

ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД

год. 52

бр. 5 (ноембар)

YU ISSN04406826

UDC 54.001.93

ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД CHEMICAL REVIEW



Годиште 52

број 5
новембар

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

Volume 52
NUMBER 5
(November)

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

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
office@ratkovicdesign.net

САДРЖАЈ

ЧЛАНЦИ

Јован М. ТАДИЋ, Војин М. ТАДИЋ
Jovan M. TADIĆ, Vojin M. TADIĆ

ТИК ТАК...
TIC-TAC 114

Лена АРИЗАНОВИЋ
Lena ARIZANOVIĆ

КРЕМЕ ПРОТИВ СТАРЕЊА: ИСТИНА ИЛИ ЗАБЛУДА
ANTI-AGING CREAMS: TRUE OR FALLACY 119

Ерне Е. КИШ, Горан Ц. БОШКОВИЋ, Ференц Е. КИШ
Ernő E. KISS, Goran C. BOŠKOVIĆ and Ferenc E. KISS

ДРУШТВЕНИ И ЕКОНОМСКИ ЗНАЧАЈ КАТАЛИЗЕ
SOCIAL AND ECONOMICAL IMPORTANCE OF CATALYSIS .. 122

Мирослава СТОЈИН
Miroslava STOJIN

ЛЕКОВИТА СВОЈСТВА БРУСНИЦЕ
CRANBERRY HEALTH BENEFITS 129

Јелена М. АНДРИЋ, Душан Н. СРЕДОЈЕВИЋ, Снежана Д.
ЗАРИЋ

Jelena M. ANDRIĆ, Dušan N. SREDOJEVIĆ, Snežana ZARIĆ

КЕМБРИЧКА КРИСТАЛОГРАФСКА БАНКА ПОДАТАКА (CSD)
CAMBRIDGE STRUCTURAL DATABASE (CSD) 133

ХЕМИЈА У ШКОЛИ

Мелиха ЗЕЈНИЛАГИЋ-ХАЈРИЋ, Инес НУИЋ
Meliha ZEJNILAGIĆ-HAJRIĆ, Ines NUIĆ

АМЕДЕО АВОГАДРО И ПОЈАМ МОЛЕКУЛЕ. МОЛ
AMEDEO AVOGADRO AND THE MOLECULE. THE MOLE ... 137

СЕМИНАР ЗА ПРОФЕСОРЕ ХЕМИЈЕ 140



УВОДНИК

Добродошли на прославу 114. годишњице Друштва. **Свечана и Изборна скупштина СХД**, које се организују поводом дана оснивања Друштва (15. новембар 1897. године по старом календару), биће одржане у среду, **14. децембра 2011.** године у Свечаној сали **САНУ** у Београду, Кнез Михаилова 35, са почетком у 11.00 часова.

Клатрати су молекулски композити састављени од два једињења: једног који се може назвати домаћином (енг. host) и једног који се може назвати гостом (енг. guest). Називају се још и молекулска једињења, инклузиони комплекси, "host-guest" комплекси и адукти. Метан хидрат је пример клатрата. У раду "*Тик-так*" два су аутора: **Јован М. Тадић** и **Војин М. Тадић**, први из САД а други из Београда, описала хронологију развоја свести о општој опасности којој смо изложени (а о којој велика већина људи не поседује ама баш никакво знање): о опасности ослобађања метана из леда.

Кожа с годинама губи еластичност и чврстоћу па је подложнија борању, уз бројне узрочнике настајања бора (деловање слободних радикалских врста у различитим физиолошким оксидативним процесима које је појачано деловањем UV). Настанак бора је последица смањене продукције еластина и колагена у организму. Поред тога проценат воде у људском организму опада са старењем, услед чега је кожа мање хидрирана, што такође утиче на настанак бора. Креме против старења (anti-aging), тј. "анти-ејд" креме, како се рекламирају на нашим просторима, осмишљене су са циљем да отклоне или умање неправилности које се јављају са годинама на кожи. Колико ови производи заиста могу помоћи? О томе нам, у чланку "*Креме против старења: истина или заблуда*" пише **Лена Аризановић**, студент биохемије са Хемијског факултета у Београду.

Чланак "*Друштвени и економски значај катализе*", аутора **Ернеа Е. Киша**, **Горана Ц. Бошковића** и **Ференца Е. Киша** (са Технолошког факултета у Новом Саду) је наставак рада "*Настанак катализе*" ових аутора (који је објављен у *Хемијском ирепледу* **51** (2010) 79. У новом раду аутори пишу о улози коју ће катализа-

тори имати и у 21. веку у производњи, трансформацији и ускладиштавању енергије, производњи нових и високовредних производа, производњи хране и лекова. Посебно истакнуту улогу у наредном периоду катализатори ће имати у очувању здраве животне средине.

Брусница, заједно са боровницом и конкорд гроњем, једно је од три северноамеричка домаћа воћа које се гаји комерцијално. Иако су за сада доступни само прелиминарни резултати истраживања лековитих својстава који упућују на лековитост састава плодова биљке бруснице, можемо се надати да ће даља истраживања разјаснити тачан механизам дејства који ова једињења имају на живе системе. **Мирослава Стојин**, студент биохемије, у свом чланку "*Лековита својства бруснице*" описала је нека од тих својстава која су до сада утврђена.

Кембричка структурна банка података (Cambridge Structural Database - CSD) садржи више од пет стотине хиљада кристалних структура малих молекула (501857 структура, податак од јануара 2010. године). Око 150 нових кристалних структура се архивира сваког дана. CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre) игра улогу званичне ризнице података о кристалним структурама за више од 50 водећих научних часописа. Рад о "*Кембричкој кристалографској банци података (CSD)*" написали су **Јелена М. Андрић**, **Душан Н. Средојевић** и **Снежана Д. Зарић**, сви са Хемијског факултета, Универзитета у Београду, Србија. CSD сада има значајну улогу у различитим областима истраживања, не само на пољу проучавања супрамолекулске хемије већ и у области информатике која омогућава да се на основу анализе великог број података дође до нових закључака.

Од 6. септембра 2011. године започела је реализација програма стручног усавршавања професора хемије под називом: **НАСТАВНА СЕКЦИЈА ИЗ ХЕМИЈЕ**. О детаљима ове активности Српског хемијског друштва можете прочитати у овом броју на стр. 140, у рубрици *Хемија из/за школе*.

Ратко М. Јанков



ЧЛАНЦИ



Јован М. ТАДИЋ¹, Војин М. ТАДИЋ²

1. NASA Ames Research Center, Moffett Field, CA 94035, USA (jotadic@lycos.com)

2. Институт за Биолошка Истраживања "Синиша Станковић", Булевар деспота Стефана 142, 11000 Београд, Србија

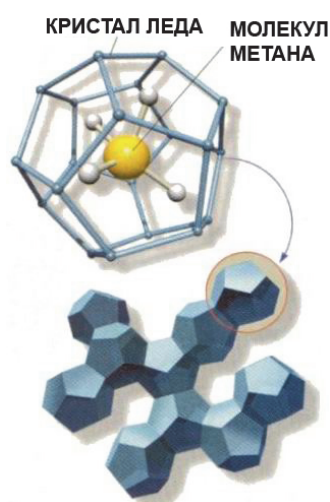
ТИК ТАК...

На шта вас асоцира ТИК-ТАК? Ако изузмемо бомбонице за освежавање даха и заборавимо на час на дигиталне уређаје, сетићемо се да је у време старих добрих сатова са опругом ово био звук паклене машине, односно темпираних бомбе. Ауторима овог текста учинило се прикладним да одаберу баш овај наслов из разлога што седимо на једној оваквој „бомби“... Ту „бомбу“ чују само стручњаци упућени у тему. У овом раду описана је хронологија развоја свести о општој опасности којој смо изложени а о којој велика већина људи не поседује ама баш никакво знање. Срећа што је екологија постала „fancy“ наука, па ће ако не због насушне потребе, а оно бар због моде многи потрчати да купе „сажвакане“ верзије овог проблема у дневној штампи, јер ко би се још трудио да се мало боље упути у било шта. А и што би када му Болоња то дозвољавала...но вратимо се теми.

КРАТКА ИСТОРИЈА МЕТАН ХИДРАТА

Прича је почела у раном XIX веку када су два великана науке, Хемфри Дејви (Sir Humphry Davy) и његов тадашњи асистент Мајкл Фарадеј (Michael Faraday), открили да се смеше хлор-вода замрзавају на нешто вишим температурама од чисте воде. Изгледало је да присуство хлора на неки начин стабилизује чврсто агрегатно стање воде. Касније у XIX веку је утврђено да, иако нема класичног хемијског везивања, инклузије мањих молекула у кристалну решетку воде могу исту стабилизовати мењајући јој физичка својства. Ово је довело до открића једне групе једињења која су названа клатрати. Дакле, клатрати су молекулски композити састављени од два једињења, једног који се може назвати домаћином (енг. host) и једног који се може назвати гостом (енг. guest). Називају се још и молекулска једињења, инклузиони комплекси, „host-guest“ комплекси и адукти. Метан хидрат је пример клатрата.

Следећи сусрет са клатратима, ако изузмемо спорадична академска испитивања, десио се негде око 1930. када је Хамершмит (E. G. Hammerschmidt) установио да формирање клатрата и његово таложење на унутрашњим зидовима цеви, у областима са нижом



Слика 1. Приказ кристалне решетке метан хидрата. Молекул метана налази се у кавезу кога чине молекули воде.

температуром, смањује пропусну моћ цевовода природног гаса смањивањем ефективног пречника цеви. Уследило је испитивање адитива који би ово предупредили као и физичких околности у којима клатрати настају.

Први сусрет са клатратима природног порекла, конкретно метан хидратом (Слика 1), десио се 1960. године на Мезојака пољу у западном Сибиру, када је примећено да се као компонента подземних седимената јавља нешто названо „чврсти природни гас“. Убрзо после тога је и испод пермафроста^{а)} на Аљасци нађена иста супстанца.

Већ десет година касније почеле су спекулације да се метан хидрат вероватно може наћи и на дну океана а не само као компонента пермафроста. Први доказ је стигао са дна Црног мора, Совјетски научници су 1974. године извадили веће комаде метан хидрата превазилазећи до тада присутне проблеме нестабилности и дисоцијације узорака приликом покушаја вађења. Током 80-их углавном су процењивана налазишта као и економичност могуће експлоатације, док је прави узлет ова тема доживела 90-их када су еколошка питања постајала све важнија, потребе за природним гасом веће а отпочела је и трка водећих нација у развоју технологије за коју се веровало да може да обезбеди гориво за чита-

а) Земљиште залеђено у континуитету најмање две године.

ву планету у периоду од наредних неколико стотина година. Заправо процене су да су резерве метан хидрата дупло веће од свих осталих фосилних горива заједно и износе око 11 милиона трилиона кубних метара! Економија је била ентузијастична, а екологија као и увек.....несхваћена довољно.

МЕТАН И ЕФЕКАТ СТАКЛЕНЕ БАШТЕ

Да би се схватио обим потенцијалне претње на час ћемо се позабавити једном сродном али ипак различитом темом - метаном у атмосфери. Сви смо чули за ефекат стаклене баште. Без жеље да улазимо у детаље овог феномена, подсетићемо се да се феномен јавља тако што гасови присутни у атмосфери, који апсорбују зрачење у инфрацрвеном делу спектра, хватају“ одлазеће зрачење са Земље не дозвољавајући му да је напусти, а затим га реемитују у свим правцима, чиме заправо енергију овог зрачења претварају у топлотну енергију која се делом задржава у атмосфери. Ово узрокује повишење температуре које се још назива и ефекат стаклене баште. Најпознатији гасови стаклене баште су гасовита вода, угљен диоксид, метан, азотови оксиди и озон. Уобичајено је да се гасови стаклене баште негативно конотирају, мало се пажње обраћа на чињеницу да су они предпоставка живота какав данас постоји на Земљи јер би без њих температура планете била у просеку за 33 °C нижа у односу на тренутну, што би променило гостољубивост планете из основа [1].

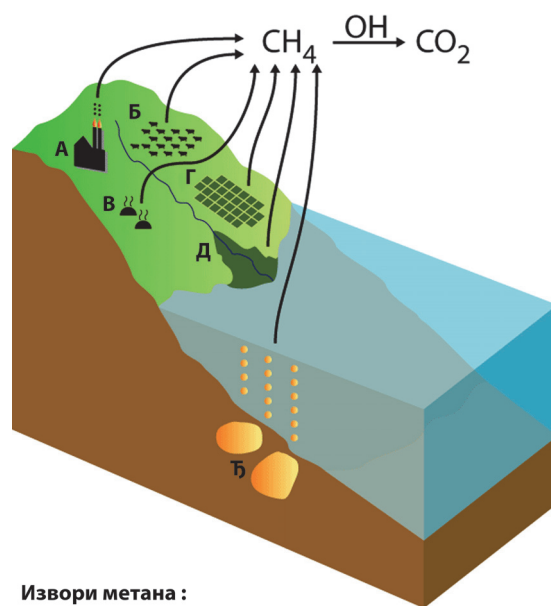
Као што се види, метан се високо котира као један од најважнијих гасова стаклене баште. Допринос метана укупном ефекту стаклене баште износи негде до ~10%, и то захваљујући значајно мањим концентрацијама (1770 *ppb*) од угљен-диоксида (који доприноси 9-26% са концентрацијом 400 *ppm*) [2]. Када би им концентрације биле исте, метан би доприносио 20-25 пута више од угљен-диоксида јер значајније апсорбује у инфрацрвеној области!

Који су извори метана у атмосфери? Тренутно је пољопривреда најзначајнији извор атмосферског метана, за којом следе експлоатација и прерада фосилних горива и депоније смећа, што чини скоро 90% укупно емитованог метана (Слика 2). Количина која се годишње емитује износи тренутно око 600 Tg [3]. Атмосферско време живота метана износи 8,4 година а због инертне природе практично једини процес уклањања метана чини реакција са ОН радикалом.

У пре-индустријско време концентрација метана износила је око 700 *ppb*, што значи да је до данас порасла ~2,5 пута. И на крају долази забрињавајући податак, од почетка 2007. године концентрација атмосферског метана је поново почела да расте после готово целе декаде мировања, указујући на појаву нових извора од којих су највероватнији отапање пермафроста и ослобађање метан хидрата са дна океана [4].

ШТА АКО?

Јасно је да на свету постоје огромне резерве метана у облику метан хидрата настале заробљавањем биогеног метана насталог активношћу бактерија, на великим



Извори метана :

- А. "Цурење" рударког и природног гаса
- Б. Пољопривреда : преживари
- В. Депоније
- Г. Пољопривреда : пиринчана поља
- Д. Влажна земљишта
- Ђ. Хидрати

Слика 2. Извори атмосферског метана

притисцима и у релативно хладном окружењу океанског дна, углавном на ободима континената. Највеће насlage налазе се на дубинама око 500 m у слојевима дебљине и до пар стотина метара. Које би то околности могле довести до ослобађања овог метана у атмосферу? Какве би биле последице? Да ли би то представљало један од оних крупних догађаја у историји планете који би се могао поредити са ударом астероида и масовним изумирањима врста? Шта би човек могао да уради ако до тога дође? Ово су питања која заокупљају пажњу климатолога у последње време. Најмрачније прогнозе кажу да би услед неколико фактора, од којих су неки јаки подморски земљотреси, нарушавање динамике топлотних океанских струја [5], или чак бушење дна ради експлоатације самог метан хидрата могло доћи до ослобађања довољне количине метана из метан хидрата да покрене серију догађаја који би даље утицало на повећање концентрације угљен диоксида и водене паре, а који би додатно утицали на повишење температуре планете [6]. Интересантна је и индикативна динамика настајања и нестајања неколико последњих ледених доба. Наиме, изгледа да је настанак ледених доба био много спорији и постепенији процес него престанак који се изгледа дешавао за свега 50-ак година [7]! Постоје шпекулације да је узрок управо ослобађање метан хидрата, што на први поглед може изгледати чудно ако се има у виду да је он стабилнији управо на нижим температурама!? Међутим, уласком у ледено доба све је више акумулираног леда на копну и све нижи ниво мора, тако да је и хидростатички притисак на океанско дно слабији, што више него компензује нижу температуру, па може доћи до наглих ослобађања метана из хидрата. Ова хипотеза тренутно се сматра мало

вероватном јер се не примећује значајније одступање односа заступљености изотопа C^{12}/C^{14} у том периоду, а што би се десило у случају наглог ослобађања, јер је метан из метан хидрата сиромашнији у C^{14} због дугог трајне изолованости на океанском дну. C^{14} има период полуживота од свега ~5500 година [8, 9, 10, 11].

Да ли је већ почело ослобађање метана у озбиљнијим размерама? Најновија испитивања делују обесхрабрујуће. Наиме иако је мало вероватно да се промене просечних температура од пар степени, којих смо сведоци, могу драстично одразити на ослобађање метан хидрата на већим дубинама, проблем представља Арктички океан где је хидрат заробљен на мањим дубинама, више као последица ниских температура а мање као последица високих притисака. Наиме, у водама сибирског арктичког појаса 2008. године измерена је концентрација метана чак и до 100 пута виша од нормалне у морској води [12, 13]. Сматра се да је узрок овоме отварање пролаза у подморском пермафросту кроз које се ослобађа метан. Уколико би се наставио овај тренд, може се показати да је количина метана која би се могла ослободити у кратком року из арктичког појаса била око 50 Gt. Ово би повећало количину атмосферског метана 12 пута, односно дуплирало ефекат стаклене баште који тренутно потиче од угљен-диоксида [14, 15].

Последице би свакако биле драматичне, и вероватно би се свеле на значајно хладнији почетни период након ослобађања, за којим би следило драстично отопљавање. Зашто хладнији ако је метан гас стаклене баште? Познато је да је смеша метана и ваздух експлозивна у концентрацијама метана од 5-15%. Ослобађање метана вероватно би било праћено експлозијама и пожарима који би подигли огромне количине пепела и прашине у атмосферу, а за које је познато да одбијају сунчево зрачење пре него што доспе на површину земље, чиме би се проузроковало привремено глобално захлађење. Међутим, време живота аеросола у атмосфери је знатно краће од времена живота гасова чија би се концентрација повећала - метана и угљен диоксида. После испирања аеросола из атмосфере дошло би до наглог отопљавања, уз вероватно смењивање врло хладних и врло топлих година у прелазној фази, што би још погубније деловало на живи свет. Уз то, само ослобађање метана из океана изазива феномен познат као океанска аноксија, односно мехурићи метана са собом повлаче и растворени кисеоник, остављајући живи свет океана без основног предуслова за живот. Као могући узрок једног од највећих изумирања у историји планете пре 251 милиона година наводи се и ослобађање метан хидрата. У овом догађају, познатом као Перм-Тријас изумирање, нестало је 96% морских и 70% копнених врста биљака и животиња, укључујући и инсекте што је реткост у масовним изумирањима [16]. Опоравак живог света је трајао 10-100 милиона година.

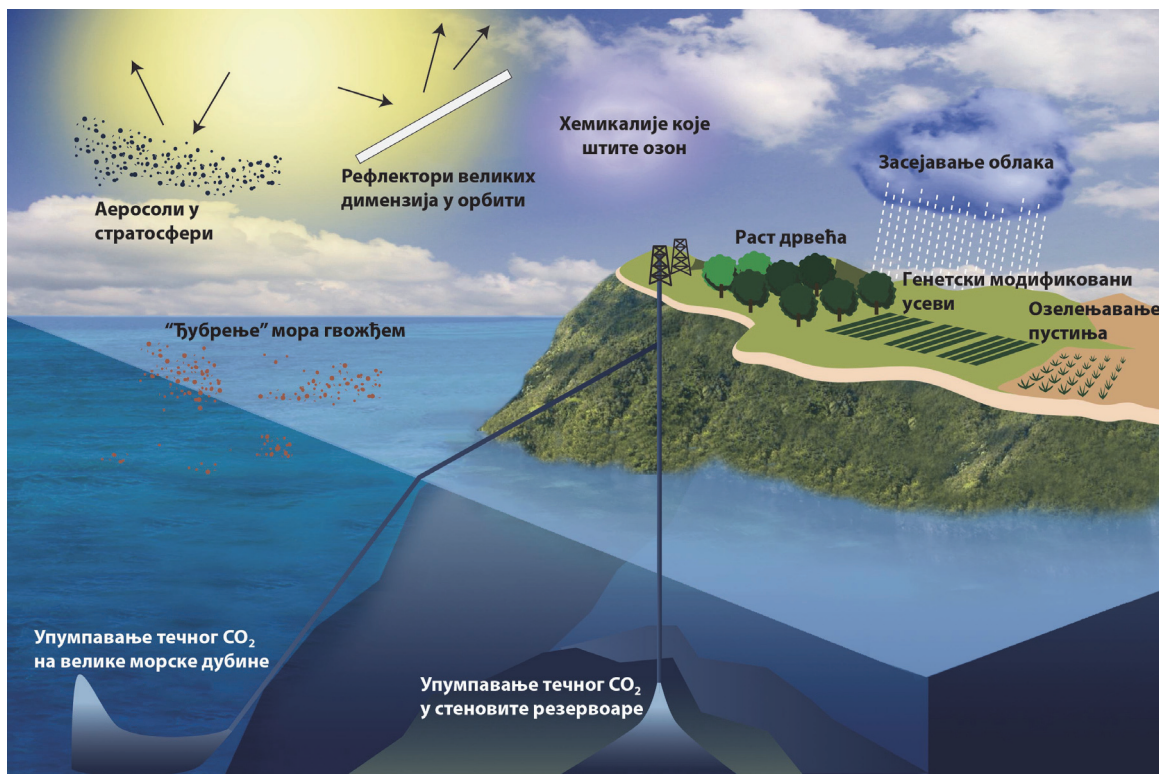
А ШТА САД?

С обзиром да се суочавамо са озбиљном претњом, а притом механизми који доводе до климатских промена нису још увек у потпуности схваћени, поставља се

питање како третирати настале проблеме. Низ различитих одговора на ове изазове уобличио се у посебну научну дисциплину која се назива геоинжењеринг. У последње време је предложен читав низ иновативних решења која би, у случају да напори за смањење емисије штетних гасова стаклене баште не уроде плодом, представљала очајнички покушај да се ствари исправе још једном манипулацијом глобалним ефектима/последницама. Генерално се ове идеје фокусирају на два битна елемента климе: количину сунчевог зрачења које доспева до земље и концентрацију гасова стаклене баште у атмосфери. Наиме, уколико би се концентрација угљен-диоксида дуплирала, израчунато је да је "вишак" зрачења који доспева на земљу износи негде око 1,8 %, сто значи да управо толико зрачења треба вештачким путем вратити у космос. Како? Једна од најпопуларнијих идеја је вештачка емисија сулфатног аеросола, или гасова који садрже сумпор а прекурсори су сулфатног аеросола. Идеју је изнео Нобеловац Krutzen (Paul Jozef Crutzen) просто имитирајући природне процесе [17]. Наиме, после ерупције вулкана Пинатубо 1991. уследила је година у којој је температуре земљине површине била просечно 0,5 °C нижа [18]. Проблем је у томе што би се на овај начин у атмосферу унеле значајне количине сумпора, па би се можда утицало на рН падавина, десило би се ново изумирање шума, закишељавање водотокова и океана. У катастрофичном сценарију могло би се десити да страдају морске једноћелијске алге које су највећи произвођачи кисеоника на планети јер не могу да синтетишу ћелијске компоненте на ниским рН вредностима околине, па би као последица могла опати и глобална концентрација кисеоника. Могли би се емитовати и неки други материјали, као што су силикати, али са непознатим последицама. У друге опције спада "ђубрење" мора. Наиме, ограничавајући фактор развоја алги често је недостатак нутријената, а врло често баш гвожђа, па су аутори овог 'решења' предложили да се вештачким путем море ђубри солима гвожђа, са идејом да се развијају алге које би апсорбовале угљен диоксид из атмосфере. Након завршеног животног циклуса ове алге падале би на дно уклањајући тако апсорбовани угљеник из циклуса угљеника на неко време. Постоје и друге идеје, као емисија малих алуминијумских балончића који би лебдели у стратосфери на одређеној висини десетак година и рефлектовали део зрачења назад, затим засејавање атмосфере вештачким нуклеусима за кондензацију воде, чиме би се слој облака навлачио и тамо где га нема, а он природно рефлектује зрачење назад у космос, итд. Комплетна шема описаних идеја приказана је на слици 2. Питање је само да ли се на овај начин једном интервенцијом оправдава друга, и постајемо ли таоци низа импровизација које воде у непознатом правцу.

КЛИМАТОЛОГИЈА – МУЛИДИСЦИПЛИНАРНА ОБЛАСТ

Описани феномени спадају у област интересовања једне релативно новије науке – климатологије. Ова наука бави се проучавањем климе, историје климе,



Слика 3. На слици су илустроване најпопуларније технологије које би могле довести до смањења концентрације гасова стаклене баште

пројекцијама будућих климатских промена, итд. У њој се прожимају географија, физика, хемија, океанографија, метеорологија, биологија, педологија, математика, па чак понекад и политикологија и економија. Углавном се радови у овој области фокусирају у једној од три сфере, теренским истраживањима и мерењима, лабораторијским испитивањима и моделовању. Наиме, као и у другим наукама циљ климатологије је да схвати законе климатских догађања, те да их инструментализује у циљу општег добра. Ово се постиже изградњом хеуристичких модела који не само да се користе ради објашњења постојећег стања већ и ради пројекција различитих климатских сценарија који могу бити и мало вероватни. Нажалост, једноставни модели који се користе рецимо у физици, попут математичког клатна или стрме равни, не функционишу у климатологији. Што једноставнији модел то је већи степен одступања од реалности. Диференцијалне једначине се овде често или не могу решавати или не могу уопште ни написати. У циљу прогноза користе се често вештачке неуронске мреже које су у стању да уоче имплицитне функционалне релације између посматраних појава, без аналитичког израза. На овом терену истраживач мора бити свесан да свака појава има више узрока и последица што често доводи до погрешно схваћених закономерности. Аутори ће, навести неколико амбивалентних феномена из ове области.

Као прво, свима је познато да је масовна сеча шума, позната још и као дефорестација ради добијања већих пољопривредних површина, битан фактор угрожавања еколошке равнотеже у природи. Свима је поз-

нато да иста појава утиче и на ефекат стаклене баште, јер су шуме значајан апсорбер угљен-диоксида, који остаје заробљен у дрвној маси у облику угљеничних једињења у дужем периоду. Али мало ко зна да сеча шума утиче и на смањење ефекта стаклене баште!? Наиме, посматрано из Свемира, површине под шумом су тамније од површина под пољопривредним културама, што значи да шумски предели слабије рефлектују сунчево зрачење, односно енергија зрачења које падне на шуме у већем проценту остаје заробљена на земљи. Стручним речником речено, шумски предели имају мањи алbedo, где је алbedo реч која означава рефлективност објекта у односу на сунчево зрачење. Као последица јавља се питање колико ефекат смањења алbedo земље смањује ефекат одсуства шума из равнотеже угљеничног циклуса, односно који је од та два ефекта јачи? Очигледна истина се претворила у главоломку.

Други питање је питање да ли коришћење биогорива, у првој реду биоетанола и биодизела смањује ефекат стаклене баште? Тривијалан одговор је ДА, јер се у атмосферу враћа иста количина угљен диоксида која је у та горива инкорпорирана од стране биљака у предходној сезони. Делује једноставно а онда следи анализа: тренутна концентрација угљен диоксида у атмосфери је резултат равнотеже између процеса емитовања и процеса апсорбовања. То је нека врста динамичке равнотеже, односно хомеостаза. Уколико прелазимо исту километражу и емитујемо исту количину угљен диоксида користећи биогорива као што смо и раније чинили користећи фосилна горива, и ако је тада равнотежа била угрожена већом емисијом него ап-

сорпцијом, онда је то и сада случај, јер се опет емитује иста количина угљеника. Молекули немају личну карту и матични број грађана, односно не носе са собом информацију одакле потичу. Где је уштеда и смањење емисије штетних гасова? Нема је. Аутори овог текста би се кладили да велика већина еколога не зна одговор на ово питање. А решење је скривено ту негде. Користећи рецимо кукуруз за производњу биоетанола и сагоревајући тај биоетанол ми ослобађамо исту ону количину угљен диоксида која би се иовако ослободила кроз употребу кукуруза у друге сврхе, али овако добијамо и користан рад користећи моторе са унутрашњим сагоревањем. Да се возимо трошећи фосилно гориво, ослобођена количина угљен диоксида би била приближно душла, јер би кукуруз пласиран углавном кроз сточну храну на крају опет ослободио угљен диоксид, поред угљен диоксида ослобођеног из фосилних горива. Користећи биоетанол добијен из кукуруза заиста се смањује емисија угљен диоксида али с друге стране нема довољно енергетских компонената сточне хране на тржишту што изазива поремећаје на тржишту хране и повећање цена. Практично смо платили амбицију да задржимо исте пређене километраже кроз цену хране. Можда би се ефекти смањења емисије могли постићи редефинисањем начина обављања саобраћаја. Ово је врло компликована ситуација и захтева детаљну анализу.

Као трећи случај могао би се навести проблем воде. Наиме, на планети Земљи постоји ограничена количина воде. Она се налази подељена у три агрегатна стања, а удео сваког од њих зависи од просечне температуре планете. Што хладније то је већи удео леда, што топлије то је више воде гасовитог агрегатног стања. Пошто је вода у гасовитом стању изузетно моћан гас стаклене баште (доприноси 36-66 %) [19], произилази да бар што се воде тиче, загревање планете делује као самопојачавајући феномен по принципу топлије-више гасовите воде-још топлије-још више гасовите воде. То је елементарна логика. Проблем је међутим у томе што више гасовите воде подстиче стварање више облака који опет мењају слику повећавајући земљин алbedo. С друге стране они и спречавају напуштање зрачења са земље утичући на повећавање температуре. NASA је закључила да различите врсте облака различито утичу на баланс између ова два супротстављена аспекта дејства облака, тако да виши танки облаци, цируси, појачавају ефекат стаклене баште, док нижи облаци, стратокумулуси смањују овај ефекат. Укупни ефекат облачности је ипак такав да је земљина површина хладнија него када, уз исту концентрацију воде, не би било облака уопште [20].

Као четврти привидни парадокс из климатологије аутори би навели феномен који је изненадио све моделаре пре пар година и инспирисао измене у глобалним моделима. Реч је о стратосферској води. Наиме, од 2000. године до данас примећено је успоравање тренда повишења просечних температуре које модели климе, односно ефекта стаклене баште базирани на угљендиоксиду као кључном гасу стаклене баште, апсолутно

нису могли да предвиде. Изгледа да се земља спорije загрева док неки чак тврде и да се мало хлади (2008. је била најхладнија година од 2000.). Ово није конзистентно са повећањем емисије угљен диоксида које се неоспорно десило. Поред бројних других слабости, као на пример релативно лоше симулације атмосферских услова који владају у тропопаузи ово је проузроковало ново тражење карики која недостаје. Многи су се вратили води, као ипак најважнијем гасу стаклене баште. Концентрација воде се прати систематски и у тропосфери и у стратосфери од средине деведесетих а и пре тога спорадично. Изгледа да је у периоду 1980.-2000. године дошло до битног повишења концентрације стратосферске воде које је по неким проценама повећало ефекат стаклене баште за око 30 % [20]. Нажалост, услед недостатка података закључци се могу извличити само индиректно. С друге стране, веома је добро документовано да од 2000. до данас концентрација стратосферске воде опада, што је велико изненађење за углавном трендовски оријентисане моделе и моделаре [21]. Процењује се да је ово снижавање утицало и на смањење загревања планете за бар 25 % у том периоду [22].

Узроци ових појава, претходног повишења и скопашњег снижавања концентрација стратосферске гасовите воде остају, нажалост, непознати. Изгледа да је утицај воде на промене климе ипак битно израженији од раније претпостављаног, и то оне мале фракције воде која се налази у стратосфери. Наше разумевање сила које покрећу климу још је далеко од задовољавајућег, и вероватно је да ће у наредном периоду фокус пажње бити усмерен управо на проблем стратосферске воде, што се може закључити и из серије научних саопштења најновијих датума на ту тему.

Теме из ове области, уз сву своју комплексност, мултидисциплинарност, цивилизацијски значај, уз то далеко од коначних решења, нуде неисцрпан извор инспирације за све оне којима је наука и хоби а не само посао.

Abstract

TIC-TAC

Jovan M. TADIĆ, NASA Ames Research Center, USA and
Vojin M. TADIĆ, Institute „S.Stanković“, Belgrade, Serbia

The history of methane-hydrate began with accidental experimental findings by Humphry Davy and Michael Faraday in the beginning of 19th century, and somewhat later by Hammerschmith. The recognition of the use of methane-hydrates as a potential energy source is a more recent event, the conciseness about that was developing in the second half, and before the end of 20th century.

Methane-hydrates are a sink for methane. Since methane contributes to the overall greenhouse effect by ~10%, its atmospheric concentration has increased 2.5 times since pre-industrial times and that it is 20-25 times more potent greenhouse gas than carbon dioxide it became clear that its exploitation of methane-hydrate is connected with serious ecological risks.

It seems that natural deposits of methane-hydrate are already destabilized as a consequence of global warming, and that massive release of methane became common even without the destabilization connected to exploitation.

In East Siberian Arctic waters concentrations of methane 100 times higher than usual were found in 2008. Cataclysmic scenario warns that, if this trend is not stopped, enough methane could be released in a very short time to double the greenhouse effect.

A whole array of techniques are suggested, commonly named as geoengineering, which are essentially artificial mechanisms to maintain thermal balance on the planet. The most popular are emissions of artificial aerosol which would reflect a portion of sunlight back to space, pumping liquid carbon-dioxide to great ocean depths or deep empty caves, forestation, fertilization of the ocean by iron inducing algae bloom, artificial nucleation of the clouds, etc.

Unstoppable development of the civilization and industry implies increasing demand for energy sources that would provide stable supplies in longer periods of time. One of them, for sure, could be natural deposits of methane hydrate. However, before massive exploitation all aspects of such a step should be analyzed very carefully.

ЛИТЕРАТУРА

1. T.R. Karl, K.E. Trenberth (2003), "Modern Global Climate Change", *Science* 302 (5651), 1719-1723.
2. J.T. Kiehl, K.E. Trenberth (1997), "Earth's Annual Global Mean Energy Budget", *Bull. Amer. Meteor. Soc* 78 (2), 197-208.
3. J. Lelieveld, P.J. Crutzen, F.J. Dentener (1998), "Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane", *Tellus Ser. B* 50 (2), 128-150.
4. M. Rigby, R.G. Prinn, P.J. Fraser, P.G. Simmonds, R.L. Langenfelds, J. Huang, D.M. Cunnold, L.P. Steele, P.B. Krummel, R.F. Weiss, S. O'Doherty, P.K. Salameh, H.J. Wang, C.M. Harth, J. Mühle, L.W. Porter (2008), "Renewed growth of atmospheric methane", *Geophys. Res. Lett.* 35 (22), L22805, 6pp.
5. R.F. Spielhagen, K. Werner, S.A. Sørensen, K. Zamelczyk, E. Kandiano, G. Budeus, K. Husum, T.M. Marchitto, M. Hald (2011), "Enhanced Modern Heat Transfer to the Arctic by Warm Atlantic Water", *Science* 331 (6016), 450-453.
6. <http://www.global-warming-geo-engineering.org/DOE-Meeting/Catastrophic-Methane-Hydrate-Release/ag14.html>.
7. <http://www.utopiasprings.com/methane.htm>
8. J.P. Kennett, K.G. Cannariato, I.L. Hendy, R.J. Behl (2003), "Methane Hydrates in Quaternary Climate Change: The Clathrate Gun Hypothesis", Washington, DC: American Geophysical Union.
9. J.P. Kennett, K.G. Cannariato, I.L. Hendy, R.J. Behl (2000), "Carbon Isotopic Evidence for Methane Hydrate Instability During Quaternary Interstadials", *Science* 288 (5463), 128-133.
10. T. Sowers (2006), "Late Quaternary Atmospheric CH₄ Isotope Record Suggests Marine Clathrates Are Stable", *Science* 311 (5762), 838-840.
11. H. Schaefer, M.J. Whiticar, E.J. Brook, V.V. Petrenko, D.F. Ferretti, J.P. Severinghaus (2006), "Ice Record of ¹³C for Atmospheric CH₄ Across the Younger Dryas-Preboreal Transition", *Science*, 313 (5790), 1109-1112.
12. Connor, Steve (September 23, 2008). "Exclusive: The methane time bomb". *The Independent*.
13. Connor, Steve (September 25, 2008). "Hundreds of methane 'plumes' discovered". *The Independent*.
14. N. Shakhova, I. Semiletov, A. Salyuk, D. Kosmach (2008), "Anomalies of methane in the atmosphere over the East Siberian shelf: Is there any sign of methane leakage from shallow shelf hydrates?", *EGU General Assembly 2008, Geophysical Research Abstracts*, 10, EGU2008-A-01526.
15. <http://www.spiegel.de/international/world/0,1518,547976,00.html>
16. M.J. Benton (2005), "When Life Nearly Died: The Greatest Mass Extinction of All Time", *Thames & Hudson*.
17. P.J. Crutzen (2006), "Albedo enhancement by stratospheric sulfur injection: A contribution to resolve a policy dilemma", *Climatic change* 77 (3), 211-220.
18. A.A. Lacis, M.I. Mishchenko (1995), "Climate forcing, climate sensitivity, and climate response: A radiative modelling perspective on atmospheric aerosols", *Aerosol Forcing of Climate* (Charlson R. J. and Heintzenberg, J., eds.), 416 pp, Wiley, Chichester, pp. 11-42.
19. <http://www.realclimate.org/index.php/archives/2005/04/water-vapour-feedback-or-forcing/>
20. <http://earthobservatory.nasa.gov/Features/Clouds/>
21. W.J. Randel, F. Wu, H. Vömel, G.E. Nedoluha, P. Forster (2006), "Decreases in stratospheric water vapor after 2001: Links to changes in the tropical tropopause and the Brewer-Dobson circulation", *J. Geophys. Res.*, 111, D12312, 11 pp.
22. S. Solomon, K.H. Rosenlof, R.W. Portmann, J.S. Daniel, S.M. Davis, T.J. Sanford, G.K. Plattner (2010), "Contributions of Stratospheric Water Vapor to Decadal Changes in the Rate of Global Warming", *Science* 327 (5970), 1219 - 1223.



Лена АРИЗАНОВИЋ, студент биохемије, Хемијски факултет Београд,
(е-пошта anailena@sbb.rs)

КРЕМЕ ПРОТИВ СТАРЕЊА: ИСТИНА ИЛИ ЗАБЛУДА

Креме против старења (anti-aging односно анти-ејџинг = против старења), тј. „анти-ејџ“ креме, како се рекламирају на нашим просторима, осмишљене су са циљем да отклоне или умање неправилности које се јављају на кожи с годинама; у првом реду то су боре.

Кожа с годинама губи еластичност и чврстоћу па је подложнија борању. Ово је последица смањене продукције еластина и колагена у организму. Поред тога,

процент воде у људском организму опада старењем, услед чега је кожа мање хидрирана, што такође утиче на настанак бора. Један од узрочника настајања бора су слободне радикалске врсте, које у кожи настају како у различитим физиолошким оксидативним процесима, тако и појачано услед деловања UV зрачења. Слободни радикали оштећујући ДНК воде, између осталог, неисправној синтези колагена и еластина, чиме, као што је

већ поменуто, кожа постаје подложнија борању. Осим тога, излагање тела Сунцу, самим тим и UV зрацима, исушује кожу, што води настанку бора као што је већ наглашено.

САСТОЈЦИ КРЕМА ПРОТИВ СТАРЕЊА

У жељи за што млађим изгледом, жене, а у последње време и мушкарци, троше огроман новац на разне козметичке препарате који ће им „испунити“ ту жељу. Различите креме против бора садрже различите активне супстанце које би требало да успоравају процесе старења, а деле се на оне за превенцију старења, за континуирану негу и за регенерацију коже. Те супстанце су, између осталих: [1]

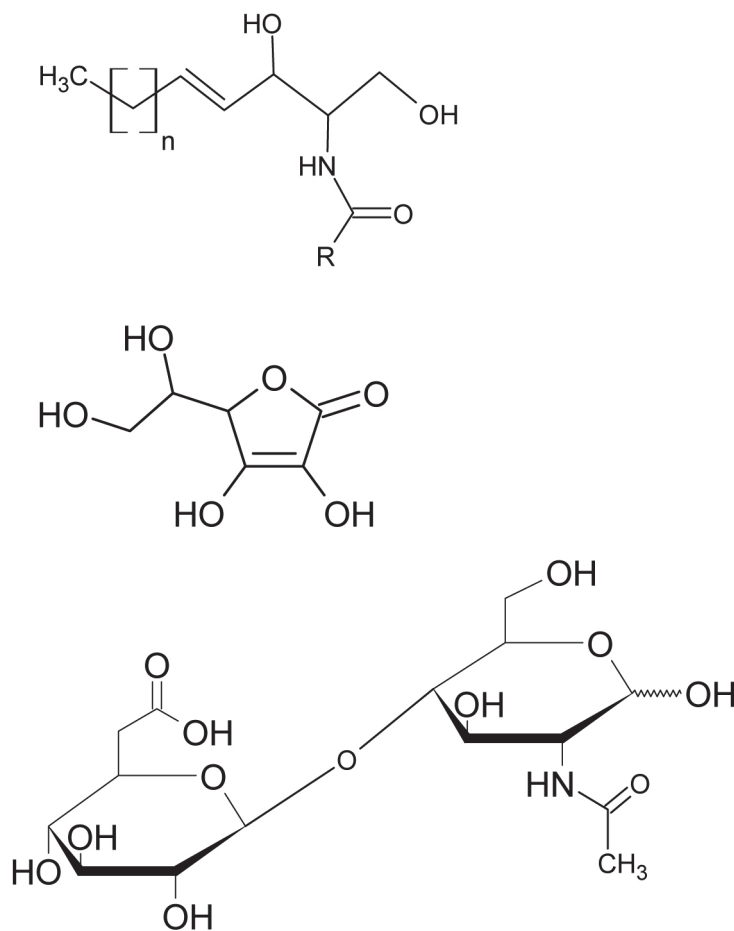
1. Липиди
2. α -хидрокси киселине
3. Хијалуронска киселина
4. Коензим Q10
5. Бакарни пептиди
6. Витамин Ц

Најчешће коришћени липиди у анти-ејд кремама су церамиди. Церамиди су N-ациловане сфингоидне базе. Када се на кожу нанесе крема против бора, липиди из ове креме стварају слој на њеној површини и на тај начин умањују испаравање воде из површинских ћелија коже. Осим тога, подмазују кожу, па је она мек-

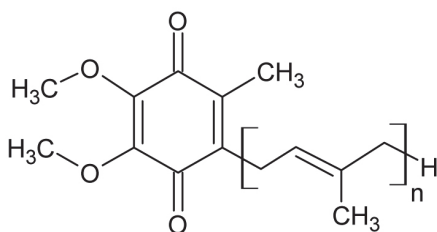
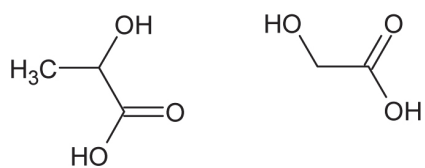
ша и еластичнија. Поре се на овај начин могу запушити, али то није велики проблем, јер се кожа лако може очистити од нанетих липида. Иако се рекламирају као веома егзотичне и неопходне супстанце ових крема, истина је да се исти ефекат може постићи и наношењем обичног маслиновог или сунцокретовог уља које се може наћи у сваком домаћинству, па нема нарочите потребе куповати скупоцене креме на бази липида. [1], [6]

Чест састојак препарата против старења су и α -хидрокси киселине, АХА, (АНА- Alpha Hydroxy Acids). Као што им име каже, ово су киселине које на α -C атому имају хидроксилну групу. Најчешће коришћене су млечна киселина (IUPAC-ов назив је 2-хидрокси пропанска киселина, $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$) и гликолна киселина (по IUPAC-у хидрокси-етанска киселина $\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, садржи је шећерна трска). Ове киселине утичу на појачано љуштење површинских слојева коже испод којих је млађа кожа која је здравијег и правилнијег изгледа; али, ова кожа је знатно осетљивија од оног слоја који АХА љуште, па је стога и знатно подложнија UV зрачењу. UV зрачење поспешује настанак бора, па је ово апсолутна контрадикторност. У зависности од концентрације, АХА могу утицати и на обнављање ћелија у дубљим слојевима коже, регулисање влажности коже и побољшање њене чврстоће стимулацијом продукције колагена. Ово су састојци који после наношења креме изазивају осећај затегнутости, пецкања, а понекад могу довести и до видног љуштења коже. И поред свега тога, АХА су признате од стране FDA (US Food and Drug Administration) као супстанце које имају успеха у спречавању настанка и лечењу бора. [1], [6].

Готово све новије анти-ејд креме садрже хијалуронску киселину. Хијалуронска киселина је природни мукополисахарид који се састоји од N-ацетилглюкозамина и глукуронске киселине у односу 1:1. Људски организам синтетиче хијалуронску киселину, али и ензиме, хијалуронидазе, који су способни да разграде овај молекул. Са годинама, проценат ове супстанце смањује се у екстрацелуларном матриксу везивног ткива. Хијалуронска киселина помаже миграцију ћелија формираних у дубљим слојевима коже до њене површине, чиме помаже њено обнављање. Када се ова киселина унесе у организам у виду неког од препарата против старења, процес који помаже се интензивира, па тако већи број ћелија доспева на површину коже, она се убрзано подмлађује, стога има и лепши изглед. Међутим, овај молекул је превелики да би га кожа просто упила, па хијалуронска киселина не може бити изразито ефикасна уколико се уноси утрљавањем у кожу. Она на тај начин не може допрети до дубљих слојева коже, а самим тим не може вршити своју функцију. Ефекат се побољшава уколико се ова кисели-



Слика 1. Церамиди, витамин Ц, хијалуронска киселина



Слика 2. Млечна, гликолна киселина, коензим Q10

на унесе путем инјекције. [2], [4], [6].

Поред липида, α -хидрокси киселина и хијалуронске киселине, највећи број антиејдкрема садржи и коензим Q10. Коензим Q10 се налази у свим људским ћелијама, али су

истраживања показала да садржај ове супстанце у ћелијама коже нагло опадне током излагања тела UV зрацима. Овај податак говори о антиоксидативном својству коензима Q10. Антиоксиданси су супстанце које спречавају штету коју би начинили слободни радикали. Осим што је антиоксиданс, ова супстанца утиче на регенерацију витамина E, који такође има антиоксидативна својства. Проблем са коензимом Q10 сличан је оном са хијалуронском киселином - добра идеја, али само у теорији, пошто је ово такође велики молекул, па његова пенетрација у кожу није могућа. [3], [6], [7].

Приликом оштећења коже, из разорених ћелија ослобађају се протеазе које врше хидролизу пептидних веза у протеинима, правећи од њих краће полипептидне ланце. Ови кратки полипептидни ланци везују двовалентне јоне бакра из албумина при чему настају бакарни пептиди. Они представљају хемијски сигнал имуном систему да је кожа оштећена, па имуни систем покреће низ механизма да се кожа регенерише. Наношење синтетичких бакарних пептида на неоштећену кожу доводи до истих поменутих регенеративних процеса, па се њено обнављање поспешује. Осим тога, ови пептиди стимулишу ангиогенезу - образовање нове мреже капилара, што повећава прокрвљеност коже и њено снабдевање кисеоником и хранљивим материјама. Утичу позитивно и на продукцију колгена и еластина, хијалуронске киселине и металопротеиназа, као и на деловање ензима супероксид-дизмутазе, који је антиоксиданс. Бакарни пептиди су признати од стране FDA (US Food and Drug Administration) као супстанце које могу да регенеришу кожу. [4]

Витамин Ц је састојак скоро сваке антиејдкрема. Он повећава продукцију колагена а има и антиоксидативна својства. Међутим, витамин Ц је релативно нестабилна структура и лако подлеже оксидацији на ваздуху или у присуству других оксидационих средстава, што представља својеврстан проблем са његовом применом у антиејдкосметици. Оксидована форма витамина Ц не може подстаћи синтезу колагена и није антиоксиданс. Напротив, ова форма чак може утицати

позитивно на формирање слободних радикалских врста. Пошто релативно лако подлеже оксидацији, велика је вероватноћа да ће се витамин С у препаратима против старења налазити делом у оксидованој форми. Он се исто тако може оксидовати на ваздуху и у тренутку наношења на кожу. Неки произвођачи додају разне боје кремама које садрже овај витамин како би спречили његову оксидацију. [5], [7]

ИСТИНА О ЗАБЛУДИ

За већину састојака крема против бора није коначно доказано да функционишу, односно да имају позитиван ефекат при лечењу бора и спречавању настанка нових. Чињеница је да неке од ових крема могу дати позитивне резултате у подмлађивању коже, али ти резултати нису трајни, већ имају готово тренутни ефекат. Гледајући са чисто научне стране, не постоји још увек супстанца која би могла да уради све што се на рекламама за ове креме обећава; уколико и постоји, постоји и проблем како је унети кроз кожу (хијалуронска киселина, коензим Q10). Најбоље резултате за сада дају бакарни пептиди, па је стога најефикасније користити креме на овој бази. Из свега наведеног може се извући закључак да су антиејдпрепарати само веома скупоцена заблуда.

Abstract

ANTI-AGING CREAMS: TRUE OR FALLACY

Lena ARIZANOVIĆ, Biochemistry student, Faculty of Chemistry, University of Belgrade

Purpose of this research was to show if there is any efficiency of anti-age skin care products. The resources of my data are scientific articles that I found on the Internet. The most common ingredients are lipids, α -hydroxy acids (AHA), hyaluronic acid, coenzyme Q10, copper peptides and vitamin C. They should repair skin imperfections through different mechanisms, but results of my research show that there is no scientific proof that these substances do what advertisers claim they are doing in order to sell this creams. Hyaluronic acid and coenzyme Q10 are substances that can treat wrinkles, but only in theory because there is problem with their use in practice - these molecules are too big, so they can not penetrate the skin. Copper peptides show more efficiency than other ingredients, and only these substances have scientific based use; they are confirmed by FDA (US Food and Drug Administration) as substances that can help anti-wrinkles processes. Other ingredients show only short-term effects.

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://www.anti-aging-skin-care-guide.com/skin-care-ingredients.html>
2. <http://www.defendyourskin.com/blog/809/hyaluronic-acid-the-most-popular-anti-aging-compound/>
3. <http://www.defendyourskin.com/blog/101/anti-aging-skin-care-products-ingredients/>
4. <http://www.neonetdoo.co.rs/Default.aspx?id=32>
5. <http://www.smartskincare.com/treatments/topical/vitc.html>
6. <http://www.badsience.net/>
7. <http://www.senseaboutscience.org.uk/>



Erne E. KIŠ, Goran C. BOŠKОВИЋ, Ferenc E. KIŠ, Технолошки факултет у Новом Саду, Нови Сад, ekiss@tf.uns.ac.rs

ДРУШТВЕНИ И ЕКОНОМСКИ ЗНАЧАЈ КАТАЛИЗЕ

„Катализа – покретач иновација. Катализатори чине многе хемијске реакције економски и еколошки оправданим и технички изводљивим“

(Преузето са ВЕБ сајта BASF, једне од водећих хемијских компанија света)

Савремено индустријско друштво било би незамењиво без катализе. Вероватно да се катализе не постоји ни једна група грана технике која би тако уско повезивала економске и еколошке величине и вредности као катализа. Одрживи развој нафтине, петрохемијске и осталих хемијске индустрије, како у економском тако и у еколошком смислу, омогућају управо специфични и високо селективни катализатори. Катализатори ће имати и у 21. веку врло значајну улогу у производњи, трансформацији и ускладиштавању енергије, производњи нових и високовредних производа, производњи хране и лекова, а посебно истакнућу улогу ће имати у очувању здраве животне средине.

Историјски посматрано, радознала човекова природа непрестано је усмеравана ка оним пољима живота које би се савременом језиком могле назвати областима хемијских наука. Објашњење оваквог интересовања лежи вероватно у чињеници да је човек врло рано схватио да може да утиче на квалитет материје. Један вид материје може да се претвори у други, а овај ће имати нека друга својства у односу на полазни. Од воћних сокова прављена су алкохолна пића, од млека разни млечни производи, кисељењем конзервисано је поврће, а из биљака и разних органа животиња изоловани су боје, лекови, афродизијаци и отрови. Старој арапској култури била је позната и синтеза сапуна, а ово важно знање преко Римљана стигло је и у стару Европу. Резимирањем претходног може се рећи да је човек и у доба неписане историје биокаталитичким поступцима припремао и конзервисао храну и пиће, покушао и успевао да утиче на своје расположење, водио бригу о својој хигијени. Два су начина, углавном, историјски присутна у усвајању нових знања неопходних за поменуте активности: запажање природних (каталитичких) процеса који су се дешавали и без човекове воље, као што је случај са сазнавањем начина за припрему хране, пића и добијање лекова, као и откривање процеса који се у природи не дешавају, или барем нису тако очигледни, као што је био случај са различитим хемијским синтезама. Тако, да би човек извршио синтезу сапуна требао је да схвати да је неопходно вреле животињске масти помешати са пепелом (алкална катализа) да би сапун испливао на површину кључалог воденог раствора. Врло је вероватно да су се оваква открића дешавала случајно.

ЗБИВАЊА ДО КРАЈА ПРВОГ СВЕТСКОГ РАТА

Од почетка 19. и током прве половине 20. века европска цивилизација битно се мења. Људско друштво се из аграрног трансформише у индустријско. Број становништва нагло расте, формирају се велики градови, а потребе становништва постају много веће и разноврсније. У Великој Британији, а касније и у другим европским државама започиње развој текстилне индустрије, а такође паралелно јављају се и друге индустрије, па тако и хемијска индустрија, Табела 1 [1].

Извесно је да је на развој хемијске индустрије значајно утицао пораст броја становништва, али исто тако и нови квалитет живота. У наведеном периоду број становника Велике Британије се повећао приближно 3 пута, а производња сапуна се повећала око 24 пута (Табела 1). Значајан и брз пораст становништва условљавао је и савременију пољопривредну производњу. Резултати истраживања Либига (Justus von Liebig), Лавеса (John Bennet Lawes), као и других хемичара, указала су да су за исхрану биљака најважнија три елемента: азот, фосфор и калијум, као и да се до значајнијег повећања пољопривредних приноса не може ни доћи ако се не повећа количина ових елемената у земљи. Да би се подржао интензиван развој индустрије неопходно је било осавремити путеве, изградити пруге, као и водене канале. Све ове радње су захтевале врло велике количине експлозива ради трасирања саобраћајница и речних корита. Црни барут више није могао да задовољи потребе градитеља путева, железничких и речних саобраћајница. Од 1867. године започета је замена црног барута нитроглицерином (Alfred Nobel), што је такође допринело интензивном тражењу нових путева за производњу одговарајућих основних једињења на бази азота. Не сме се занемарити значајна количина везаног азота и за добијање нитро- и азо-боја, као и индига у циљу задовољавања потребе текстилне индустрије која је била у експанзији.

Од свих европских држава највише се хемијској индустрији Велике Британије у другој половини 19. века приближила индустрија Немачке. Након уједињења немачких краљевина и кнежевина у Друго немачко царство (1871. година) индустрија нове државе уопште, а посебно хемијска индустрија, започела је нагло да се развија. Мерило развијености хемијске индустрије неке државе у то време је била количина произведене сумпорне киселине и алкалија (Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH). Производња алкалија одвијала се у то доба према Лебланковом поступку (Nicolas Leblanc). Полазне сировине овог поступка су кухињска со и сумпорна киселина, која се већ тада производила каталитичким путем, тако да се индиректно и процес добијања алкалија може посматрати као каталитички. Из неоправда-

Табела 1. Раст привреде Велике Британије са посебним освртом на хемијску индустрију за период 1800-1935 година^[1]

| Година | 1801 | 1841 | 1881 | 1907 | 1924 | 1935 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| Становништво, (10 ⁶) | 15,9 | 26,7 | 34,9 | 43,7 | 44,9 | 46,9 |
| Бруто домаћи производ, (10 ⁶ £) | 232 | 452 | 1051 | 1995 | 4121 | 4516 |
| Индекс индустријске производње | 4 | 13 | 40 | 61 | 76 | 100 |
| Прерада сировог памука, (10 ³ т) | 2,4 | 195 | 638 | 886 | 611 | 563 |
| Производња сапуна, (10 ³ т) | 22 | 70 | 215 | 386 | 485 | 520 |
| Производња стакла, (10 ³ т) | 21 | 34 | Н.п. | Н.п. | Н.п. | 800 |
| Производња папира, (10 ³ т) | 16 | 42 | Н.п. | 819 | 1150 | 1930 |
| Сумпорна киселина, 100% (10 ³ т) | 4 | 150 | 780 | 1050 | 920 | 940 |
| Алкалије, (10 ³ т) | - | 100 | 480 | 600 | 1050 | 1360 |
| Амонијумсулфат (рач. на азот), (10 ³ т) | - | - | 8 | 56 | 88 | 97 |
| Прашак за бељење, (10 ³ т) | 0,1 | 10 | 132 | 109 | 66 | 55 |
| Суперфосфат, (10 ³ т) | - | - | Н.п. | 605 | 304 | 445 |
| Синтетичке боје, (10 ³ т) | - | - | 2 | 7 | 19 | 28 |

Примедба: према подацима

<http://www.measuringworth.com/exchange/>

- Вредност 1£ из 1841. године била је 108,31 US\$ 2008.године
- Вредност 1£ из 1881. године била је 108,34 US\$ 2008.године
- Вредност 1£ из 1907. године била је 112,96 US\$ 2008.године
- Вредност 1£ из 1924. године била је 59,79 US\$ 2008.године
- Вредност 1£ из 1935. године била је 73,36 US\$ 2008.године

них разлога британска хемијска индустрија није се у право време престојила на нови Кастнер-Келеров (Hamilton Young Castner - Karl Kellner) електролитички поступак производње масне соде - NaOH. Последица ове инертности била је губљење примата хемијске индустрије Велике Британије на светском тржишту хемијских производа. Слично се догодило и на пољу производње синтетских боја, која је започела такође на британском тлу 1856. године (William Henry Perkin). Међутим, већ 1913. године хемијска индустрија Немачке контролисала је 80% светског тржишта синтетских боја^[1].

Захваљујући значајном финансијском успеху индустрије боја, велике хемијске компаније у Немачкој (Hoechst, Bayer, AGFA, BASF) створиле су довољно капитала да диверзификују своју производњу. Почине улагање у фармацеутску индустрију (аспирин, 1898. година, Bayer; салварсан, 1910. година, Hoechst), у индустрију за производњу хемикалија за израду филмова и фотографија, адитива за гумарску индустрију, а учињени су и први кораци у области индустрије полимера^[1]. Највеће иновације се дешавају у BASF. Ова компанија 1890. године уводи нови револуционарни контактни поступак у производњи сумпорне киселине, који се изводи у присуству катализатора ванадијумпентоксида. Иста компанија 1909. године почиње да концентрише своја средства на Хаберов поступак (Fritz Haber, 1905. година) синтезе амонијака, започетог на катализатору на бази осмијума. BASF је уложио за то време огромна финансијска средства у вредности од преко 1 милион £ само за индустријску разраду Хабер-Бош-Миташовог (Haber-Bosch-Mittasch) поступка везивања азота у присуству много приступачнијег катализатора на бази гвожђа. Значај проналазка гвожђа као катализатора, до којег су ови дошли претходним испитивањем преко

1000 потенцијалних каталитичких система, огледа се у чињеници да исти катализатор, уз додаток К и Са, функционише и данас. Специфичност гвожђа је у томе што се енергије активација за цепање адсорбованих молекула азота и водоника драматично смањују у односу на исте реакције у хомогеним условима. Истовремено, организација површинских атома гвожђа олакшава непосредан контакт N и H (confinment effect), неопходан за добијање NH, NH₂ и коначно NH₃^[2]. BASF-ово постројење за производњу амонијака је стављено у погон септембра 1913. године. Тиме је хемијска индустрија Немачке остварила квалитативну и квантитативну предност у односу на водеће хемијске индустрије света (Табела 2)^[1].

Пред избијање Првог светског рата хемијска индустрија Велике Британије и САД у производњи класичних хемијских производа још увек је упоредива са хемијском индустријом Немачке. Међутим, у производњи сложених хемијских производа, хемијска индустрија Немачке има велику предност у односу на друге две водеће хемијске индустрије света.

Ситуација се драстично променила избијањем рата. Немачка је претрпела тоталну блокаду од стране Савезничких сила. Извоз синтетских боја више није био омогућен, а производни капацитети Немачке били су брзо преусмерени на производњу експлозива, бојних отрова, лекова и синтетске гуме. За немачку индустрију највећи проблем је представљао недостатак азотних једињења која су неопходна за израду експлозива. Пре избијања рата, 1913. године, Немачка је производила огромну количину производа која је садржавала 225000 тона везаног азота. Са становишта теме овог рада треба истаћи да су у Немачкој од три постојећа индустријска начина везивања азота два била ка-

Табела 2. Производња хемијске индустрије на почетку 20. века у Великој Британији, Немачкој и САД ^[1]

| | В.Британија 1907.година | Немачка 1913.година | САД 1914.година |
|---|----------------------------|---------------------|--------------------|
| Вредност продате робе, (10 ⁶ £) | 25 | 120 | 77 |
| Увоз, (10 ⁶ £) | 12 | 22 | Н.п. |
| Извоз, (10 ⁶ £) | 13 | 50 | Н.п. |
| | Производња | Производња | Производња |
| Сумпорна киселина, 100%, (10 ³ т) | 1050 | 1700 | Н.п. |
| Алкалије, (10 ³ т) | 600 | 460 | 1095 |
| Амонијумсулфат (на азот), (10 ³ т) | 56 | 108 | 20 |
| Суперфосфат, (10 ³ т) | 605 | 1800 | 2900 |
| Синтетске боје, (10 ³ т) | 7 | 140 | 3 |
| Дестилациони производи из угља, (10 ⁶ £) | 3,5 | Н.п. | Н.п. |
| Фармацеутски производи, (10 ⁶ £) | 4,4 | Н.п. | 21 |

Н.п.- нема података

Примедба: према подацима

<http://www.measuringworth.com/exchange/>

- Вредност 1£ из 1907. године била је 112,96 US\$ 2008.године
- Вредност 1£ из 1913. године била је 104,74 US\$ 2008.године
- Вредност 1£ из 1914. године била је 102,14 US\$ 2008.године

Табела 3. Производња и структура потрошња азотних једињења у Немачкој, између 1913-1918. године, у 10³ т (рачунато на азот у производу) ^[1]

| Производ | 1913 | 1914 | 1915 | 1916 | 1917 | 1918 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|
| Амонијумсулфат | 108 | 95 | 69 | 68 | 57 | 54 |
| Цианамид | 10 | 13 | 15 | 34 | 37 | 36 |
| Амонијак | 1 | 6 | 12 | 43 | 75 | 95 |
| УКУПНО | 119 | 114 | 96 | 145 | 169 | 185 |
| Потрошња | | | | | | |
| Пољопривреда | 200 | Н.п. | Н.п. | 73 | 80 | 92 |
| Индустрија | 25 | Н.п. | Н.п. | 72 | 89 | 93 |

талитичка: Ползенијусов цианамидни процес (Ferdinand Eduard Polzeniusz, 1905. година) и Хаберов процес (Табела 3) ^[1].

Рат светских размера захтевао је све веће количине везаног азота за израду експлозива. С обзиром да увоз чилске шалитре (NaNO₃) за време рата Немачкој није био омогућен, мањак азотних једињења Немачка пољопривреда и индустрија надокнађивале су новоразређеним Хаберовим поступком. За непуних 6 година од почетка примене овог поступка производња везаног азота је порасла 95 пута. За време ратних година укупан обим производње азотних једињења у Немачкој умногоме је повећан, тако да је количина само везаног азота у њима порасла са 19000 тона на 185000 тона. Истовремено половина овог везаног азота је пореклом из Хаберовог процеса. Сматра се да без довољне количине амонијака омогућене овим процесом Немачка никад неби имала реалне основе да започне Први светски рат ^[3]. Захваљујући азотним ђубривима произведеним на бази овог поступка Немачка је током рата успевала да прехранује своје становништво, а истовремено је успевала и да одвоји довољно азотних једињења за израду експлозива. Има извора према којима би Немачка била приморана на капитулацију за свега неколико месеци ратовања да није располагала Хаберовим процесом за синтезу амонијака ^[4].

Ратне године утицале су и на хемијску индустрију Велике Британије. Ова земља није била заинтересована за нови Хаберов процес јер је до сировина за индустрију

азотних ђубрива практично несметано долазила и у ратним годинама захваљујући већ раније разрађеним трговачким путевима. До мањих поремећаја дошло је у току 1916-17. године, због активности немачких подморница. Међутим, Великој Британији су недостајале боје јер је у то време светско тржиште било контролисано од стране Немачке. Као резултат, у току Првог светског рата индустрија боја у Великој Британији повећала је своје капацитете за 400%, чиме је тржиште боја, међутим, добило у квантитету али не и у квалитету ^[1]. Ово искуство Британци су врло озбиљно схватили: 1919. године ујединили су индустрију боја у јединствену компанију, British Dyestuffs Corporation, која је била заштићена од увоза све до краја Другог светског рата.

Почетак наглог развоја хемијске индустрије САД датира од 1880. године, као последица забране увоза хемикалија и производа хемијске индустрије од стране америчке владе. Ова политика била је врло успешна у погледу осамостаљивања САД од хемијских индустрија других земаља. Амерички менаџери хемијске индустрије су улагали много капитала у науку и развој. Мирне године све до 1917. године обезбедиле су миран и врлоглаво брз развој хемијске индустрије ове земље. На почетку Првог светског рата хемијска индустрија САД била је друга по величини као и по развијености међу хемијским индустријама света.

Из изложеног се види да се високотонажна хемијска индустрија (сумпорна киселина, амонијак) заснива

на катализи већ и пре, а нарочито током Првог светског рата.

ЗБИВАЊА ОД КРАЈА ПРВОГ ДО КРАЈА ДРУГОГ СВЕТСКОГ РАТА

Брз развој хемијске индустрије САД настављен је и после Првог светског рата. Истовремено, у хемијској индустрији Велике Британије двадесетих година дошло је до застоја, а хемијска индустрија Немачке успела је да задржи своју доминацију у свету^[1]. Слично британској индустрији током рата, и индустрија боја Немачке се ујединила у јединствену корпорацију, IG Farben 1925. године, као највећа светска корпорација у области хемијске индустрије. Најважнији чланови корпорације били су BASF, Bayer, Hoechst, AGFA и још неколико мањих проивођача. У овој интересној групацији BASF је имао водећу улогу. Без обзира на своју гигантску величину нова компанија је била довољно покретљива и еластична да прати све што се дешавало на светском тржишту хемијских производа, али и у оквиру осталих индустријских грана чији развој тек предстоји (машине за рачунање, писаће машине, записивање тона, итд.).

Поред индустрије везаног азота, боја и лакова, после Првог светског рата, почиње да се развија хемија полимера, синтетске гуме и уопште хемија макромолекула. Почиње комерцијална производња алкидних смола (1926. година, General Electric), полиетилена (1938. година, ICI), полистирена (1930. година, IG Farben), поливинилацетата (1928, Union Carbide), а 1932. године кренула је са производњом и прва фабрика синтетичке гуме у Јарославу (СССР). Све су то технологије које примењују катализаторе. Поред СССР и друга неколоњална сила, Немачка (1935. година, IG Farben), производила је еластомере (полибутадиен-стирен и полибутадиен-акрилонитрил), међутим производња ових еластомера се базирала на некаталитичким технологијама.

Слабашна немачка либерална демократија (Вајмарска република/Weimarer Republik) се угасила 1933. године. Доласком Хитлера на власт Немачка почиње интензивне припреме за Други велики рат. Међутим, за покретање своје ратне машинерије, сем квалитетног угља, она није имала никакве изворе енергије. Решење је нађено у трансформацији угља у синтетско гориво, чију су разраду у задатак добиле велике истраживачке куће. Фишер и Тропш (Franz Fischer и Hans Tropsch) су 1923. године разрадили у лабораторијским условима процес каталитичке хидрокондензације угљенмоноксида у циљу синтезе вештачког горива – Fischer-Tropsch синтеза (ФТС)^[5, 6]. Сировина за овај процес – синтетски гас (смеса угљенмоноксида и водоника), добивана је гасификацијом угља. Важно је истаћи да су се први катализатори, на бази гвожђа и кобалта, задржали

уз незнатна побољшања и до данас, без обзира на велике напоре улагане деценијама широм света у смеру унапређења ФТ процеса^{а)}. Између 1928. и 1934. год. Фишер и Тропш су развили и патентирали $\text{Co/ThO}_2/\text{SiO}_2$ катализатор добијен преципитацијом који је био стандардни катализатор наредних 12 година, а није унапређен чак у наредних 40 година. Прва комерцијална производња кренула је на територији Немачке 1935. године, да би након десетак година, при крају рата, у Немачкој и Јапану било укупно 25 погона за производњу горива из синтетског гаса, са укупном годишњом производњом од 6,5 милиона тона, што одговара данашњој производњи од 124000 барела горива на годишњем нивоу^[7]. Паралелно са ФТС Немачка је располагала још једном технологијом за производњу вештачког горива. Још 1912. године Бергијус (Friedrich Karl Rudolf Bergius) је разрадио процес хидрогеновања фино млевеног каменог угља под високим притиском у присуству катализатора на бази сулфида W или Mo, као и олеата Sn и Ni. Исти научник је истовремено разрадио и производњу водоника из воде на усијаном катализатору на бази Fe (German Patent 254593)^[8]. Процеси Фишер-Тропша и Бергијуса су пре и за време Другог светског рата служила за производњу синтетског горива. О значају ових погона за исход рата сведоче мемоари Алберта Шпера (Berthold Konrad Hermann Albert Speer), Хитлеровог архитекте и министра наоружања, у којима каже да му је постало јасно да ће Немачка изгубити рат када је Савезничка авијација 12. маја 1944. године успела са 935 бомбардера да нанесе значајне штете погонима за производњу синтетског горива у централном и у источним деловима Немачке^[9].

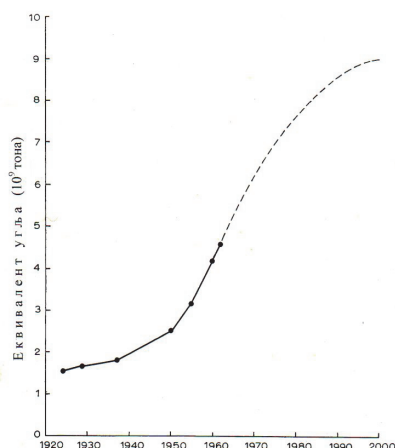
Паралелно са напретком у добијању горива синтетским путем, које се највећим делом дешавало у Немачкој, у САД, које су имале сопствене резерве нафте, али исто тако и у Енглеској као колонијалној сили, долази до напретка у побољшању квалитета горива минералног порекла. Ондријев (Eugene Houdry) процес за каталитички крекинг нафте активираним глинама је разрађен 1936. године, а комерцијална производња је започета 1937. године (Socony-Vacuum Oil Company, касније позната као Mobil Oil Corporation). Истовремено, уводи се поступак алкилације парафина 1935. године (Vladimir Nikolayevich Ipatieff): алкилација изобутана вршена је бутеном и пропеном, у присуству сумпорне киселине и водоник флуорида као катализатора. Процес изомеризације н-бутана у изобутан, на катализатору на бази смеше AlCl_3 и HCl , разрађен је 1940. године^[10]. Сви ови процеси су имали врло значајну улогу за производњу авиогорива у току Другог светског рата за Савезничку авијацију. Нарочито се то односи на зачетке процеса реформинга бензина на платинском катализатору који је савезничкој авијацији обез-

а) Као илустрација вредности истраживања Фишера и Тропша сведоче следеће тврдње публиковане из тог периода^[5, 6], а које не могу бити побијене ни данас: 1) Fe, Co и Ni су најбољи катализатори за синтезу угљеводоника; 2) Co је најактивнији за производњу C_2^+ , а Ni за производњу метана; 3) носачи, као што су ZnO и Zr_2O_3 , побољшавају конверзију CO, а успоравају синтеровање катализатора; 4) додаток малих количина оксида алкалних метала повећава селективност ка течним производима; 5) Cu олакшава редукцију Fe и омогућава је на нижим температурама; 6) синтетски гас мора бити без сумпора (отров за катализатор)

бедио високооктанско гориво, што је, сматра се, превагнуло у ваздушној бици за Британију [11].

ЗБИВАЊА ПОСЛЕ ДРУГОГ СВЕТСКОГ РАТА

После Другог светског рата долази до огромне потражње за енергијом, Слика 1 [12]. Иако дијаграм показује тадашња предвиђања смањивања потражње за енергијом при крају 20. века, данас се зна да су та предвиђања из 1966. године била погрешна. Наиме, на почетку трећег миленијума потражња за енергијом и даље расте; у 2004. години у свету инсталирана снага потрошача била је 15,0 ТW, а 2006. године 15,8 ТW [13]. Пораст инсталиране снаге за две године је 5,3 %, што говори о даљем повећању потрошње енергије.



Слика 1. Потрошња енергије у првој половини 20. века са предвиђањима потрошње до краја века (цитат је из 1966. године) [12]

Нагли развој петрохемијске индустрије почетком 1950. година је омогућен управо променом сировинске базе за производњу енергије, тј заменом угља нафтом и земним гасом. Нагло се развија индустрија полимера (полимеризација етилена, 1953. године, а касније и пропилена, Karl Ziegler и Giulio Natta, Нобелова награда за хемију, 1963. године), открива се амооксидација пропена у акрилонитрил 1963. године, Monsanto производи први биоразградив детерџент 1964. године. Водоник за потребе базичне индустрије азота почиње да се производи конверзијом метана помоћу водене паре на катализаторима типа $\text{NiK}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 1962. године. Крекинг нафте, уместо на природним глинама, врши се помоћу катализатора на бази ретких земаља нанетих на носачу зеолиту фојасит-Х (Mobil Oil, 1964. година). Уместо старе технологије производње метанола под високим притиском (катализатор, $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$, 25–35 МПа, 320–450 °С, BASF, 1923. година) уводи се производња метанола под ниским притиском (катализатор $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 5–10 МПа, 200–300 °С, ICI, 1966. година). Разрађена је селективна оксидација метана у формалдехид, као и синтеза бензина из метана преко метанола као интермедијера (Mobil Oil Co., 1976. година). Селективна оксидација обухвата процесе дехидрогенације и оксидехидрогенације, од којих је свакако најважнији

процес конверзије бутана и бутена у МТВЕ који је омогућио замену тетраетиллова у моторним бензинима [10].

На пољу заштите животне средине у касним 60. годинама 20. века Johnson Matthey развија каталитичке технологије за пречишћавање отпадних гасова азотара и фабрика за производњу хране [14]. УОР 1974. године комерцијализује релативно јефтин катализатор на бази племенитих метала за пречишћавање издувних гасова аутомобила (3-way catalyst), а од 1975. године Chrysler започиње уградњу овога у своје аутомобиле. Овај пример следе и остали произвођачи аутомобила и убрзо започиње масовна производња ових катализатора. Данас катализатори за пречишћавање издувних гасова из аутомобилских мотора имају највећи удео у укупној производњи катализатора – већи чак и од катализатора за крекинг угљоводоника [14].

Од 1991. године металоценски катализатори (Geoffrey Wilkinson, Нобелова награда, 1973. година) се уводе за производњу полиетилена и полипропилена. Помоћу катализатора на бази металоцена данас се производи половина термопластичних полимера и еластомера. Њихова будућност лежи и у производњи нових полимера који ће успешно заменити традиционалне полимере као што су најлон, поликарбонати и полиестри [14].

За синтезу финих хемикалија и за синтезу лекова примењују се високо-селективни катализатори који су у стању да усмеравају процесе за синтезу специфичних енантиомера.

Последње две деценије од каталитичких процеса добија по значају синтеза обновљивих горива, биоетанола и биодизела [15].

ЕКОНОМСКИ ЗНАЧАЈ КАТАЛИЗЕ

Може се слободно рећи да је структура хемијске индустрије обележавала индустријске и историјске периоде развоја модерног друштва, а да је употреба катализатора са овим у тесној вези. Тако се први каталитички патент, који датира са почетка 19. века, односи на производњу сумпорне киселине [16]. Крајем 19. века производња алкалија вршена је према Лебланковом поступку који је захтевао примену сумпорне киселине претходно добијене каталитичким путем. Разумљиво је стога зашто се у то доба развијеност хемијске индустрије неке земље мерила количином произведене сумпорне киселине. Уочи Првог светског рата на светском тржишту хемијских производа боје и лакови постају врло значајни комерцијални производи. Истовремено, Немачка прави први велики искорак у високотехнолојској индустрији синтетске хемије проналаском каталитичког поступка за производњу амонијака. После Првог светског рата оријентацију начина решавања енергетских потреба одредили су историја и природни ресурси: земље без нафте и колонија, као што су Немачка и Јапан, оријентисале су се на производњу синтетских течних горива из угља, а државе са колонијалним наслеђем (Енглеска), или са сопственом нафтом (САД), излаз из проблема виде у производњи и прера-

ди нафте. Обе оријентације захтевале су неизоставни развој различитих катализатора. После Другог светског рата управо индустрија прераде нафте, као и индустрије које се заснивају на њеним дериватима, постају најзначајније. Од 70. година 20. века једна нова грана хемије почиње да добија на значају - заштита животне средине. Она није започета као каталитичка, али је примена катализатора убрзо и овде показала своје предности. Катализатори за заштиту животне средине грубо се могу поделити на оне за заштиту ваздуха и воде. У прву групу спадају катализатори који се примењују у области заштите од издувних гасова аутомобила, као и они који се примењују у области заштите од штетних отпадних гасова термоелектрана и других индустријских погона. У другу спадају катализатори који се користе за пречишћавање отпадних вода из разних индустријских постројења, као и подземних вода које су посредно загађене контаминацијом земљишта (прекомерна употреба нитратних ђубрива, н.п.). Важно је напоменути да мада катализатори који се примењују у области заштите животне средине не утичу непосредно на економске параметре земље, они својим утицајем на квалитет живљења то раде посредно. Њихов економски утицај је, мада га је могуће само индиректно измерити, н.пр. здрављем становништва, чистоћом речних токова и њива на којима се пољопривредна производња несметано одвија, у сваком случају конкретан.

Као што се из горе изложеног види савремена хемијска индустрија подразумева производњу енергије и горива, нових нано-материјала и композита, као и стероспецифичних хемикалија и лекова. Одрживи развој савремене хемијске индустрије омогућен је специфичним и високоселективним катализаторима, који обезбеђују економски исплативу производњу уз истовремено задовољавање еколошких стандарда савременог друштва. Савремене каталитичке технологије представљају далеко најважнију област хемијске индустрије, о чему сведоче следеће чињенице ^[17]:

- 95 % свих производа (по обиму) хемијске индустрије се производи у присуству катализатора,
- 70 % хемијских процеса се заснива на каталитичким технологијама,
- 80 % профита у хемијској индустрији се остварује употребом катализатора,
- 20 % светске економије зависи директно или индиректно од каталитичких процеса.

Од каталитичких процеса 80 % примењује хетерогене катализаторе, 15 % хомогене, а само 5 % биокатализаторе. Укупна вредност катализатора који се примењује у свету процењује се на $12 \cdot 10^9$ EUR, док је вредност произведене робе реда величине $500 \cdot 10^9$ EUR (подаци су из 2006., 1,00 EUR = 1,37563 US\$, 12.03.2010. године). Према новијим подацима економска вредност робе произведене каталитичким технологијама на светском нивоу износи $2,4 \cdot 10^{12}$ US\$. У ову суму су урачунати и економски ефекти пречишћавања издувних гасова аутомобила и индустријских отпадних гасова, као и пречишћавања вода ^[18]. Само за САД овако израчуна-

та економска вредност каталитичких производа, укључујући и ефекте заштите животне средине, је реда $5 \cdot 10^{11}$ US\$ ^[18].

У области прераде нафте вредност примењеног катализатора износи само 0,1 % вредности њима произведене робе, док у области петрохемијске индустрије 0,22% вредности производа чини трошкове катализатора ^[17]. Ови подаци дефинитивно указују да је економска вредност катализатора много већа од његове комерцијалне вредности. Према Јоханзену у развијеним земљама 10% бруто домаћег производа односи се непосредно на ефекте каталитичких технологија ^[19].

Савремено тржиште катализатора може се поделити на четири главна подручја каталитичког деловања ^[17]:

- заштита животне средине, по обиму 30 %,
- индустрија хемикалија, 27 %,
- прерада нафте, 22 %,
- индустрија полимера, 21 %.

Овове треба додати индустрију лекова, са релативно по обиму малим уделом у укупној потрошњи катализатора (3-5 %). Према Хагену годишња стопа раста примене катализатора у свету између 1995. и 2005. год. је 4% ^[17], а према предвиђањима Робертса биће то чак и 10% ^[14]. Према World-Catalysts-Market стопа раста примене катализатора у 2012. години биће 6,3 %, укупна производња катализатора износиће $5,3 \cdot 10^6$ тона, а њена вредности ће бити $16,5 \cdot 10^9$ US\$ ^[20]. Тренутно је најбржи раст по обиму примене катализатора у области заштите животне средине, затим у области индустрије полимера, док се у области индустрије нафте запажа стагнација ^[17].

Катализатори спадају у средње скупе хемијске производе. Њихова просечна цена је слична цени витамина Ц (~ 6-8 EUR/kg) ^[12]. Катализатори који се примењују у индустрији нафте спадају у групу јефтинијих и њихова је цена упола мања од цене катализатора који се примењују у индустрији хемикалија. У области индустрије нафте доминирају јефтине кисели катализатори за алкилацију у циљу повећања октанског броја бензина. Ови катализатори чине 90 % обима примењених катализатора, а њихова цена износи свега 30 % вредности катализатора нафтне индустрије. Високо селективни зеолитни катализатори за крекинг угљоводоника су осетно скупљи од претходних. Њихов обим износи свега десети део свих катализатора који се примењују у области нафтне индустрије, а њихова цена учествује са чак 40 % у укупној цени примењених катализатора у овој области. Други катализатори, као што су катализатори за хидротренинг, реформинг и изомеризацију су од мањег економског значаја ^[17].

Катализатори који се користе за пречишћавање издувних гасова аутомобила (three-way catalysts) су на бази племенитих метала, платине, паладијума и родијума нанесених на термо-стабилном носачу у облику саћа. Због вредности племенитих метала, али и специфичности израде носача, ови катализатори су много скупљи од катализатора који се примењују у хемијској индустрији. Катализатори који се примењују за пречишћавање индустријских отпадних гасова обично су

на бази V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 и TiO_2 , такође нанесени на термо-стабилном носачу у облику саћа. Цена ових катализатора обично је око 10% од укупне инвестиције постројења [17].

Хаген истиче следеће најзначајније произвођаче катализатора [17]:

- Engelhard Corp. (+ Harshaw Catalyst)
- Syntex (ICI Catalysts + ICI Catalco)
- Davison Chemicals and Grace
- SUD-CHEMIE Catalyst Group (+Σ UCI, Houndry, Prototec/USA, NGC, CCIFE/Japan, UCIL/India, AFCAT and SYNCAT/ South Africa).
- UOP and Katalytiks
- Shell and Criterion Catalysts + Zeolyt International.
- Johnson Matthey
- Calsicat
- Degussa
- BASF
- Haldor Topsoe
- Nippon Shokubei
- Nikki Chemicals.

У укупном обиму производње катализатора предњаче индустријски најразвијеније земље. САД учествује са око 33%, а Јапан и Немачка са по око 15 % у светској производњи катализатора. На крају 20. века најразвијенија је хемијска индустрија САД, а њу са значајним кашњењем прате хемијске индустрије Јапана и Немачке [21].

СТРАТЕГИЈА РАЗВОЈА КАТАЛИЗЕ И КАТАЛИТИЧКИХ ПРОЦЕСА

Увођење неког новог процеса увек је резултат економске анализе. На доношење одлуке највише утиче предвиђена цена производа и квалитет нове робе. Међутим, захтеви одрживог развоја све више намећу оптимално искоришћење сировине, уштеду енергије и заштиту животне средине као примарне факторе одлучивања приликом пројектовања нових производних процеса. У области каталитичких процеса селективност катализатора постаје најважнији фактор за увођење новог технолошког поступка, посебно у области индустрије полимера и индустрији лекова [17]. Висока селективност значи боље искоришћење сировине, формирање мање нуспроизвода, мање инвестиционе трошкове због непотребних сепарационих јединица у постројењу, као и мање формирање директних полутаната.

По правилу хетерогено-каталитички процеси су скупљи од ензиматских, јер раде на вишим температурама и притисцима. Даље продубљивање сазнања о деловању хетерогених катализатора на молекулском нивоу може да допринеси преброђивању ових разлика. Хаген предвиђа даљи развој катализатора и каталитичких технологија првенствено у следећим правцима [17]:

- Побољшањем постојећих процеса: повећањем приноса и селективности катализатора уз истовремену уштеду енергије (снижење радних температура и притисака)

- Развојем нових процеса: применом нових сировина и нових катализатора
- Заменом хомогених поступака хетерогено-каталитичким поступцима ради лакшег одвајања производа од катализатора (инвестиционе уштеде)
- Развијањем процеса у којима се стварају мање количине отпадних гасова и отпадних вода или других отпадних растварача
- Смањењем броја ступњева у процесу (инвестиционе уштеде)
- Заменом скупих катализатора (на бази племенитих метала) јефтинијим.

На крају треба истаћи да катализатори, с обзиром на своје основно деловање убрзавања хемијске реакције, тј. скраћивања времена производње, утичу и на скраћивање времена обрта капитала. Са економске тачке гледишта ово допринноси очувању вредности капитала од инфлаторних и трошковних губитака што омогућаје остваривање већег профита.

РЕЗИМЕ

Катализатори и биокатализатори претстављају важан елемент одрживог развоја. Њихова примена омогућаје производњу нових материјала, хране и лекова. Катализатори имају битно учешће у производњи и конверзији енергије и заштити животне средине. Катализа допринноси одрживом индустријском развоју, економији и екологији. Последњих година највише се развија катализа у области заштите животне средине, посебно у области заштите од издувних гасова из дизел мотора.

Према предвиђањима World Catalyst Market, повећање потражње за катализаторима у 2012. години биће 6,3 % у односу на раније године. Вредност произведених катализатора достићи ће $16,5 \cdot 10^9$ US\$, а количина произведеног катализатора износиће $5,3 \cdot 10^6$ тона.

Тренутна економска вредност произведене робе каталитичким технологијама на светском нивоу износи $2,4 \cdot 10^{12}$ US\$, рачунајући и економске ефекте заштите од издувних гасова аутомобила и индустријских отпадних гасова, као и ефекте заштите вода. У развијеним земљама 10% бруто домаћег производа односи се непосредно на ефекат употребе каталитичких технологија. Из ових података јасно се види огромна разлика која постоји између економске и комерцијалне вредности катализатора.

Abstract

SOCIAL AND ECONOMICAL IMPORTANCE OF CATALYSIS

Ernő E. KISS, Goran C. BOŠKOVIĆ and Ferenc E. KISS, Faculty of Technology, Novi Sad

Catalysis and biocatalysis represent important element of sustainable development. Their applications enable new material development, food and pharmaceuticals achieving. Catalysts participate in energy production and conversion as well as in environment protection. Catalysis has significant contribution to sustainable industry development, economy and ecology. In the recent years the development of

environmental catalysis is in expansion especially in the field of auto emission control.

According to the anticipations of World Catalyst Market world catalyst demand will expand at a 6.3 percent annual pace to \$16.5 billion in 2012, with volume demand growing at a 1.9 percent annual pace to 5.3 million metric tons. In economic terms, catalysts add an estimated \$2.4 trillion of value worldwide to raw chemical ingredients as scores of industries transform them into petroleum products, synthetic rubber and plastics, food products, chemicals, and pharmaceuticals, or as they control vehicle and industry emissions. It is believed that products corresponding to 10% of the GNP of the industrialized countries are dependent on catalysts. Since the special properties of the catalysts decisively influence process economy, their true economic contribution is considerably higher than their commercial value.

ЛИТЕРАТУРА

1. Reuben, B.G., and Burstall, M.L., The chemical economy. A guide to the technology and economics of the chemical industry, Longman Group Ltd., London, 1973
2. Friend, C.M., Scientific American, **268**, 4 (1993) 74-79
3. <http://www.woodrow.org/teachers/ci/1992/Haber.html> (Fritz Haber: Chemist and Patriot)
4. <http://www.biography.com/articles/Fritz-Haber-9324424?print> (Fritz Haber Biography)
5. Fischer, F., Tropsch, H., Ind.&Eng. Chem., **179** (1925) 574-576
6. Fischer, F., Tropsch, H., Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, **59**, 1 (1926) 830-831
7. http://www.freebooknotes.com/wiki/Fischer_Tropsch#History
8. http://en.wikipedia.org/wiki/Friedrich_Bergius
9. Rattray, G.J., Strategic warfare in cyberspace, The MIT Press, Cambridge, 2001
10. Davis, B., 50 Years of Catalysis. One decade at a time. University of Kentucky, Center for Applied Energy Research 2540 Research Park Drive, Lexington, KY 40511-8410
11. http://en.wikipedia.org/wiki/Aircraft_of_the_Battle_of_Britain#100_octane_aviation_fuel
12. Macrae, J.C., An introduction to the study of fuel, Elsevier, Amsterdam, 1966
13. http://en.wikipedia.org/wiki/World_energy_resources_and_consumption
14. Roberts, M.W., Catal. Lett., **67**, 1 (2000) 66-72
15. McGowan, T.F., Biomass and alternate fuel systems. An engineering and economic guide. AIChE, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009
16. Houžvička, J., Ponec, V., Catal. Rev.-Sci.Eng., **39**, 4 (1997) 319-344
17. Hagen, J., Industrial catalysis: a practical approach, Second Edition, Wiley-WCH, Weinheim, 2006
18. <http://www.atp.nist.gov/press/catalyst.htm>
19. Johansen, K., Studies in Surface Science and Catalysis, **143** (2002) 1-15
20. <http://www.reportlinker.com/p097925/World-Catalysts-Market.html>
21. <http://www.answers.com/topic/chemical-industry>



Мирослава СТОЈИН, студент биохемије, Хемијски факултет, Универзитет у Београду (е-пошта: miroslavastojin@gmail.com)

ЛЕКОВИТА СВОЈСТВА БРУСНИЦЕ

УВОД

Брусница (*Vaccinium macrocarpon* L.) је ниска, дрвенаста и зимзелена пузавица која припада породици биљака *Ericaceae*. Природно станиште ове врсте бруснице крупних плодова су кисела мочварна земљишта Северне Америке.

У морфолошком смислу код бруснице се разликују два типа грана: вертикалне гране и пузеће гране (столони) које се хоризонтално пружају по површини земљишта. Пузеће гране настају из базалних или вршних вегетативних стабала бруснице, веома су снажне и могу достићи дужину и до неколико метара. На вертикалним гранама развијају се цветови, односно плодови бруснице.

Лишће бруснице је током лета сјајно и тамно зелено, а зими, током периода мировања, лишће губи хлорофил и постаје црвено. Уколико се столони налазе у контакту са влажним земљиштем, у било ком тренутку се може развити корен. Коренов систем је састављен од веома танких жила, без коренових длачица (Слика 1).

Плитак је и ретко продире дубље од пар центиметара [12] [13] [14] [15].



Слика 1. Изглед бруснице

БРУСНИЦА КРОЗ ИСТОРИЈУ

Брусница, заједно са боровницом и конкорд грољем, једно је од три северноамеричка домаћа воћа које се гаји комерцијално. Амерички Индијанци су први

открили ово бобичасто воће. Користили су брусницу као храну, правили су од ње боју за тканину, а користили су је и у лечењу. Данас се бруснице гаје у целом северном делу Сједињених Америчких Држава и доступне су и свеже и у обрађеној форми. Брусница је почела да се гаји и у Европи, па чак и у бившим чланицама СФРЈ [12] [14] [15].

Енглески назив, *cranberry*^{a)}, први су користили досељеници на америчко тло који су ово воће назвали тако због бобичастиг плода и малих розе пупољака који се појављују у пролеће и посећају на главу ждрала (Слика 2). Европски досељеници прихватили су од Индијанаца ово воће које је расло у низијским мочварним пољима. Због влажног и киселог земљишта раст већине других биљака је био онемогућен, док су бруснице добро успевале на таквом тлу [12] [14].



Слика 2. Цвет бруснице

Амерички китоловци и поморци бруснице су носили на путовања да спрече разне инфекције. Висока доза витамина Ц коју садржи ово бобичасто воће штитила је морнаре од скорбута, па су се на бродовима у седамнаестом веку могле видети бачве испуњене брусницама. Године 1816. капетан Хенри Хол (Henry Hall) је постао први узгајивач бруснице у Сједињеним Америчким Државама, а сада се сваке године под брусницом засејава више од 40 000 хектара [14].

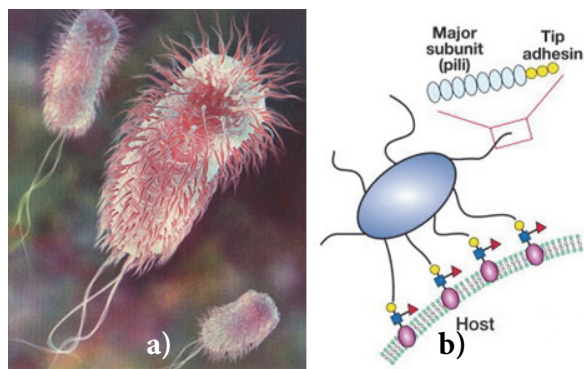
ЛЕКОВИТА СВОЈСТВА БРУСНИЦЕ

Свеж плод бруснице садржи 80% воде и 10% угљених хидрата. Остатак чине флавоноиди, антоцијани и катехини, тритерпеноиди, органске киселине и витамин Ц. Од органских киселина доминирају лимунска, јабучна и хинонска киселине, док су у малим количинама присутне и бензоева и глукуронска киселина [4] [8]. Плод бруснице се може јести свеж или сушен, пити у виду сока, сирупа и чајева.

АНТИМИКРОБНО СВОЈСТВО БРУСНИЦЕ

Бруснице се већ деценијама користе за превенцију и лечење инфекција уринарног тракта, које у већини случајева представљају запаљења мокраћне бешике и доњег дела мокраћних путева. Нормалан урин је стерилан, а главни узрочници инфекција су бактерије, и у 80% случајева то је *Escherichia coli* (Слика 3а), која на својој површини поседује бројне фимбрије којима се

качи за рецепторе који се налазе на површини ћелија епитела (Слика 3б) који облаже зидове мокраћних путева и бешике [4] [6].

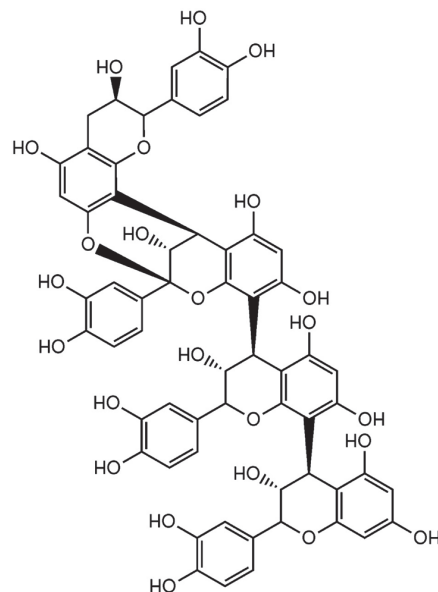


Слика 3. а) *Escherichia coli* б) Шема причвршћивања бактерије за рецепторе ћелија домаћина

Бројна истраживања су показала да екстракт бруснице спречава бактерију *Escherichia coli* да се прикачи за ћелије домаћина, и да су за ово бактериостатско деловање заслужни проантоцијанидини [2] [9].

Проантоцијанидини бруснице

Проантоцијанидини бруснице припадају кондензованим танинима, а основне јединице су им флаван-3-оли, и то углавном катехини и епикатехини. Налазе се у форми димера, тетрамера и олигомера, у којима су епикатехини међусобно повезани на различите начине. Ова једињења се деле у две велике групе према типу везе којом су мономери везани: проантоцијанидини који садрже везу типа А ($4\beta \rightarrow 8$ и $2\beta \rightarrow O \rightarrow 7$) који су пронађени у брусници (Слика 4), и проантоцијанидини који садрже везу типа Б ($4\beta \rightarrow 8$) и карактеристични су за остало воће [2] [8].

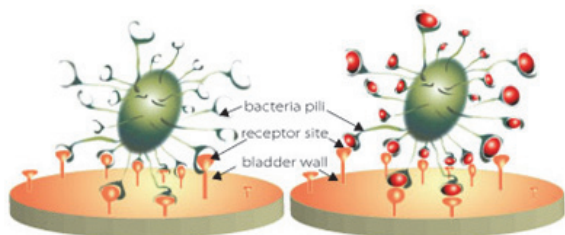


Слика 4. Најзаступљенији проантоцијанидин бруснице-тетрамер епикатехина који у себи садржи везу типа А

^{a)} *Cranberry*(eng.): *crane*-ждрал, *berry*-бобица

Како проантоцијанидини типа А спречавају инфекције?

Тачан механизам деловања ових једињења још увек није познат у потпуности. Научници сматрају да проантоцијанидини долазе у контакт са адхезинима који се налазе на завршецима фимбрија бактерије *Escherichia coli*, доводе до промена на њиховој површини, и на тај начин онемогућују бактерији да се веже за рецепторе који се налазе на површини ћелија уроепитела (Слика 5).



Слика 5. Шематски приказ деловања проантоцијанидина бруснице

Једно истраживање из 2001. године дало је прве доказе да се проантоцијанидини могу апсорбовати, стићи на одређено место у организму и спречити инфекцију. У експерименту су коришћени мишеви којима су давани проантоцијанидини изоловани из бруснице. Након тога у њиховом урину су пронађене уропатогене бактерије *Escherichia coli*, што је значило да нису успеле да се прикаче за ћелије уроепитела, па су излучене из организма [1].

Показано је да проантоцијанидини бруснице имају сличан ефекат и на бактерију *Helicobacter pylori* која је главни узрочник чира на желуцу, као и на бактерију у усној дупљи која на зубима формира биофилм и главни је узрочник каријеса, *Streptococcus mutans*, спречавајући их да се прикаче за слузокожу желуца, односно површину зуба, и да се довољно умноже да би започеле инфекцију [4] [5] [6] [8].

Истраживање Универзитета у Калифорнији је показало да брусница може имати бактериостатско или бактерицидно дејство и на неке остале врсте бактерија. Научници су спровели експеримент на тај начин што су бактерије гајили у чистој течной подлози и у подлози у коју је сипан екстракт бруснице сконцентрован пет

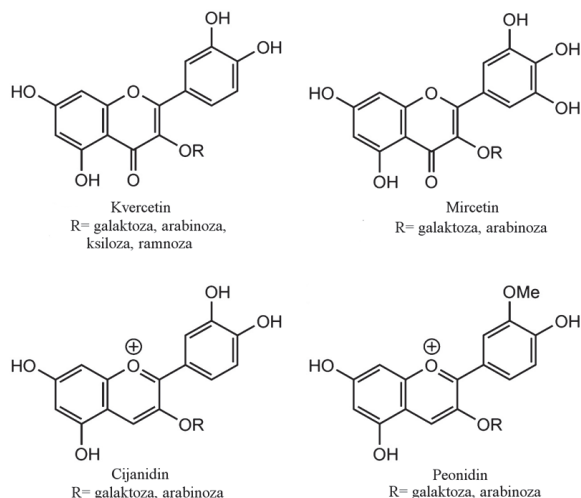
пута (1:1), а затим их инкубирали на 35°C 90 минута и 24 часа. Добили су резултате (Табела 1) у којима се може видети како се број бактерија гајених на подлози у који је додат екстракт бруснице након 90 минута знатно смањио, а након 24 часа неке врсте су у потпуности уништене [7].

АНТИКАНЦЕРОГЕНО ДЕЈСТВО БРУСНИЦЕ

Антиканцерогено дејство се приписује флавонолима, антоцијанима и тритерпеноидима који се налазе у плоду бруснице. Разна истраживања *in vitro* су показала да екстракт бруснице инхибира раст ћелија рака дојке, дебелог црева, простате, плућа и панкреаса [2] [3] [8] [14].

Флавоноли, антоцијанидини и тритерпеноиди бруснице

Од флавонола и антоцијанидина у брусници доминирају кверцетин и мирцетин, као и цијанидин и пеонидин, и то увек у форми гликозида (Слика 6). Истраживања на инхибицији пролиферације туморских ћелија су показала да кверцетин из бруснице инхибира раст ћелија рака дојке и дебелог црева, у вредностима 15-60 mg/L [2] [8].



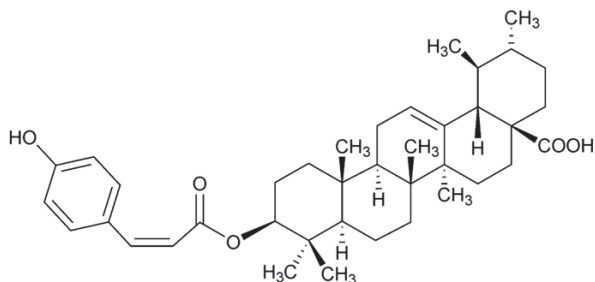
Слика 6. Гликозиди флавонола и антоцијанидина присутни у плоду бруснице

Табела 1. Бактериостатско и бактерицидно дејство концентрата сока бруснице

| Bacterial Strain, CFU/mL | 90-Minute Incubation | | 24-Hour Incubation | |
|--|----------------------|---|--------------------|---|
| | Broth Only | Broth With 5-Fold Cranberry Concentrate | Broth Only | Broth With 5-Fold Cranberry Concentrate |
| <i>Escherichia coli</i> ATCC 29522 | 7.7×10^8 | 8×10^2 | 3.7×10^8 | 0 |
| <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 29213 | 5.9×10^8 | 5×10^2 | 9×10^7 | 0 |
| <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853 | 5.0×10^2 | 1.5×10^2 | 2.4×10^8 | 0 |
| <i>Enterococcus faecalis</i> ATCC 29212 | 4.8×10^8 | 2.4×10^3 | 4.1×10^8 | 7.5×10^2 |
| <i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 13883 | 7×10^2 | 0 | 4.3×10^8 | 0 |
| <i>Proteus mirabilis</i> ATCC 7002 | 2.7×10^8 | 3×10^2 | 1.9×10^8 | 0 |
| <i>Salmonella enteritidis</i> ATCC 14028 | 3×10^2 | 3×10^2 | 2×10^8 | 2.3×10 |

*CFU indicates colony-forming unit; ATCC, American Type Culture Collection. Incubation temperature was 35°C.

Кора плода бруснице садржи велике количине пентацикличног тритерпеноида урсолне киселине, и то 60-110mg на 100g свежег воћа. Углавном се налази у облику естара (Слика 7) који *in vitro* инхибирају раст туморских ћелија. Истраживања о антиканцерогеном механизму деловања екстракта бруснице су још увек у раним стадијумима. Инхибиција раста туморских ћелија је вероватно последица заједничког деловања свих ових једињења у брусници, укључујући и проантоцијанидине који садрже везу типа А [2].



Слика 7. *cis*-хидроксицинамоил естар урсолне киселине из коре плода бруснице

АНТИОКСИДАТИВНО ДЕЈСТВО

Антиоксиданс је молекул који успорава или не дозвољава реакције оксидације других молекула. Као антиоксидансе бруснице битно је споменути феноле и њихове полимере, флавоноиде, антоцијанине и танине. Антиоксидантна активност ових једињења је повезана са њиховом структуром, која може бити проста, али и доста сложена.

Фенолна једињења имају више од једне фенолне хидроксилне групе и могу да буду редукциона средства, донори водоникових атома и да интерагују са кисеоничним радикалима. Показано је да фенолна једињења из бруснице спречавају оксидацију ЛДЛ-а и одржавају, или повећавају концентрацију ХДЛ-а (липопротеина велике густине) у крви. Познато је да је висок ниво ЛДЛ-а праћен смањењем концентрације ХДЛ-а директно повезан са ризиком од настанка артериосклерозе. Такође, феноли из бруснице спречавају агрегацију тромбоцита и побољшавају проходност крвних судова [1] [2] [8].

С обзиром на то да је показано да је организам у стању да апсорбује проантоцијанидине, очекује се да би они могли да испоље јако антиоксидативно дејство. Ово је од изузетне важности, јер управо ова једињења имају најјаче инхибиторно дејство на бакром индуковану *ex vivo* оксидацију хуманог ЛДЛ-а [1].

Такође, у пилот истраживању рађеном на свињама које су имале изузетно висок ниво холестерола у крви, показано је да је дошло до знатног смањења концентрације ЛДЛ-а и укупног холестерола (22%), након што им је у периоду од четири недеље у храну додаван екстракт бруснице [1].

ЗАКЉУЧАК

Истраживања лековитих својстава бруснице свакодневно откривају нове могућности за коришћење

плодова ове биљке. Резултати су изненађујући и интригантни, посебно у време када све више бактеријских врста постаје резистентно на антибиотике. Иако су за сада доступни само прелиминарни резултати који упућују на лековитост састава бруснице, можемо се надати да ће даља истраживања разјаснити тачан механизам дејства који ова једињења имају на живе системе.

Abstract

CRANBERRY HEALTH BENEFITS

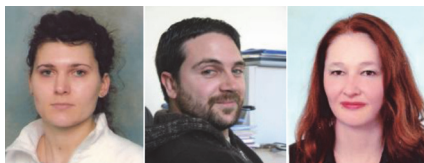
Miroslava Stojin, Biochemistry student, Faculty of Chemistry, University of Belgrade

Cranberries, (*Vaccinium macrocarpon*, L.) have long been valued for their ability to help prevent urinary tract infections by preventing bacteria *Escherichia coli* from adhering to the cells that line the urinary tract. Results from *in vitro* studies using a variety of tumor models show that polyphenolic extracts from cranberries, inhibit the growth and proliferation of breast, colon, prostate, lung, and other tumors, as do flavonols, proanthocyanidin oligomers, and triterpenoids isolated from the fruit. In addition, the antioxidant properties of proanthocyanidins may have a range of other health benefits, including the support of cardiovascular health.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marge Leahy, Joseph Speroni and Martin Starr; Latest Developments in Cranberry Health Research; Ocean Spray Cranberries, Inc., Lakeville, Massachusetts, USA; Pharmaceutical Biology 1388; 2002, Vol. 40, Supplement, pp. 50-54
2. Catherine C. Neto; Cranberry and Its Phytochemicals: A Review of In Vitro Anticancer Studies; Department of Chemistry and Biochemistry, University of Massachusetts-Dartmouth, North Dartmouth, MA 02747; The American Society for Nutrition J. Nutr. 137:186S-193S, (January 2007); (<http://jn.nutrition.org/content/137/1/186S.full>)
3. Ferguson PJ, Kurowska EM, Freeman DJ, Chambers AF, Koropatnick J. In vivo inhibition of growth of human tumor lines by flavonoid fractions from cranberry extract. London Regional Cancer Program, Health Sciences Centre, 790 Commissioners Road East, London, Ontario, Canada (2006)
4. R. Raz, B. Chazan, and M. Dan; Cranberry Juice and Urinary Tract Infection; 1Infectious Diseases Unit, Haemek Medical Center, Afula, 2Rappaport School of Medicine, Technion, Haifa, and 3Infectious Diseases Unit, Wolfson Medical Center, Holon, Israel (2004)
5. Duarte, S., Gregoire, S., Singh, A. P., Vorsa, N., Schaich, K., Bowen, W. H. and Koo, H. (2006), Inhibitory effects of cranberry polyphenols on formation and acidogenicity of *Streptococcus mutans* biofilms. FEMS Microbiology Letters, 257: 50-56. doi: 10.1111/j.1574-6968.2006.00147.x
6. Jepson RG, Craig JC. Cranberries for preventing urinary tract infections. Cochrane Database of Systematic Reviews 2008, Issue 1. Art. No.: CD001321. DOI: 10.1002/14651858.CD001321.pub4.
7. Yee-Lean Lee, PhD, John Owens, BS, Lauri Thrupp, MD, Thomas C. Cesario, MD Does Cranberry Juice Have Antibacterial Activity? University of California, Irvine; JAMA, Vol 283, No. 13 (April 5, 2000)
8. Ales Vidlar, Jitka Vostalova, Jitka Ulrichova, Vladimir Student, David Stejskal, Richard Reichenbach, Jana Vrbkova, Filip Ruzicka and Vilim Simanek, The effectiveness of dried cranberries (*Vaccinium macrocarpon*) in men with lower urinary tract symptoms; British Journal of Nutrition (2010), 104, 1181-1189
9. Dixon, R. A., Xie, D.-Y. and Sharma, S. B. (2005), Proanthocyanidins – a final frontier in flavonoid research? New Phytologist, 165: 9-28. doi: 10.1111/j.1469-8137.2004.01217.x

10. <http://researchguides.library.wisc.edu/content.php?pid=87646&sid=652165>
11. <http://news.softpedia.com/news/Cranberries-the-Natural-Antibiotics-35233.shtml>
12. <http://en.wikipedia.org/wiki/Cranberry>
13. <http://www.cranberryinstitute.org/RCToolkit/index.html>
14. <http://www.uscranberries.com/default.aspx>
15. <http://www.brusnica.com/index.php>
16. <http://www.umm.edu/altmed/articles/cranberry-000235.htm>

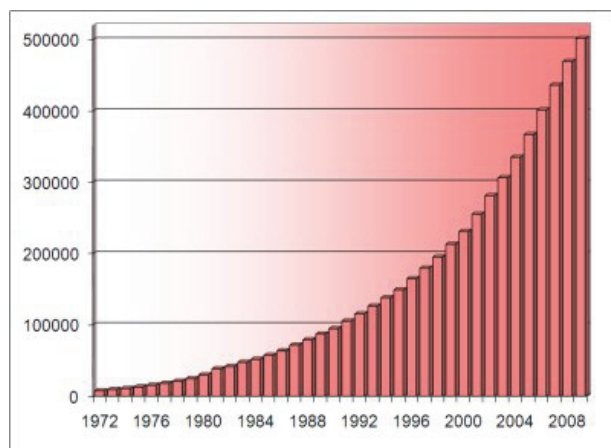


Јелена М. АНДРИЋ, Хемијски факултет Универзитета у Београду, Србија
 Душан Н. СРЕДОЈЕВИЋ, Хемијски факултет Универзитета у Београду, Србија
 Снежана Д. ЗАРИЋ, Хемијски факултет Универзитета у Београду, Србија

КЕМБРИЧКА КРИСТАЛОГРАФСКА БАНКА ПОДАТАКА (CSD)

Кембричка структурна банка података (Cambridge Structural Database (CSD)) садржи више од пет стотина хиљада кристалних структура малих молекула (501857 структура, податак од јануара 2010. године). Око 150 нових кристалних структура се архивира сваког дана. CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre) игра улогу званичне ризнице података о кристалним структурама за више од 50 водећих научних часописа.¹

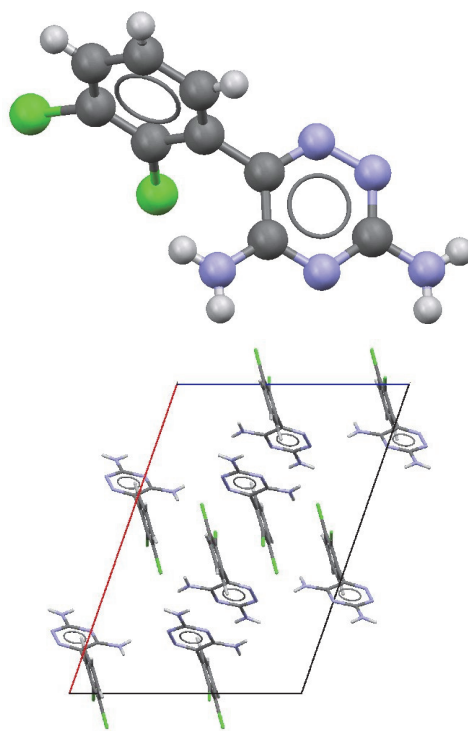
На слици 1 је приказана кумулативна брзина раста CSD-а за период од 1970. до 2010. године.



Слика 1. Статистика пораста кристалних структура малих молекула архивираних у CSD-у.

На графику се види да је експанзија раста готово експоненцијална. Јубиларна 500 000-та структура је архивирана 24. новембра 2009. године. Ово је структура анти-конвулзантног лека, који се користи за лечење епилепсије и биполарног поремећаја – Ламотригин. Објављен је у часопису Acta Crystallographica, под референтним кодом EFEMUX01.²

CCDC је установљен 1965. године у оквиру Одсека за хемију Кембричког универзитета, с циљем да сакупља податке који пружају свеобухватне информације о кристалним структурама малих молекула, органских и метало-органских једињења која не садрже више од 500 атома различитих од водоника, а којима је структура



Слика 2. Кристална структура Ламотригина (CSD референтни код EFEMUX01).

одређена применом рендгенске или неутронске дифракције. Главни циљ је да се складиште кључни нумерички резултати сваке кристалографске анализе као што су параметри ћелије, просторне групе и атомске координате, што чини CSD једном од првих нумеричких научних банака података у свету, и првом која складишти експерименталне тродимензионалне хемијске структурне информације.

Програми за претраживање, анализу и визуелизацију CSD информација су почели да се развијају касних 70-их, а значајно су побољшани током 80-их година прошлог века и омогућавали су дводимензионално и тродимензионално претраживање, као и откривање интермолекулских невезивних контаката.

ИНФОРМАЦИЈЕ КОЈЕ САДРЖИ CSD

Свака решена кристална структура уноси се у CSD у облику CIF фајла и означава се рефкодом (refcode). Да бисмо добили жељене структуре из банке, потребно је да у неком од програма (најчешће *ConQuest*)³ нацртамо одређену структуру. На основу те структуре у бази се формира табела која означава како су атоми међусобно повезани. Затим одговорима 'да/не' на питања формирамо специфичне захтеве који се односе на присуство или одсуство одређених структурних карактеристика у сваком хемијском приказу. На основу задатих критеријума врши се претрага CSD-а. Садржај информација о одређеној структури је приказан у табели 1.

Табела 1. Кратак преглед значајних информација који пружа Кембричка структурна банка података (CSD)

Библиографске и хемијске информације

Име једињења, систематско и тривијално

Секвенца аминокиселина за пептиде

Хемијска формула

Имена аутора

Име часописа и наводи литературе

Текст који указује на специјалне експерименталне услове или резултате (неутронска студија, студија на праху, температура, притисак, апсолутна конфигурација итд.)

Хемијска класа којој припада једињење (нпр. алкалоиди, стероиди)

Коментари у вези са неуређеним атомским положајима, грешкама пронађеним за време провере, и специјалне структурне особине

Табела повезаности између атома

Дводимензиони хемијски структурни приказ својстава атома и веза

Типови веза који се користе у CSD су: једнострука, двострука, трострука, четворострука (метал-метал), ароматична, делокализована двострука и π-веза

Кристални структурни подаци

Димензије ћелије и стандардне неодређености

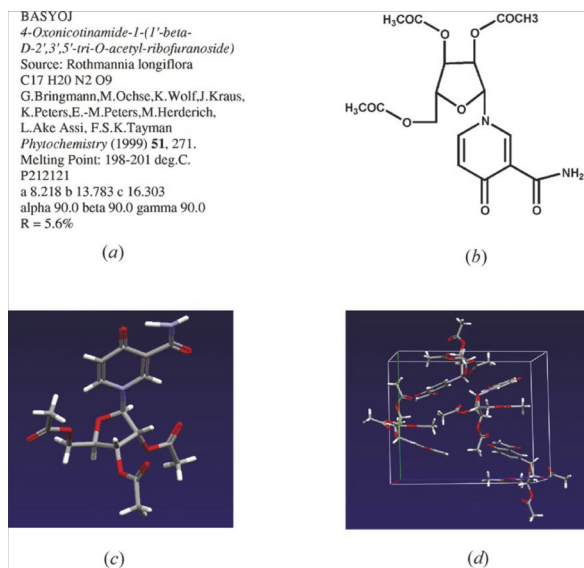
Просторне групе и оператори симетрије*

Координате атома и стандардне неодређености за асиметричну јединицу кристалне структуре

Дужине веза, углови и торзиони углови

* Оператори симетрије представљају пресликавање где се атом са скупом атомских координата (x, y, z) пресликава у атом истог типа и идентичног окружења са скупом атомских координата (x', y', z'). Оператори симетрије могу бити оператори ротације, инверзије, оператори пресликавања кроз раван итд.⁴

дужину M-L везе могу пружити корисне информације



Слика 3. Схематски приказ информација које садржи Кембричка структурна банка података (CSD)

ПРИМЕНА CSD-А У ХЕМИЈИ

До 2002. године Кембричка структурна банка података (CSD) и њени софтвери су чинили или су били основа за више од 800 истраживачких примена у структурној хемији, кристалографији и науци уопште.⁵ Релевантне референце, које датирају од средине 70-их, и кратки прегледи ових референци су доступни на CCDC-овом вебсајту.

Помоћу базе се могу вршити испитивања у многим областима као што су: *структурне карактеристике одређене класе једињења, природа хемијске везе, хемијска информатика, кристално инжењерство, својства кристала, предвиђање структуре молекула (кристала), испитивање нековалентних интеракција и водоничних веза, испитивање особина органских лиганда који се користе у синтезама комплекса прелазних метала, органометалних једињења, израчунавање попуњених енергија молекула и енергије кристалне решетке, молекулско моделовање и дизајн лекова, механизми реакција и статистичке методе нпр. статистичко проучавање геометријских карактеристика слабих и јаких водоничних веза у различитим системима као и анализа решетака у кристалним структурама.* Неке од примена базе су илустроване у примерима.

ПРОУЧАВАЊЕ МЕТАЛ-ЛИГАНД ВЕЗЕ

Једна од важнијих студија је повезана са утицајем метала (и координованих лиганда) на геометрију лиганда или групе сличних лиганда.⁶ Ово је довело до развоја модела о природи метал-лиганд везе који су тестирани на подацима из CSD-а. Један од најчешће коришћених приступа је да се природа $L_n M-L$ интеракције истражује међајући M и L_n . Утицаји различитих M као и других параметара на геометрију лиганда L и о природи M-L веза.

ПРОУЧАВАЊЕ ИНТЕРМОЛЕКУЛСКИХ ИНТЕРАКЦИЈА

У свом чувеном предавању, Lehn (1988) је дефинисао супрамолекулу хемију као хемију интермолекуларних интеракција.⁷ Кристалне структуре пружају експерименталне податке који се односе на много различитих интермолекуларних интеракција које контролишу молекуларну агрегацију, тј. податке о типовима интеракција које се јављају, њиховим геометријским карактеристикама и њиховом укључивању у разне супрамолекуларне мотиве. Подаци о интермолекуларним интеракцијама и закључци који се на основу тога изводе чини основу нашег разумевања и развоја супрамолекуларне хемије. Ово знање се користи у области супрамолекуларне синтезе, у решавању и проверавању кристалних структура, у кристалном инжењерингу и предвиђању кристалних структура, у разумевању и предвиђању уклапања малих молекула на место везивања биомолекула (протеин-лиганд докинга). CSD је према томе примарни извор података и знања које може бити примењено у свим овим пољима.

Ране CSD студије о интермолекуларним интеракцијама су укључивале двостепене процесе претраживања користећи одвојене програме: 1. Коришћење дводимензионалних претраживања за лоцирање CSD структура које садрже одређене хемијске функционалне групе 2. Тродимензионална геометријска претрага за лоцирање специфичних интермолекуларних интеракција.

Године 1992. олакшано је дводимензионално и тродимензионално основно претраживање које је интегрисано и побољшано у оквиру програма QUEST3D (Cambridge Crystallographic Data Centre, 1994.). Оваква претраживања су сада доступна унутар CCDC-овог ConQuest софтвера.³ Знатно побољшану визуелизацију структура омогућава програм Mercury.^{3, 8-11}

Водонична веза је најзначајнија интермолекуларна интеракција која омогућава препознавање међу молекулима као и њихово повезивање. Кристалографски подаци из CSD су главни извор знања о водоничним везама (као што показују референце на WebCite-у). Многа скорашња проучавања користе CSD софтвер за квантификавање дужине и правца јаким водоничним веза између N-H и O-H донора са N или O као акцептором. Такође и друге водоничне везе као што су N...H...халоген, су проучаване на сличан начин.

Неколико нековалентних интеракција π -система је откривено на основу анализа кристалних структура које се налазе у CSD-у. На овај начин су откривене катјон- π интеракције комплекса прелазних метала,¹²⁻¹⁷ CH/ π ^{18,19,23} и стекинг интеракције²⁰⁻²³ хелатних прстенова, као и паралелне интеракције између молекула воде и бензена²⁴. Проучавање података из CSD-у омогућило је и описивање ових интеракција, као и разумевање њихове природе.

ПРОУЧАВАЊА ЗАСНОВАНА НА КОМБИНАЦИЈИ CSD-А И КВАНТНО-ХЕМИЈСКИХ ИЗРАЧУНАВАЊА

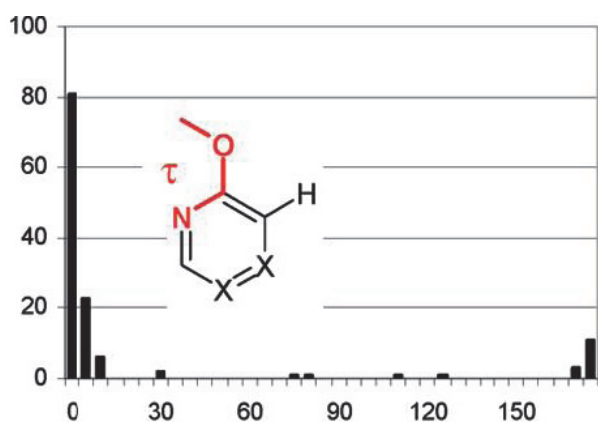
Студије које се заснивају једино на CSD-у не могу пружити више од грубе процене релативне јачине интеракција. Зато је важно комбиновање CSD студија са израчунавањима енергија интеракције користећи различите *ab initio* рачунарске методе. Ове методе су примењиване на јаким донорима водоника,²⁵ али и у широком опсегу система са slabим водоничним везама^{15,16,18,19,24,26,27,29} као и на интеракцијама које нису остварене посредством водоника.²⁸ Посебан значај квантно-механичких метода је у израчунавању доприноса сваке интеракције укупној енергији E_c (нпр. израчунавање статичког одбијања, дисперзионе енергије...).

УПОТРЕБА БАНКЕ У ДИЗАЈНУ ЛЕКОВА

Познате координате атома омогућавају нам да одговарајућим рачунарским програмима графички прикажемо тродимензионалну структуру молекула и њихово паковање, уређење у кристалу у складу са симетријом кристала. Пошто су хемијска, физичка и биолошка својства једињења одређена њиховом електронском и молекуларном структуром, јасно је да је за праћење односа структуре, својстава и активности молекула као и за дизајн нових молекула CSD важан извор информација.

Конформације које мали молекули заузимају када се везују за активна места биомолекула тј. „фармацеутских мета“, су од кључног значаја за дизајн лекова. Коришћење CSD-а у конформационој анализи различитих органских и органометалних фрагмената сличних жељеном лиганду, у различитим кристалним окружењима, је од великог значаја. Торзиони углови лиганда унутар везивног места (рецептора) би требало да се налазе у опсегу дистрибуције тих истих торзионих углова у одговарајућим фрагментима пронађених у CSD-у. Штавише, ефикасније везивање се очекује ако се конформација лиганда налази унутар узаног региона пика дистрибуције одређених торзионих углова, што је последица смањеног губитка ентропије услед процеса формирања комплекса. Као пример, заменом 2-алкоксифенил 2-алкоксипиридинским фрагментом се дефаворизује *анти* оријентација лиганда (слика 4) и, ако је *син* оријентација преферентна у рецептору, то доводи до додатног повећања слободне енергије везивања која потиче од смањеног губитка ентропије, апроксимативно $-RT\ln 2$ (≈ 0.4 kcal/mol).³⁰ Други битан фактор у дизајну лекова је оптимизација интеракција између рецептора и везивног лиганда. У неким случајевима разлика у енергији између конформације лиганда у кристалној структури и биоактивном облику може бити превазиђена формирањем повољних нековалентних интеракција. Минимизација напона лиганда у биоактивној конформацији је, такође, од великог значаја зато што свако повећање напона у везивној конформацији лиганда утиче на смањење слободне енергије ве-

живања, а самим тим и афинитета између лиганда и рецептора.



Слика 4. Хистограм торзионих углова за 2-алкокси пиридине показује дефаворизацију анти изомера.

Значај CSD-а у дизајну лекова је то што се пре трагом CSD-а могу добити структуре које су у високом проценту сличне са неком од биолошки активних.³⁰ Важан податак је и добијање тачне конформације молекула у кристалној структури као и добијање података о међумолекулским интеракцијама.

ЗАКЉУЧАК

Подаци архивирани у CSD-у могу да помогну у области кристалографије и структурне хемије. Данас су, међутим, могући други прилази истраживања заснованих на CSD-у, као што су: **1.** одређивања преферентних конформација за коришћење у молекулском моделовању или за решавање нових кристалних структура из дифракционих података на праху **2.** препознавања, категоризација и коришћења информација о неvezивним интеракцијама ради побољшања истраживања на пољу супрамолкулске хемије и **3.** потпуније разумевање чинилаца који утичу на агрегацију молекула у чврстом стању, и коначно побољшања на пољу *ab initio* предвиђања тродимензионалних кристалних структура молекула.

CSD сада има значајну улогу у различитим областима истраживања, не само на пољу проучавања супрамолкулске хемије већ и у области информатике која омогућава да се на основу анализе великог броја података дође до нових закључака. Све већи раст банке података и захтеви за брзим претрагама доводе и до развоја различитих софтвера.

Abstract

CAMBRIDGE STRUCTURAL DATABASE (CSD)

Jelena M. ANDRIĆ, Dušan N. SREDOJEVIĆ, Snežana ZARIĆ, Department of Chemistry, University of Belgrade, Serbia

Cambridge Structural Database (CSD) contains more than five hundred thousand crystal structures of small mo-

lecules. Around 150 new crystal structures are archived every day.

The data archived in the CSD can help in various fields of research. Some of them are crystallography, structural chemistry, supramolecular chemistry, noncovalent interactions, drug design, and metal-ligand interactions. Using CSD data and informatics approach enables studies based on analysis of a large amount of data.

РЕФЕРЕНЦЕ

1. F. H. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, 58, 380-388.
2. B. Sridhar, K. Ravikumar, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2009**, 65, 460
3. I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, P. Macrae, J. Mc Cabe, P. R. Taylor, *Acta Crystallogr.* **2002**, B58, 389-397.
4. H. Fjellvag, *Symmetry-operations, point groups, space groups and crystal struct.* **1994**.
5. (5) F. H. Allen, W. D. S. Motherwell, *Acta Cryst.* **2002**, 58, 407-422.
6. A. G. Orpen, *Acta Cryst.* **2002**, 58, 398-406.
7. J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 90-112.
8. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **2008**, 41, 466-470.
9. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler and J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **2006**, 39, 453-457.
10. I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. K. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson and R. Taylor, *Acta Cryst.* **2002**, B58, 389-397.
11. R. Taylor and C. F. Macrae, *Acta Cryst.* **2001**, B57, 815-827.
12. S. D. Zarić, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 311, 77-80.
13. S. D. Zarić, *Chem. Phys.* **2000**, 256, 213-223.
14. S. D. Zarić, D. Popović, and E. W. Knapp, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 3935-3942.
15. M. Milčić, S. D. Zarić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2143-2150.
16. S. D. Zarić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2197-2209.
17. M. Milčić, Z. D. Tomić, S. D. Zarić, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 4327-4329.
18. G. A. Bogdanović, A. Spasojević-de Bire, S. D. Zarić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1599-1602.
19. V. B. Medaković, M. K. Milčić, G. A. Bogdanović, S. D. Zarić, *J. Inorg. Biochemistry*, **2004**, 98, 1867-1873.
20. Z. D. Tomić, S. B. Novaković, S. D. Zarić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2215-2218.
21. Z. D. Tomić, D. N. Sredojević, S. D. Zarić, *Crystal Growth & Design*, **2005**, 6, 29-31.
22. D. N. Sredojević, Z. D. Tomić, S. D. Zarić, *Central European Journal of Chemistry*, **2007**, 5, 1-11.
23. D. N. Sredojević, G. A. Bogdanović, Z. D. Tomić, S. D. Zarić, *CrystEngComm*, **2007**, 9, 793-798.
24. B. D. Ostojić, G. V. Janjić and S. D. Zarić, *Chem. Commun.*, **2008**, 6546-6548.
25. F. H. Allen, J. P. M. Lommerse, V. J. Hoy, J. A. K. Howard, G. R. Desiraju, *Acta Cryst.* **1997**, 53, 1006-1016.
26. T. Steiner, *Chem. Commun.* **1995**, 1331-1332.
27. J. D. Dunitz, R. Taylor, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 83-90.
28. J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3108-3116.
29. M. K. Milčić, V. B. Medaković, D. N. Sredojević, N. O. Juranić, S. D. Zarić, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 4755-4763.
30. Ken A. Brameld, Bernd Kuhn, Deborah C. Reuter, Martin Stahl, *J. Chem. Inf. Model*, **2008**, 48, 1-24.



ВЕСТИ из ШКОЛЕ ВЕСТИ за ШКОЛЕ



Мелиха ЗЕЈНИЛАГИЋ-ХАЈРИЋ, Инес НУИЋ
Природно-математички факултет Сарајево (e-mail: mzejnilagic@yahoo.com,
ividovic@pmf.unsa.ba)

АМЕДЕО АВОГАДРО И ПОЈАМ МОЛЕКУЛЕ. МОЛ

САЖЕТАК

Први научник који је прекозио и дефинисао фундаменталну разлику између атома и молекула био је италијански физичар Амедео Авогадро (1776-1856). Овај физичар је, како је познато, 1811. године изнео хипотезу да се јасови састоје од молекула, односно од честица сачињених од две или више мањих честица. Ти молекули (лат. *mollisculus* – ситан) су, према Авогадру, једнаки да се током хемијске реакције цепају на атоме. Данас чувена Авогадрова хипотеза у којој је време нашла на неодобравање од стране Авогадрових савременика, делом због тога што није забележено да је сам Авогадро дао експериментални доказ, а делом због тога што владајуће Берцелијусове дуалистичке теорије. Но, иако своју хипотезу није истражио експерименталним доказом, Авогадро до ње није дошао случајно, него ју је темељио на резултатима експерименталних научника који су деловали у његово време, а то су нека од најважнијих имена у историји хемије и физике: Геј-Лисак, Хенри, Бојл, Далтон.

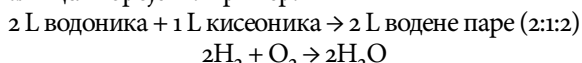
Авогадров допринос науци не односи се само на хипотезу о једнакости молекула – он је такође истражио и дефинисао, што је познато и доказано, да један литар (dm^3) било које јасе мора садржавати једнак број честица (молекула) као и 1 литар некоје друге јасе. Данас је ова теорија, након многих експерименталних провера, позната као Авогадров закон.

С обзиром да је сам молекул врло мали, и да је дуго времена било практично немогуће истраживати особине појединачних молекула, било је истражио одредити велику количину тих молекула као основну јединицу, с којом би се могло експериментално радити. Формулишући Авогадрову константу као број молекула у запремини коју заузима један мол било које јасе, Хернст је истражио значај Авогадрових радова. Бројчана вредност ове константе мењала се током времена, да би најновија вредност, из 2001. године, износила $6,021339 \cdot 10^{23}$.

Кључне речи: Авогадро, молекул, мол, јас, Авогадров број.

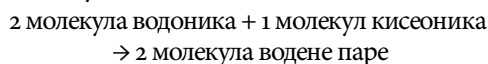
УВОД

Објављивању Авогадрове хипотезе претходила су нека од најзначајнијих експерименталних открића у историји хемије и физике. Тако је француски хемичар и физичар Жозеф Геј-Лисак (Joseph Gay-Lussac, 1778-1850) године 1808. објавио да се запремине гасова који међусобно ступају у хемијску реакцију и запремине гасова који настају том реакцијом односе међу собом као мали цели бројеви. Пример:



Чињеница да је однос тако „чист“, тј. укључује целе бројеве а не децималне, заинтересовао је Авогадра. Геј-

Лисакове експерименталне резултате образложио је 1811. године хипотезом да једнаке запремине гасова при истом притиску и температури садрже једнак број честица. Према томе, у реакцијама међу гасовима однос међу њиховим запреминама је исти као однос међу њиховим молекулима.



Ипак, неколико деценија хемичари су игнорисали Авогадрову идеју о молекулу. Тек 1860. године, четири године након Авогадрове смрти, овај концепт је поново изнео италијански хемичар Станислао Каницаро (Stanislao Cannizzaro, 1826-1910). Наравно, схватање појма молекула отада је изузетно напредовало, а велики део напретка треба захвалити открићима субатомске структуре – тек у позном деветнаестом веку (Томсон, 1897. године) откривен је електрон, негативно наелектрисана субатомска честица нужна за формирање хемичких веза.

Напредовањем науке, омогућено је изучавање индивидуалних молекула, па и атома и субатомских честица – једна од таквих техника је масена спектрометрија. Међутим, много је лакше проучавати веће количине тако ситних честица, али да би та мерења била поуздана и веродостојна, није се могло приступити проучавању произвољних количина различитих супстанци. У ту сврху дефинисан је мол, основна SI јединица за количину супстанце (n). Како је познато, један мол садржи $6,022 \cdot 10^{23}$ честица, број који је Хернст (Walther Hermann Nernst, 1864 - 1941) назвао Авогадровим бројем, управо у част научника који је увео појам молекула.

Приликом употребе мола, потребно је нагласити на коју се врсту честица односи (молекули, атоми, јони, електрони...). На пример:

$n(\text{Cu})$ – означава количину супстанце у виду атома бакра

$n(\text{Fe}^{2+})$ – означава количину супстанце у виду дво-валентних јона гвожђа

$n(\text{I}_2)$ – означава количину супстанце у виду молекула јода

Да би се уопште говорило о Авогадровом закону, потребно му је дати и историјски контекст, односно

навести чињенице о времену у којем се то дешавало. Било је то доба напретка хемије као науке, јер је у кратко време у историји развоја хемије деловало неколико врских научника, почев од Далтона, Шарла, Хенрија, Геј-Лисака, и наравно, Авогадра.

ГАСНИ ЗАКОНИ

Дефинисању гасних закона у оном облику у којем их ми данас познајемо, претходили су бројни експерименти, неопходни да би се утврдило да ли одређени експериментални резултати представљају последицу природних законитости, или су само случајност. При томе су на неке научнике, па и на Авогадра, утицали њихови претходници који су се бавили истим или сличним истраживањима. Тако су радови А. Л. Лавоазјеа (Antoine Laurent Lavoisier, 1743-1794) и Ж. Л. Пруста (Joseph Louis Proust, 1754-1826) у великој мери утицали на кључну фигуру у развоју атомског модела: енглеског хемичара Џона Далтона.

У своме делу „Нови систем хемијске филозофије“ (New System of Chemical Philosophy, 1808), Далтон је претпоставио да се природа састоји од ситних честица, те је усвојио Демокритову реч „атом“ да би описао ову основну честицу. Ова идеја означила је почетну тачку модерне атомске теорије.

Далтон је први посматрао атоме као чисто физичке величине, за разлику од античких претпоставки атомизма да су атоми заправо духовне природе. Далтон је описао атоме као чврсте, тврде, недељиве честице које немају унутрашњег простора – дефиниција која није потрајала, јер се каснијим истраживањем открило да је атом ипак сложенији. Далтон је био у праву да атом има масу и препознао је чињеницу да су атоми у једном елементу или једињењу једнаки, али је остао при томе да су једињења начињена од „атома једињења“; другим речима, сматрао је да се вода састоји од „атома воде“.

Ипак, вода није елемент, те је зато требало размишљати о њеном саставу на други начин – у молекулима, а не атомима. Далтонов савременик, Амедео Авогадро, италијански физичар, је био први научник који је појаснио разлику између атома и молекула. Још један њихов савременик, шведски хемичар Јенс Јакоб Берцелијус (Jöns Jakob Berzelius, 1779-1848), остао је при томе да једнаке запремине гасова имају једнак број атома (не молекула) при истом притиску и температури.

Каснији развој мола, који је омогућавао да се једнаки бројеви молекула успореде, је одао почаст Авогадру, дефинисањем Авогадровог броја као броја молекула у једном молу.

Гасни закони, најкраће речено, односе се на понашање гасова које је одговор на промене температуре, притиска и запремине. Они су формулисани, почев од Бојловог закона (Robert Boyle, 1627 – 1691), у XVII, XVIII и XIX веку, а формулисали су их научници чији рад је обележен додељивањем њихових имена тим законима. Осим Бојла, ови научници су и енглески хемичари Џон Далтон (John Dalton, 1766-1844) и Вилијам Хенри (William Henry, 1774-1836); француски физичари и хемичари Жак Шарл (Jacques Alexandre César Charles, 1746-

1823) и Жозеф Геј-Лисак (1778-1850); те италијански физичар Амедео Авогадро (1776-1856).

Авогадров закон, као и други гасни закони, укључује температуру, притисак, запремину, али такође, за разлику од Бојл-Мариотовог и Геј-Лисакових закона, уводи и четврту величину: количину молекула, односно број мола.

Годину дана након изласка Далтонове књиге, Жозеф Геј-Лисак је показао интересантну чињеницу да се гасови увек једине у простим односима по запремини. Када је резултат тог спајања гас, запремина насталог гаса је такође у простом запреминском односу са гасовима из којих је настао. Претпоставка која се из наведенога може донети је да је број честица које чине неке гасове увек једнак за исте запремине тих гасова, односно, да је број честица неког гаса пропорционалан његовој запремини.

У раном деветнаестом веку хемичари нису имали представу о молекуларној структури нити било каквога знања о атомским масама елемената, те су могли једино доносити претпоставке. Тако је Далтон претпоставио да „сложени атом“ настаје спајањем једног јединог атома једног елемента са једним атомом другог елемента. На пример, један атом водоника спаја се са једним атомом кисеоника да би начинио један „атом воде“.

Геј-Лисак је, радећи са њемачким природњаком Александром фон Хумболтом (Alexander von Humboldt, 1769-1859) показао да се вода састоји од само два елемента: кисеоника и водоника.

Последице Геј-Лисаковог открића да се супстанце комбинују у целобројним односима су биле запањујуће (Геј-Лисаку, коју је проучавао гасове већи део свог живота, обично се приписује више заслуга него Хумболту, који је био природњак и бавио се и другим областима). Тако је Далтон сматрао да основне честице материје морају бити невероватно ситне, јер би иначе било немогуће за сваку, и најмању количину воде имати исти однос водоника и кисеоника у њој.

Подстакнут Геј-Лисаковим радом, Авогадро је 1811. године изнео хипотезу да „у једнаким запреминама различитих гасова, при једнакој температури и под једнаким притиском, налази се једнак број молекула“. Такође, настојао је објаснити и проблем који је произлазио из Далтоновог рада – како је могуће да, ако су атоми недељиви, кисеоник постоји и као атом кисеоника, и као део „атома воде“. Авогадро је исправно претпоставио да се вода не састоји од атома, него од молекула, који су настали удруживањем два водоникова и једног кисеониковог атома, и да при томе настају два молекула водене паре.

Научници су још морали распознати разлику између атома и молекула, а Авогадро је први који је дошао до разумљивог објашњења. Заинтересован целобројним односима, Авогадро је претпоставио да један литар гаса мора да садржи једнак број честица, као и литар неког другог гаса. Авогадро је предложио употребу великог броја као основне јединице, с обзиром да су молекули саме по себи врло мали. Сам Авогадро

овај број који би се употребљавао за поређења, није израчунао, али када су научници тај број касније израчунали, добио је име „Авогадров број“, у част човека који је увео појам молекула. Једнак броју $6,022 \cdot 10^{23}$, Авогадров број дефинише број атома или молекула (зависно ради ли се о елементу или једињењу) у једном молу. Раније, у употреби је био број $6,0 \cdot 10^{23}$.

За поређење појединачних атома или молекула потребно је анализирати једнак број честица различитих супстанци. Ово се не може радити користећи исте масе различитих супстанци, јер би се тада број атома у сваком узорку разликовао: грам водоника, би, на пример, садржавао око 12 пута мање атома него грам угљеника. Уместо тога, потребно је било одредити одговарајући број атома или молекула, да би прецизна поређења била могућа, и за ту сврху употребљава се Авогадров број. Мол, основна јединица SI за количину супстанце је, уопштено говорећи, Авогадров број атома или молекула, или према прецизнијој дефиницији, мол је једнак броју атома које се налазе у 12,000000 грама угљениковог изотопа C-12.

Баш као што један литар воде, или један литар живе има своју одређену масу, исто тако мол неке супстанце има своју масу, која се изражава у грамима.

Термин „мол“ се може користити на сличан начин као и термин „туце“. Баш као што се туце односи на 12 ученика или, на пример, на 12 епрувета, мол увек описује исти број честица (атома, молекула).

Авогадрова молекуларна теорија отворила је пут разјашњавању атомске масе и развоју појма мола, који омогућава да се одреди маса великог броја молекула. Ипак, његове идеје нису одмах биле прихваћене. Разлози за то били су недостатак експерименталних доказа којима би Авогадро поткрепио своју теорију, али и владајућа Берцелијусова дуалистичка теорија, по којој су везе међу атомима у неком једињењу искључиво електричне природе, односно да се ради о електричном привлачењу позитивних и негативних честица. По тој теорији, није могуће да два електрички слична атома, на пример атоми кисеоника, граде молекулу кисеоника. Тек је 1860. године, након Авогадрове смрти, Италијан Станислао Каницаро поновно оживео појам молекула. То је учинио из тога разлога што се научници тога доба нису слагали око одређивања атомске масе.

Како се Авогадрова константа користи као фактор који повезује масу у грамима и унифицирану јединицу атомске масе, један од разлога промене њене вредности јесте тај да било која промена стандарда који се користе за дефинисање грама или унифициране атомске јединице масе, аутоматски мења и вредност константи које их укључују. На пример, таква се промена догодила 1960. године када је стандард за израчунавање атомске масе промењен са кисеоника (16) на угљеник (12). Иста промена би се догодила и 1900. године када је слична замена начињена са водоника (1) на кисеоник (16), но тада се Авогадров број није користио за израчунавања. Други разлог за мењање вредности ове константе јесте тај што осетљивост инструмената који се

користе за оваква мерења се непрестано побољшава, те се временом добијају све тачније вредности.

Табела 1.: Примери експериментално добивених вредности за Авогадрову константу током времена (Jensen, 2010.)

| Година | Аутор | $N_A/10^{23}$ |
|--------|-------------------------|---------------|
| 1908 | Перен (J. V. Perrin) | 6,7 |
| 1917 | Миликен (R. Mulliken) | 6,064 |
| 1929 | Бирдж (R.T. Birge) | 6,0644 |
| 1931 | Бирден (J.A. Bearden) | 6,019 |
| 1945 | Бирџ (R.T. Birge) | 6,02338 |
| 1951 | Димон (J.W.M. DuMond) | 6,02544 |
| 1965 | Бирден (J.A. Bearden) | 6,022088 |
| 1973 | Коен (E. R. Cohen) | 6,022045 |
| 1987 | Деслате (R. Deslattes) | 6,022134 |
| 1994 | Базил (G. Basile) | 6,0221379 |
| 2001 | Де Бјевр (P. De Bièvre) | 6,021339 |

ЗАКЉУЧАК

До Авогадрове хипотезе сматрало се да се најмањи делићи свих елемената састоје само од једног атома. Револуционарна идеја Авогадра у то доба је била да се најмањи делићи гасовитих елемената могу састојати од јединки које је он назвао молекулима, а које се могу састојати од више атома.

Бојл-Мариотов и Геј-Лисакови закони вреде за све гасове, без обзира на њихов хемијски састав. Управо је Авогадро објаснио ову чињеницу својом хипотезом да особине гасова зависе од броја честица које тај гас садржи. Данас знамо да су те честице атоми (племенити гасови, паре метала) или молекуле (азот, кисеоник, водена пара), па се Авогадров закон формулише овако: Гасови исте запремине при истој температури и истом притиску садрже једнак број молекула (односно атома, ако се налазе у атомарном стању).

До садашњег појма молекуле и мола од првобитних идеја па до данас је протекло равно 200 година. Осим Авогадра, заслужни за развој ових појмова су и други научници (Далтон, Геј-Лисак, Шарл, Хенри), на чијим је истраживањима Авогадро поставио своју хипотезу, а Каницаро је поново оживео након смрти Авогадра.

Авогадрова хипотеза је заправо мост који повезује велике запремине гасова, с којима можемо радити, и молекуле, који су сами по себи невидљиви и недодирљиви.

У настави хемије се Авогадровом броју мора дати важност коју заиста и има, посебно код схватања и примене од стране ученика и ђака. Авогадров број, између осталог, омогућава предвиђање тока хемијских реакција, и употребу тачно одређених количина елемената или једињења да би се добила одређена хемијска реакција.

Abstract

AMEDEO AVOGADRO AND THE MOLECULE. THE MOLE

Meliha ZEJNILAGIĆ-HAJRIĆ, Ines NUIĆ, Faculty of Science, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina

The first scientist who recognized and defined the fundamental difference between atoms and molecules was the Italian physicist Amedeo Avogadro (1776-1856). This physicist, as is known, hypothesized that gases are consisted of molecules, or particles made of two or more smaller particles. These molecules (lat. molliculus - tiny), according to Avogadro, are capable to split on atoms during chemical reactions. Today famous Avogadro's hypothesis, in that time met with disapproval by Avogadro's contemporaries, partly because it is not recorded that Avogadro gave experimental proof, and partly because of Berzelius's dualistic theory. However, although the hypothesis was not backed up by experimental proof, Avogadro did not come to it accidentally, but based on the experimental results of the scientists who lived in his time, and those are some of the most important names in the history of chemistry and physics: Gay-Lussac, Henry, Boyle, Dalton.

Avogadro's contribution to science applies not only to the hypothesis of the existence of molecules - he also correctly predicted, which was later experimentally proved, that one liter (dm^3) of any gas must contain the same number of particles (molecules) as 1 liter of some other gas. Today this theory, after many experimental verifications, is known as

Avogadro's law.

Since the molecule itself is very small, and it has long been virtually impossible to explore properties of individual molecules, it was necessary to define a large amount of these molecules as the basic unit, that could be used for experimental work. Formulating Avogadro's constant as the number of molecules in volume occupied by one mole of any gas, Nernst stressed the importance of Avogadro's works. The numerical value of this constant have altered over time to the most recent value, in 2001., $6,021339 \cdot 10^{23}$

Key words: Avogadro, molecule, mole, gas, Avogadro's number.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ben-Menahem, A. *Historical Encyclopedia of Natural and Mathematical Sciences*, Springer Verlag Berlin Inc., Berlin, 2009
2. Бишчевић, С. *Регистар историје из хемије : за ученике средњих школа*, Сарајево: Завод за издавање уџбеника, 1972
3. Jensen, W.B. *Why Has the Value of Avogadro's Constant Changed over Time?*, J. Chem. Educ., 87 (2010), p. 1302.
4. Јанковић, М. *Хисторија хемије – Повијест хемије*, Студентска штампарија Универзитета у Сарајеву, Сарајево, 1999
5. Сикирица, М. *Системијетрија*, Школска књига, Загреб, 2001

СЕМИНАР ЗА ПРОФЕСОРЕ ХЕМИЈЕ

Од 6. септембра 2011. године започење реализација програма стручног усавршавања професора хемије под називом: **НАСТАВНА СЕКЦИЈА ИЗ ХЕМИЈЕ**. Програм се реализује сваког првог уторка у месецу од септем-

бра до јуна, с почетком у 19.30 часова. Овај програм стручног усавршавања је акредитован (каталожки број 233) и има статус обавезног програма, а основни подаци су приказани у табели.

| |
|---|
| Назив, адреса, телефон и е-mail институције за пријављивање учешћа: Адреса: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд Телефон: 011 3370467 е-mail: office@shd.org.rs |
| Координатори и реализатори (име и презиме, адреса, број телефона, факс, Е-mail): Милка Костић, 0638762202, mkostic@ikomline.net Васа Планић, 062/283-911, 037/711-080, osmiodragcajetinac@open.telekom.rs или vplanic@gmail.com |
| Аутор програма: В. проф. др Драгица Тривић |
| Теме које се обрађују: <ul style="list-style-type: none">• циљеви наставе и учења хемије у основној школи, гимназији и средњим стручним школама;• стандарди постигнућа у хемији;• методе наставе и учења хемије;• развијање мотивације за учење хемије;• унапређивање комуникације наставник – ученици - родитељи;• формативно и сумативно проверавање. |
| Циљна група: Професори хемије |
| Трајање програма у сатима: 9 састанака по 90 минута (13,5 сати годишње) |
| Цена програма за чланове Српског хемијског друштва: 1800,00 динара Обавезно је пријављивање учесника најмање седам дана пре одржавања Наставне секције. Сертификат добијају учесници, чланови Друштва, који су уплатили цену програма на жиро рачун СХД: 205-13815-62, позив на број 320 |