21. месту (13 места иза Јапана; подаци објављени децембра, 2004. године). Разлика између Немачке и осталих високо развијених земаља (на пр.: Јапан и Јужна Кореја) износи више од 60 поена [4, 5].

б) Ради се о два веома различита система по обиму, садржајима, методама, концепцији, циљевима и задацима. Некадашњи школски систем ДДР-а био је сличан бившем југословенском (утицај совјетског школског система).

зир да сви ученици немају иста интересовања, као и да се разликују по предиспозицијама. Важно је код ученика подстакнути и развијати интелектуалне способности преко области за које су они сами заинтересовани, у оквиру којих могу даље развијати и усавршавати исте, сличне или различите способности, приликом учења одређених садржаја из наставе хемије (неки ученици лакше уче путем слика, други путем математичких модела) [10].

## ИЗБОР И РЕАЛИЗАЦИЈА ИДЕЈА: НОВА НАСТАВА ХЕМИЈЕ

Стара дидактичка изрека гласи: „*Не постоји досадна лекција, него само досадан наставник*“. Готово да нема наставника који се није нашао у ситуацији да одређене лекције или њихове делове, због комплексности садржаја који је тешко разумљив ученицима (на пр. структура атома и атомског језгра, релативна атомска маса [11]), поједностављује и прилагођава интересовањима ученика.

Истраживање „*Ново мишљење у настави хемије*“ показало је значај идеја и метода за приближавање садржаја из хемије потребама и интересовањима ученика, практичној примени и популаризације науке [2]. Међу најкоришћеније, по питању могућности реализације и популарности међу ученицима, убрајају се следеће: *хемијски квиз, едукативна дебата, дијалог и похвале за најбоље ученика-хемичара, хумор (скетчеви, вицеви и анегдоте из животног познатих научника), беседништво, хемијско позориште, хемијска поезија, „ђачка“ хемијска терминологија и наставнички лайсуси.*

## ХЕМИЈСКИ КВИЗ

У овом случају не мисли се на стандардно школско такмичење ученика на нивоу школе, општине или региона, већ на квиз из хемије<sup>а)</sup> креиран помоћу Power Point или WORD програма (или неког другог компјутерског програма) [3, 12]. У састављању квиза подједнако могу учествовати ученици и наставници. Питања се припремају на основу претходно обрађеног градива. У квизу се могу постављати питања затвореног типа у којима се бира одговор (вишеструки избор, алтернативни избор, спаривање, рангирање), као и питања отвореног типа у којима ученик сам формулише одговор [13].

За писање и састављање квиза могу се користити следећи компјутерски програми: Power Point, Word, Paint и Corel Draw [12]. Од наведених компјутерских програма најбоље је користити Power Point програм. Овај програм спада у ред мултимедијалних рачунарских програма и обједињује текст, звук, музику, говор, слику и видео запис [12].

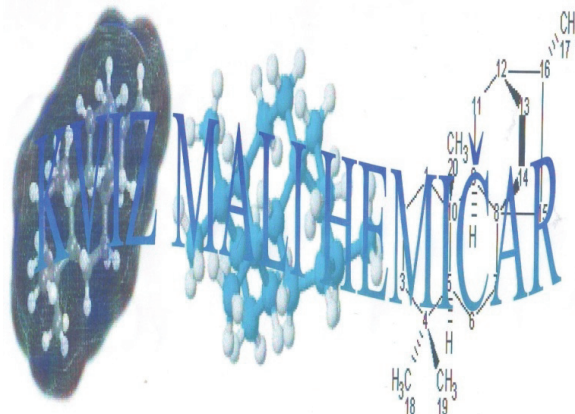
Приликом припремања презентација може се користити Интернет као извор портрета познатих хемичара, слика модела атома и молекула, слика узорака

разних једињења, савремене лабораторије и лабораторијске опреме (прибор, посуђе и апарати), различите компјутерске анимација и сл. Поред тога, презентација може да садржи неку од познатих музичких нумера (популарну код ученика), реченице из културних филмова, серија, цртаних филмова и сл. [2]. Визуелни и аудио садржаји морају бити примерени узрасту ученика. Квиз је најбоље применити на часу утврђивања, систематизације и проверавања знања, на пример, тематске целине: структура супстанце [11].

## ЕДУКАТИВНА ДЕБАТА

Дебата је органозовани начин размене мишљења. У дебати учествују два тима који имају једнаке могућности да представе своје аргументе. Обе стране требало би да имају исти број чланова (који не мора буде исти у свакој дебати).

Посебан стил дебате који се примењује на школском нивоу (Британија) је Маре Debate. Према правилима дебата се одвија под надзором водитеља или судија (ученика или наставника) пред којима се вербално надмећу два тима: афирмативан (А) и негативан (Н). Сваки тим чине по три члана (А1, А2 и А3, односно Н1, Н2 и Н3). Члановима оба тима дат је одређени временски период за припрему, сакупљање података из различитих извора (научно-популарни часописи, школске енциклопедије, Интернет, итд.) [3] и поделу дужности у тиму. Редослед излагања чланова супростављених тимова одвија се наизменично. Дебата почиње конструктивним говором А тима (првих 6 минута, А1), затим Н тим има 3 минута за негативно унакрсно испитивање (Н3 пита А1), даље следи негативни конструктивни говор у трајању од 6 мин. (Н1), после чега следи прво афирмативно унакрсно испитивање (3 мин.; А3 пита Н1), након тога долази афирмативни реконструктивни говор (А2). Редослед излагања одвија се даље по следећем редоследу: Н1 пита А2 (3 мин.), Н2 (5 мин.), А1 пита Н2 (3 мин.), А3 (5 мин.) и на крају долази Н3 (5 мин.).



Слика 1. Квиз „Мали Хемичар“

<sup>а)</sup> У последњих неколико година популарности ТВ квизова нагло расте на светском нивоу (на пр. популаран је квиз „*Милионер*“ за који је издата посебна књига са питањима из разних области науке, уметности и спорта, као и истоимена књига за децу „*Јуниор*“). Према роману „*Slumdog Millionaire*“ (*Милионер из блата*) снимљен је и британско-индијски филм (2009) у којем је обрађена тема истоименог квиза. Овај филм је укупно освојио 8 Оскара. Извор: [http://www.bbc.co.uk/serbian/news/2009/02/090223\\_oscars.shtml](http://www.bbc.co.uk/serbian/news/2009/02/090223_oscars.shtml)

Задатак тимова је да бране своје или оповргну становиште супротног тима својим доказима/чињеницама. Победник је онај тим који успе да снагом својих аргумената убеди комисију, тј. судије и публику, да је њихово становиште исправно. Организацију и реализацију дебате најпогодније је одржати једном у току тромесечја, односно два пута у једном полугодишту (уколико постоји слободан термин и простор за то), након обрада једне тематске целине или тематских јединица које су повезане са наставним садржајима физике и биологије (заштита животне средине, загађивање воде, ваздуха и земље, болести зависности и њихова превенција, еколошки извори енергије и њихова примена, природни и вештачки материјали и др.). Едукативна дебата развија способност за тимски рад, говорне вештине, вештину аргументоване дискусије, импровизације, прецизног и јасног излагања, правилне употребе стручних термина и др.

Ради успешне дебате и њеног популарисања може се организовати такмичење дебатних тимова у оквиру школе, општине или шире, на различите и актуелне теме из разних области науке и живота, уз доделу награде најуспешнијем тиму.

### ДИПЛОМЕ И ПОХВАЛЕ ЗА НАЈБОЉЕГ УЧЕНИКА-ХЕМИЧАРА

Дипломе и похвале додељују се појединим ученицима у оквиру једног одељења, разреда или школе сваке недеље, месеца, полугодишта, а бирају их гласањем остали ученици. То нису класичне дипломе, које се добијају на крају године за остварени одличан успех или посебан резултат на такмичењу (општинском, регионалном или републичком).

У изради и дизајнирању подједнако могу учествовати ученици и наставници. Дипломе се додељују ученицима за примену стечених знања у пракси, залагање, маштовитост, иновативност, тимски рад, итд. Тиме се мотивишу и ученици који имају другачија интересовања, или слабија постигнућа, да покажу различите способности у оквиру наставе хемије и постигну запажен резултат. Оваквим дипломама указује се на допринос ученика квалитетнијој настави и укупном успеху одељења.

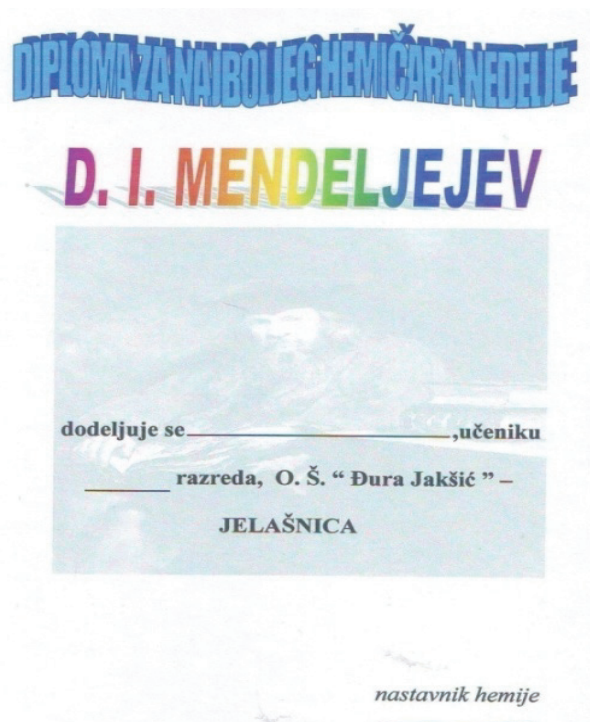
### ХУМОР

Хумор у настави хемије може интезивирати активност ученика на часу, али и помоћи у комуникацији ученик-ученик, односно ученик-наставник. Хумор делује опуштајуће на све учеснике у наставном процесу.

Комични сегменти часа хемије могу да се односе на: скечеве, шале и анегдоте из живота познатих научника.

Ученици изводе скечеве на часу или се у договору са другим наставницима и ученицима у току школске године организује један посебан час („час хумора“), према плану ваннаставних активности. У скечевима ученици глуме своје предметне наставнике или друге

<sup>а)</sup> „Дан смеха и скечева“, ОШ „Ђура Јакшић“, 2007/08. год.



Слика 3. Изглед дипломе: „Хемичар недеље“

ученике у комичним ситуацијама, које су се догодиле на часу, екскурзији, прослави матуре, причају доживљаје из школе, живота, и сл.).<sup>а)</sup>

Добар извор анегдота свакако су биографије познатих научника које су доступне на Интернету [3], поред књига и научно-популарних часописа. Ученици подједнако учествују у проналажену и припреми потребних информација пре обраде наставних јединица, а током обраде могу се активирати питањима на ову тему. У тренуцима када концентрација ученика опада може се испричати нека анегдота која ће их релаксирати. Анегдоте могу учинити лекцију приступачном и занимљивом. Некада је потребно убацити по коју досетку или упадицу из ситуација које потичу из свакодневног живота.

Успешност употребе комичних елемената у многоме ће зависити од способности и надарености (смисла за шалу) наставника, као креатора „климе“ на часу.

### БЕСЕДНИШТВО (РЕТОРИКА) И ЛОГИЧКА АРГУМЕНТАЦИЈА

Употреба реторике у настави хемије има за циљ не само упознавање ученика са њеним основним елементима, фигурама и историјатом, већ и усавршавање говорних способности ученика кроз садржаје из хемије.

Вежбање беседништва у хемији одвија се интерпретацијом разних примера (текстова из уџбеника или часописа) на стандардном језику и дијалекту (један текст може изгледати и звучати сасвим другачије, у зависности од тога ко чита или говори, како износи аргу-



Слика 2. Дебата: „Како заштити природу Јелашничког краја“  
Тим А: Ученици 7. и 8. разреда ОШ „Ђура Јакшић“ -Јелашница

менте, које стил користи, да ли се служи интонацијом и гестикулацијом). У читању и вежбању текстова учествују подједнако и наставници и ученици. Ученике треба мотивисати да сами састављају текстове на одређену тему, а затим интерпретирају самостално користећи их у различитим ситуацијама. Кроз беседништво ученици ближе упознају наставнички позив, јер наставник треба да буде добар говорник (од тога зависи атмосфера на часу и успех наставе).

Од посебног значаја за развој беседништва има и наша народна усмена књижевност (колерација наставе српског језика и хемије).

Употреба логичке аргументације има за циљ доказивања и оповргавања научних истина кроз изражавање дефиниција, узрока и последица, чињеница и аналогја. Вежбањем разних примера логичке аргументације код ученика се ствара и негују тачно и концизно изражавање и саопштавање научних истина.

Пример за дефиницију: „Угљоводоницу су органска једињења која садрже само два елемента, угљеник и водоник“; узрок-последица: „Угљоводоници ослобађају велику количину топлоте приликом сагоревања (садрже велики проценат угљеника), а као производи реакције настају угљеник(IV)-оксид ( $\text{CO}_2$ ) и вода ( $\text{H}_2\text{O}$ )“ и чињеницу: „Угљоводоници се могу наћи у нафти земног гаса и састојци су производа суве дестилације каменог угља“ [11].

## „ХЕМИЈСКО“ ПОЗОРИШТЕ

Идеја позоришта<sup>а)</sup> у хемији има за циљ да ученицима приближи ситуације из живота познатих научника (хемичара) и ближе их упозна са проблемима и идејама које су допринеле развоју науке, стављајући их у улогу научника и проналазача: Лавоазјеа (Antoine-Laurent de Lavoisier, 1743-1794), Менделејева (Дмитриј Иванович Менделеев, 1834-1907), Берцелијуса (Jöns Jacob Berzelius, 1779-1848), Далтона (John Dalton, 1766-1844), Пруста (Joseph Louis Proust, 1754-1826) и других [11].

У креирању и извођењу хемијског позоришта треба да учествује већина ђака, без обзира на њихове склоности за глуму. Избор тема из живота научника усагласити са предвиђеним наставним темама и јединицама из хемије. Представа могу организовати заједно наставници и ученици. Ученицима дати потпуну слободу приликом избора костима, кореографије и сценографије.

Допустити да сами искажу своје идеје и креативност. Представа се могу извести у оквиру ваннаставних активности, прослава, јубилеја, додатне наставе, уз сарадњу са другим школама на територији општине или града. У зависности од могућности може се организовати такмичење по задатим или слободним темама. Хемијско позориште развија способност за тимски рад, креативност и импровизацију, говорне вештине и естетику.

## „ХЕМИЈСКА“ ПОЕЗИЈА

Песме, ребуси, анаграми, пословице и укрштенице саставни су део уџбеника из хемије, наставних листова и збирки задатака. Њихов основни циљ је да додатно мотивишу и подстакну ученике на креативност, слободу изражавања, исказивања мишљења и ставова.

Ученици се могу позвати да самостално или у групи саставе неколико стихова на задату или слободну тему, али у вези с хемијском појмовима (као домаћи задатак, на часу вежбања или слободних активности).

Писање поезије на разне теме поред мотивације, доприноси повећању интересовања, креативности, саосећања и разумевања са другим ученицима и наставницима.

## „ЂАЧКА“ ХЕМИЈСКА ТЕРМИНОЛОГИЈА

При употреби страних речи и израза у настави хемије (из латинског, грчког, арапског, енглеског, француског и других језика) долази до погрешног изговарања као последица сложености и неразумевања термина. Највећи број погрешно изговорених термина јавља

<sup>а)</sup> 11. новембра у 11 сати, 11 минута и 11 секунди сваке године на ФСУ Јена одржава се Фашингсворлезунген („Faschingsvorlesungen“ - комично студентско предавање), традиција која потиче из средњег века (од старонемачке речи *vaschanc* или *vastschang* „Fastschank“ која означава последње пиће које се пије пре гозбе тј. јела). На Универзитету Јена студенти завршних година приређују представу у којој исмевају мане својих професора и њихова предавања, изводе пародије на разне теме, на пример: из живота познатих научника, све у циљу добре забаве. Поједини професори учествују у скечевима као глумци. Публика тј. студенти у току представе добијају слаткише на поклон од својих колега, студената-глумаца.



## Abstract

### CHEMISTRY CAN BE FUN

Milan D. STOJKOVIĆ

This work presents theoretical and practical applications of innovations and new ideas through the use of modern teaching aids, combining various types of lessons and teaching methods within the subject of chemistry, the aim of which is to improve the quality of teaching, develop creativity, additionally motivate students, and make chemistry interesting and fun.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шишовић, Д., Бојовић, С. (1999). Ставови ученика првог разреда гимназије према настави хемије. *Насиљава и васпитање*, 48, 3-4, 352-364.
2. Woest, V. (1997). *Den Chemieunterricht neu denken: Anregungen für eine zeitgemässe Gestaltung*. Leuchtturm-Verlag, Darmstadt.
3. Stojkovic, M. D., Kostic, D. A. (2009). Utilization of Contemporary Tools in Teaching Chemistry-Computers, Computer Programs and Internet. *Chemistry* 18, 4, 108-118.
4. Павловић-Бабић, Д., Бауцал, А., Кузмановић, Д. (2006). *Научна писменост, PISA 2003 и PISA 2006*. Министарство Просвете Републике Србије, Завод за вредновање квалитета образовања и васпитања, Институт за психологију Филозофског факултета Универзитета у Београду, Београд.
5. Bojko, P. (2005). *Ausbildung von Methodenkompetenz im Chemieunterricht: Entwicklung, Erprobung und Evaluation von Unterrichtsmodulen zur Ausbildung von Kompetenzen im Umgang mit Texten und bei der Planung, Durchführung und Auswertung von Experimenten* (Dissertation). Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena, S. 1-10.
6. Stojković, M. D. (2009). *Zašto se PISA test ne može primeniti na školski sistem u Srbiji? Istraživački projekat OŠ „Đura Jakšić“-Jelašnica*. Необјављени рукопис
7. Havelka, N. (2000). *Učenik i nastavnik u obrazovnom procesu*. Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd.
8. Levine, M. (2002). *A mind at the time*. Simon & Schuster: New York.
9. Мандић, Љ., Королија, Ј. и Даниловић, Д. (2005). *Хемија за 7 разред основне школе*. Завод за уџбенике и наставна средства, Београд.
10. Stojanović, M., D. Vasić. (1991). *Osnove informatike i računarstva za 8 razred osnovne škole*. Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd.
11. Vrste pismenih pitanja, <http://www.carnet.hr/referalni/obrazovni/spzit/pismeni/teorija/pitanja.html>
12. Herak, J. (1979). *Didaktički temelji početne nastave kemije*. Školska knjiga, Zagreb.
13. Debate, Wikipedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Debate>



## АПРИЛСКИ ДАНИ ПРОСВЕТНИХ РАДНИКА СРБИЈЕ СЕМИНАР ЗА ПРОФЕСОРЕ И НАСТАВНИКЕ ХЕМИЈЕ

Као и претходне двадесетичетири године, Српско хемијско друштво и Хемијски факултет Универзитета у Београду организовали су Семинар за професоре и наставнике хемије у оквиру Априлских дана просветних радника Србије. Овај двадесетдруги семинар (прихваћен од ЗУОВа и вреднован са 12 сати за усавршавање наставника) одржан је 26. и 27. априла 2011. године на Хемијском факултету у Београду.

Семинар је, као и увек, био посвећен како проблемима наставе хемије у школама, тако и иновацијама знања наставника и професора хемије, И ове године било је укупно осам предавања, од чега су два била наставе хемије, а осталих шест из новијих трендова у хемији или "хемијски општеобразовно". Програм Семинара објављен је у Хемијском прегледу број 1 за ову годину. Одржана су сва планирана предавања. Према мишљењу консултованих учесника и чланова Организационог одбора Семинара (Р. М. Јанков, Д. Тривић, Н. Половић, В Вукотић и И. Матијашевић), теме предавања су биле веома интересантне, а сви предавачи били су одлични и добро су прилагодили ниво предавања аудиторијуму.

Другог дана Семинара (уместо Трибине) садржај Априлских дана обогаћен је радовима ученика који су рађени у неколико десетина школа у Србији и били посвећени Међународној години хемије (2011).

На Семинару је регистровано 218 учесника. Сваки учесник Семинара је, као део материјала који се стиче котизацијом, добио потврду о учешћу и књижицу у којој је био штампан програм Семинара са изводима предавања (на по једној страници). Као и претходних година, сви предавачи су предали копије својих презентација. Учесници Семинара су обавештени да све презентације (као и презентације предавања са претходних Семинара) могу бесплатно да преузму са Интернет презентације Семинара Априлски дани која се налази на ВЕБ страници Српског хемијског друштва. На тај начин омогућена је и доступност презентација професорима хемије и другим заинтересованим који нису учествовали на Семинару Априлски дани.

Ратко М. Јанков