



# '21

# ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД

год. 62  
бр. 1 (фeбруар)

YU ISSN 04406826  
UDC 54.011.93



Хемијски Преглед  
[www.shd.org.rs/hp.htm](http://www.shd.org.rs/hp.htm)

90 година од смрти  
**Косџе  
Николића**  
(1844-1931)

и 70 година од смрти  
**Свеџозара  
Јовановића**  
(1895-1951)

**Први доктори  
хемије у Србији**

# ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД CHEMICAL REVIEW



Годиште 62

број 1  
фебруар

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

Volume 62  
NUMBER 1  
(February)

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  
Јелена Радосављевић, Наталија Половић и Воин Петровић

УРЕЂИВАЧКИ ОДБОР

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

Годишња чланарина, укључује часопис „Хемијски преглед”,  
за 2021. годину износи:

- за све запослене и студенте докторских студија ..... 2.500,00
- за професоре у основним и средњим школама ..... 1.400,00
- за пензионере, студенте основних и мастер студија,  
ђаке и незапослене ..... 1.200,00
- претплата за школе и остале институције ..... 5.000,00
- за чланове и институције из иностранства. .... € 70

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

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

Припрема за штампу и штампа:  
РИЦ графичког инжењерства Технолошко-металуршког  
факултета Београд, Карнегијева 4

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

## САДРЖАЈ

### ПРИЧА СА КОРИЦА

Весна Милановић

ПРВИ ДОКТОРИ ХЕМИЈЕ У СРБИЈИ  
90 ГОДИНА ОД СМРТИ КОСТЕ НИКОЛИЋА  
И 70 ГОДИНА ОД СМРТИ  
СВЕТОЗАРА ЈОВАНОВИЋА ..... 2

### ЧЛАНЦИ

Милица Филиповић, Гордана Стојановић  
*Milica Filipović, Gordana Stojanović*

ЗЕЛЕНА ЉУСКА ОРАХА – АГРОИНДУСТРИЈСКИ  
ОТПАД СА НАУЧНО ДОКАЗАНИМ ПРИМЕНАМА  
GREEN WALNUT SHELL - AGRO-INDUSTRIAL  
WASTE WITH SCIENTIFICALLY PROVEN  
APPLICATIONS ..... 3

Гордана Тасић, Милена Симић, Милош Петковић  
*Gordana Tasic, Milena Simic, Milos Petkovic*

ПАЛАДИЈУМОМ КАТАЛИЗОВАНЕ  
РЕАКЦИЈЕ АЛИЛНИХ АЛКОХОЛА  
PALLADIUM CATALYZED REACTIONS  
OF ALLYL ALCOHOLS ..... 11

### ВЕСТИ из / за ШКОЛЕ

Меланија Ђошић  
*Melanija Đošić*

СЦЕНАРИО ЕДУКАТИВНЕ РАДИОНИЦЕ: МЕТАЛИ  
SCENARIO OF THE EDUCATIONAL  
WORKSHOP: METALS ..... 19



## УВОДНИК

Почиње нова издавачка година у *Хемијском њрепледу*. Увек имамо креативне муке кад почиње ново (овог пута 62.) годиште. Сliku на корицама мењамо сваке годне, тако да је сваки пут проблем кад треба да се одлучимо коме да посветимо ту годину. Другим речима, проблем је који мотив (и коју причу) изабрати да нас током целе, овог пута 2021. године, са корица *Хемијског њрепледа* подсећа на неки догађај из историје хемије у Србији или у свету. Ове године избор је пао на двојицу првих доктора хемије у Србији из друге половине 19. века и прве половине 20. века, за које већина нас није чула, а о којима смо податке “ископали” из различитих архива. Ове године се навршава 90 година од смрти **Косте НИКОЛИЋА** и 70 година од смрти **Светозара ЈОВАНОВИЋА**. Хтели смо да од заборавата отргнемо **првог доктора хемије** који је живео и радио у Србији (и **који је докторирао у Бечу**), као и **првог доктора хемије** који је радио у Србији, али **који је докторирао хемију у Србији**. Требало би да хемичари Србије запамте имена ова два хемичара. У рубрици *Приче са корица* (која је увек на почетку сваког броја 1 у сваком годишту) наћи ћете обрађене кратке биографије и једног и другог великана које је за вас написала **Весна Милановић** (Универзитет у Београду – Хемијски факултет).

\*\*\*

*Juglans* је биљни род породице *Juglandaceae*, који обухвата 21 врсту распрострањену од југоисточне Европе до Јапана. *Juglans regia*, или тзв. питоми орах вероватно добро познајете: то је листопадно дрво висине 25-30 метара, стабла дебљине до 2 метра. Има широку и ретку крошњу и непарно перасте листове, дуге 20-50 центиметара. Плод је коштунџица величине 3-5 центиметара која зри у јесен. Латинско име рода *Juglans* је скраћено од *Jovis* (Јупитер) и *glans* (жир), а *regia* потиче од речи *regis* (краљ), те значи краљевски, због својих цењених плодова. Узгаја се ради добијања квалитетне дрвене грађе и орашастог плода који садржи јестиво језгро. Због садржаја фенолних једињења са високом антиоксидативном активношћу, редовна и адекватна конзумација језгра ораха повезана је са смањењем ризика од неких болести, као што су рак, кардиоваскуларне болести, дијабетес и дегенеративни поремећаји. Поред језгра, и други делови плода и ораховог дрвета се користе у различите сврхе. Зелени перикарпи се користе у традиционалној кинеској медицини због својих антиканцерогених и антиоксидативних својстава, као и за лечење болова, упала и кожних болести, док се листови традиционално користе за ублажавање мањих упалних поремећаја коже. Уље екстраховано из језгра *J. regia* користи се за лечење парализе лица и неурогених болова. Језгро се такође користи за лечење плућа и бубрега, као и за лечење прехладе и кашља. Ову интересантну причу о ораху (и једињењима која се у њему налазе) под насловом “Зелена љуска ораха – ајроиндустијски ошпад са научно доказаним њрименама” написале су ауторке **Милица ФИЛИПОВИЋ** (студент Академских доктор-

ских Студија, Департмана за хемију ПМФ, Универзитета у Нишу) и **Гордана СТОЈАНОВИЋ** (професор са истог Департмана).

\*\*\*

У органској синтези постоји велики број метода које се користе за грађење С-С везе. Једна од најчешћих и најефикаснијих реакција је применом органометала. У литератури значајно место заузимају реакције катализоване паладијумом. Хекова (Heck) реакција представља паладијумом катализовано купловање алкенил или арил-халогенида (или трифлата) и алкена. Ова реакција има велики синтетички потенцијал због своје хемоселективности, региоселективности, благих реакционих услова и релативно добрих приноса. Од алилних супстрата у реакцијама промовисаним каталитичким количинама паладијума највише су проучавани алкохоли.

О детаљима Хекове реакције примарних и секундарних алилних алкохола којим могу настати два типа производа: карбонилна једињења и/или супституисани алилни алкохоли писали су у овом броју **Гордана ТАСИЋ**, **Милена СИМИЋ** и **Милош ПЕТКОВИЋ** (сви са Фармацеутског факултета Универзитета у Београду) у раду под насловом “Паладијумом катализоване реакције алилних алкохола”.

\*\*\*

За рубрику *Хемија из/за школе* је **Меланија ЂОШИЋ** (студент пете године интегрисаних основних и мастер академских студија Хемијског факултета Универзитета у Београду) написала “*Сценарио едукативне радионице: метали*” у оквиру кога је поставила два циља: 1. да ученик идентификује, процењује и објашњава повезаност физичких и хемијских својства метала са њиховом применом и значајем за живе организме, као и да 2. ученик процењује на који начин је најочигледније приказати повезаност информација из различитих текстова о металима, припрема такав приказ и презентује га пред одељењем. Да ли је могуће остварити ове циљеве овим сценариом можете и сами да проверите уколико бисте, по њему, одржали час.

\*\*\*

Недавно је, у 87-ој години, у Београду **преминуо Петар А. Пфендт**, истакнути и уважени професор Хемијског факултета у Београду. Цео свој живот посветио је хемијској науци. Радни век подредио је Хемијском факултету на коме је започео своју професионалну хемијску каријеру као демонстратор (1957), а завршио као редовни професор и декан Факултета (2003). Пригодни текст можете прочитати на последњим страницама овог броја *Хемијског њрепледа*.

\*\*\*

И на крају, али не најмање важно, констатација да у броју 6 (2020) Хемијског прегледа грешком није одштампан укупни садржај 61. годишта. Зато га штампамо у овом броју: наћи ћете га на унутрашњој задњој корици овог броја.

**Ратко М. Јанков**



## ПРИЧА СА КОРИЦА

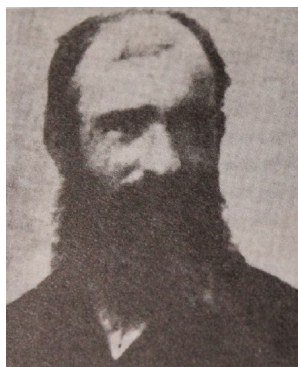


**ВЕСНА МИЛАНОВИЋ**  
Универзитет у Београду, Хемијски факултет;  
(e-mail: vesnamilanovic@chem.bg.ac.rs)

### ПРВИ ДОКТОРИ ХЕМИЈЕ У СРБИЈИ 90 ГОДИНА ОД СМРТИ КОСТЕ НИКОЛИЋА И 70 ГОДИНА ОД СМРТИ СВЕТОЗОРА ЈОВАНОВИЋА

Корице Хемијског прегледа у 2021. години посвећене су Кости Николићу и Светозару Јовановићу, првим докторима хемије у Србији. Коста Николић (1844-1931) је докторирао хемију у Бечу 1867. године и тако постао први српски доктор хемије. Светозар Јовановић (1895-1951) је први доктор хемије који је докторат стекао у Србији, 1936. године. У наставку су приказане кратке биографије ова два доктора хемије, од којих се сваки, према наведеним критеријумима, може сматрати првим доктором хемије у историји Србије.

Коста Николић (слика 1) је рођен у Крагујевцу 1844. године. Основну школу и четири разреда гимназије завршио је у Шапцу. У периоду од 1859. до 1862. године обављао је праксу у апотеци у Шапцу код фармацеута Франца Лудвика, након чега је положио тироцинални испит (испит који се полагао након четворогодишње праксе у апотеци). Студирао је фармацију у Бечу, где је дипломирао 1866. године као магистар фармације. Годину дана касније, у Бечу је одбранио докторат из хемије и тако постао први доктор хемије из Србије.



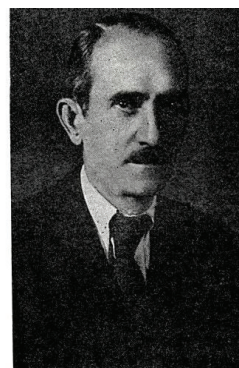
Слика 1 Коста Николић (1844-1931)

Током 1867. године Коста Николић се вратио у Србију. Отац му је сазидао приземну зграду преко пута цркве у Шапцу, где је отворио апотеку коју је водио наредних 30 година (1868-1898). Био је председник општине Шабац, а у периоду од 1893. до 1896. године био је и народни посланик. Коста Николић је 1898. године продао апотеку у Шапцу др Луки Панићу.

У периоду од 1903. до 1905. године водио је апотеку «Код српског грба» у Београду, а онда је апотеку уступио сину. Наредних 20 година био је активан у Српском апотекарском друштву и Друштву за чување народног здравља. Коста Николић се сматра и за првог историчара фармације.

На првом конгресу српских лекара и природњака, одржаном у Београду 1904. године учествовао је са рефератом под називом «Покушај да се изложи развиће апотекарске струке у Србији за последњих 100 година». За почасног члана Српског лекарског друштва изабран је 1876. године. Преминуо је 1931. године.

Светозар Јовановић (слика 2) је рођен 14. септембра 1895. године у банатском селу Уљма, где је завршио основну школу. Гимназију је завршио у Вршцу 1914. године. У време након Сарајевског атентата, када су Срби гоњени, био је ухапшен и у аустроугарском затвору је провео годину дана. Хемијски одсек Техничке велике школе у Пешти уписао је 1915. године. По завршетку Првог светског рата наставио је студије хемије на Филозофском факултету у Београду где је дипломирао 1923. године. За асистента при Катедри хемије Филозофског факултета постављен је 1925. године.



Слика 2 Светозар Јовановић (1895-1951)

Докторску тезу под насловом «Нова електроаналитичка метода за квантитативно одређивање антимоно» одбранио је 1936. године код професора Миливоја Лозанића, Милоја Стојиљковића, Сретена

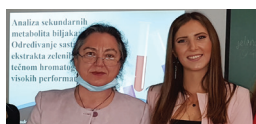
Шљивића и Вукића Мићовића и тако постао први доктор хемије који је докторат стекао на београдском универзитету. Резултати докторске дисертације Светозара Јовановића објављени су у часописима: *Zeitschrift f. Analytische Chemie* и *Comptes rendus de l'Academie des Sciences, Paris*.

За доцента за хемију на Фармацеутском одсеку Медицинског факултета Светозар Јовановић је изабран 1940. године. Током Другог светског рата у немачком заробљеништву провео је више од годину дана (април 1941 - јун 1942). За ванредног професора на Филозофском факултету у Београду изабран је 1946. године. Предавао је аналитичку хемију, хемијску технологију, термохемију и електрохемију. Научни рад Светозара Јовановића одвијао се у области аналитичке хемије (увео је нову методу за електроаналитичко одређивање антимона, бавио се одвајањем бакра од цинка брзом електролизом, као и гравиметријским одређивањем мангана). Светозар Јовановић радио је и на питањима примењене хемије. Неки од доприноса у овој области су: проучавање ретификације уља за храну, развијање методе за добијање калај-тетрахлорида који се користио за отежавање свиле, добијање натријум-

хипохлорита за потребе текстилне индустрије. Бавио се и техничком производњом синтетичких лекова. Управа државних монопола поверила му је испитивање парафинских шкриљаца са наших простора на чему је радио дуго времена. Објавио је три универзитетска уџбеника, осам научних и 17 стручних радова. Преминуо је 6. децембра 1951. године.

#### КОРИШЋЕНИ ИЗВОРИ:

- В. Мићовић (1952). Д-р. Светозар Љ. Јовановић. Гласник Хемиског друштва, 17(1), 1-10.  
Материјал из архиве проф. др Снежане Бојовић, Универзитет у Београду – Хемијски факултет Природно-математички факултет Универзитета у Београду (1980). Тридесет година Природно-математичког факултета Универзитета у Београду 1947-1977.  
Српско хемијско друштво (1997). Хемија и хемијска индустрија у Србији, историјска грађа.  
<https://distrikt.rs/sabac-imaoprvu-apoteku-u-srbiji-farmaceuti-svojim-apotekama-imena-davali-posvecima/>



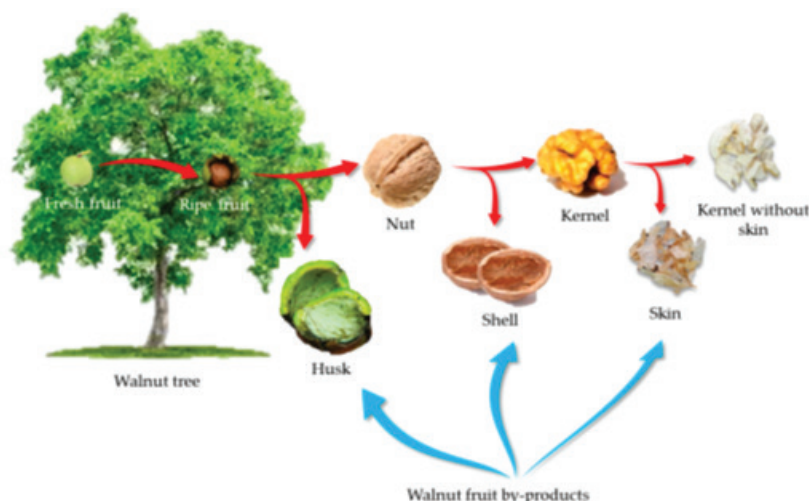
МИЛИЦА ФИЛИПОВИЋ, ГОРДАНА СТОЈАНОВИЋ,  
Универзитет у Нишу, Природно-математички факултет;  
(e-mail: milica.filipovic@pmf.edu.rs, gordana.stojanovic@pmf.edu.rs)

## ЗЕЛЕНА ЉУСКА ОРАХА – АГРОИНДУСТРИЈСКИ ОТПАД СА НАУЧНО ДОКАЗАНИМ ПРИМЕНАМА

### УВОД

*Juglans* је биљни род породице *Juglandaceae*, који обухвата 21 врсту распрострањену од југоисточне Европе до Јапана [1]. *Juglans regia*, или тзв. питоми орах (Слика 1) је листопадно дрво висине 25-30 метара, стабла дебљине до 2 метра. Има широку и ретку крошњу и непарно перасте листове, дуге 20-50 центиметара. Плод је коштуница величине 3-5 центиметара која зри у јесен. Латинско име рода *Juglans* је скраћено од *Jovis* (Јупитер) и *glans* (жир), а *regia* потиче од речи *regis* (краљ), те значи краљевски, због својих цењених плодова [2]. Узгаја се ради добијања квалитетне дрвене грађе и орашастог плода који садржи јестиво језгро.

Због садржаја фенолних једињења са високом антиоксидативном активношћу, редовна и адекватна конзумација језгра ораха повезана је са смањењем ризика од неких болести, као што су рак, кардиоваскуларне болести, дијабетес и дегенеративни поремећаји [3]. Поред језгра, и други делови плода и ораховог дрвета се користе у различите сврхе. Зелени перикарпи се користе у традиционалној кинеској медицини због својих антиканцерогених и антиоксидативних својстава, као и за лечење болова, упала и кожних болести, док се листови традиционално користе за ублажавање мањих упалних поремећаја коже [4]. Уље екстраховано из језгра *J. regia* користи се за лечење парализе лица и неурогених болова. Језгро се такође користи за лечење плућа и бубрега, као и за лечење прехладе и кашља [5].



Слика 1. Делови ораха [3].

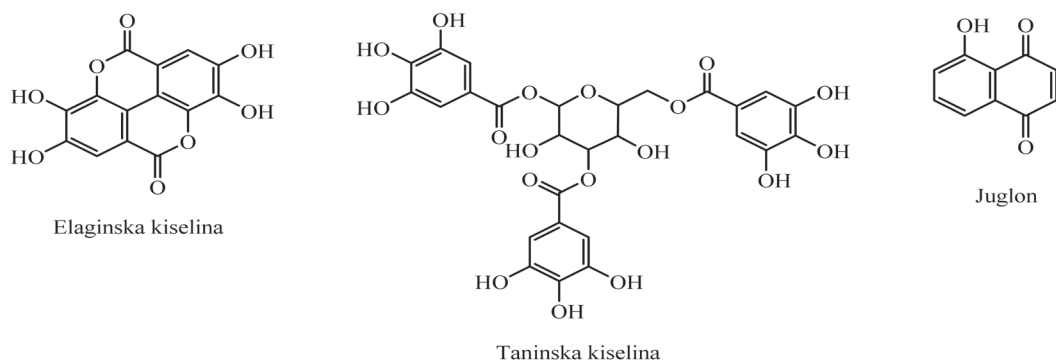
## ХЕМИЈСКИ САСТАВ ЗЕЛЕНЕ ЉУСКЕ ОРАХА

Зелени омотач ораха је нуспроизвод при узгоју ораха, међутим, у последње време постаје све интересантнији у савременој фармакологији, због својих антиоксидативних својстава [6]. Елагинска и танинска киселина су два хидролизабилна танина идентификована у ораховој љусци (Слика 2). Изоловано је и 27 нафтохинона и њихових деривата, међу којима је југлон најважније једињење са највећим садржајем. Ду (Du) и сарадници су изоловали 5  $\alpha$ -тетралона и 2  $\alpha$ -тетралонска димера – југланон А и југланон Б. Такође, описан је дериват  $\alpha$ -тетралона (склерон) у екстракту зелене љуске ораха, као и 8  $\alpha$ -тетралон-гликозид (Слика 3). Од хидроксibenзојевих киселина, идентификоване су гална, протокатехинска, сирингинска, ванилинска, салицилна, бензојева, 3,4-дихидроксibenзојева, 2,3-дихидроксibenзојева и фтална киселина (Слика 4). Кофеинска, ферулна, хлорогена, *p*-кумаринска, синапинска, розмаринска и *транс*-ферулна киселина су идентификоване из групе хидроксициметних киселина (Слика 4). Присутна су и једињења која припадају флавоноидима као што су (+)-катехин, (-)-епикатехин, мирицетин и кверцетин. Поред њих, доказано је и присуство судахитина, цирсилинеола, 5,6,4'-трихидрокси-7,3'-диметокси-флавона, апигенина, ериодиктиола, кемпферола и рутина

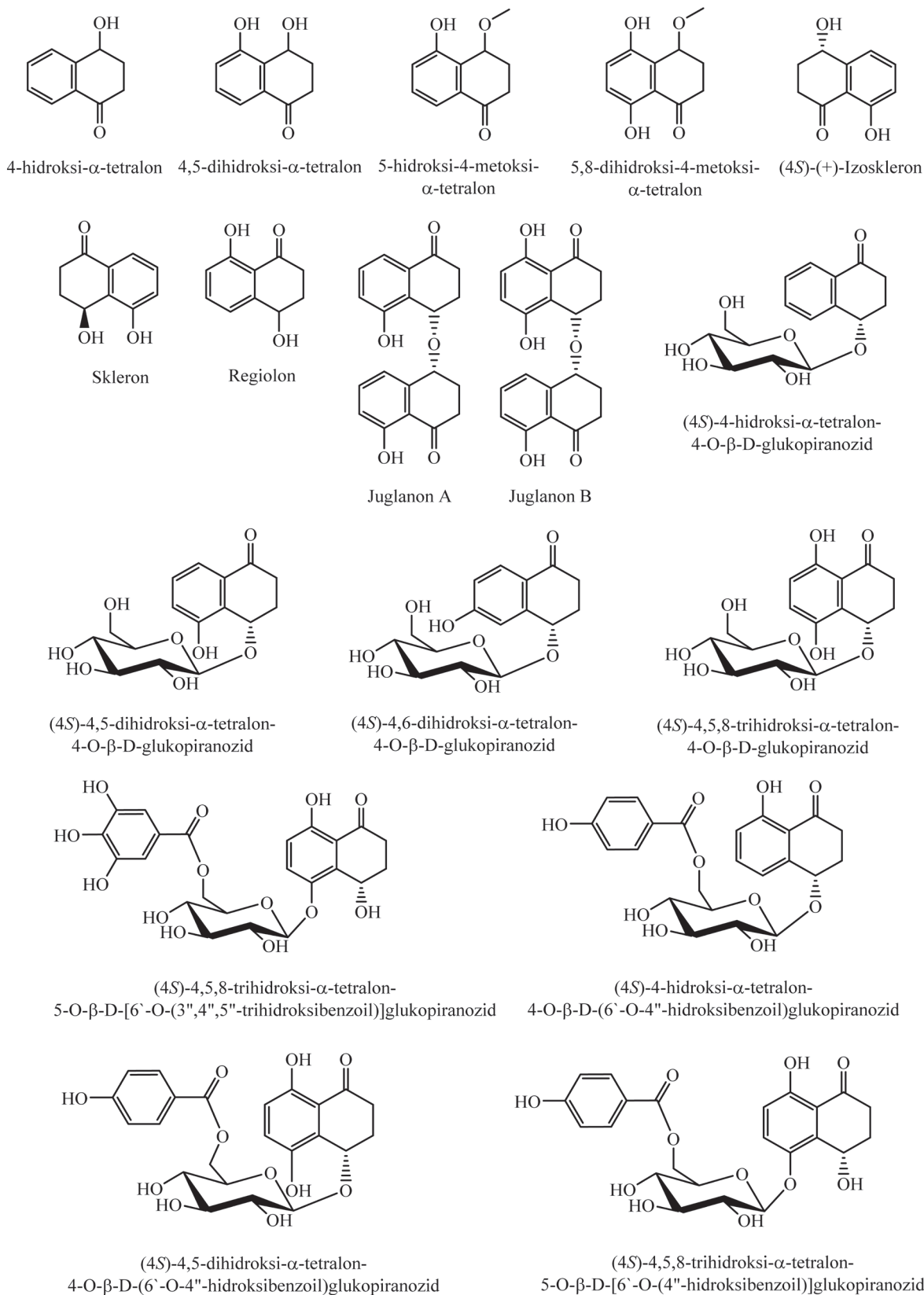
(Слика 5). Изолована су 5 диарилхептаноида (*rhoiptelol*, *myricananin F*, југланин А, југланин Б и југланин Ц) (Слика 6). У фитохемијској студији зелене љуске ораха изолована је 2-хидрокси-тетракозанска киселина (2,3-дихидрокси-1-хидроксиетил-хептадец-7-енил)-амид као церамидно једињење (Слика 6). Забележено је присуство октадекана и докозана из групе алкана (Слика 6). Кампестерол, стигмастерол,  $\beta$ -ситостерол, стигмаст-5-ен-3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -диол, стигмаст-5-ен-3 $\beta$ ,7 $\beta$ -диол и даукостерол су припадници групе стероида идентификованих у зеленој љусци ораха (Слика 7). Од изолованих тритерпеноида помињу се олеанолинска, корозолинска, арјунолинска, урзолинска киселина и друге (Слика 7). Изолован је (+)-дехидровомифолиол као сесквитерпен, као и дихидрофаеинска киселина, блуменол А и блуменол Б (Слика 8). Два витамина, аскорбинска киселина и  $\alpha$ -токоферол идентификовани су у зеленој љусци ораха (Слика 8). Такође је забележено и присуство других једињења, попут октадеканске киселине, родопсина, мегастигме и циклодекасилоксана (Слика 8) [3].

## ЛИКЕР ОД ЗЕЛЕНОГ ПЛОДА ОРАХА

Млади зелени ораси су веома цењени у традиционалној народној медицини, јер се од њих прави ликер који је богат фенолним једињењима и витаминима. Феноли доприносе трпком, али пријатном укусу ликера. Проучаван



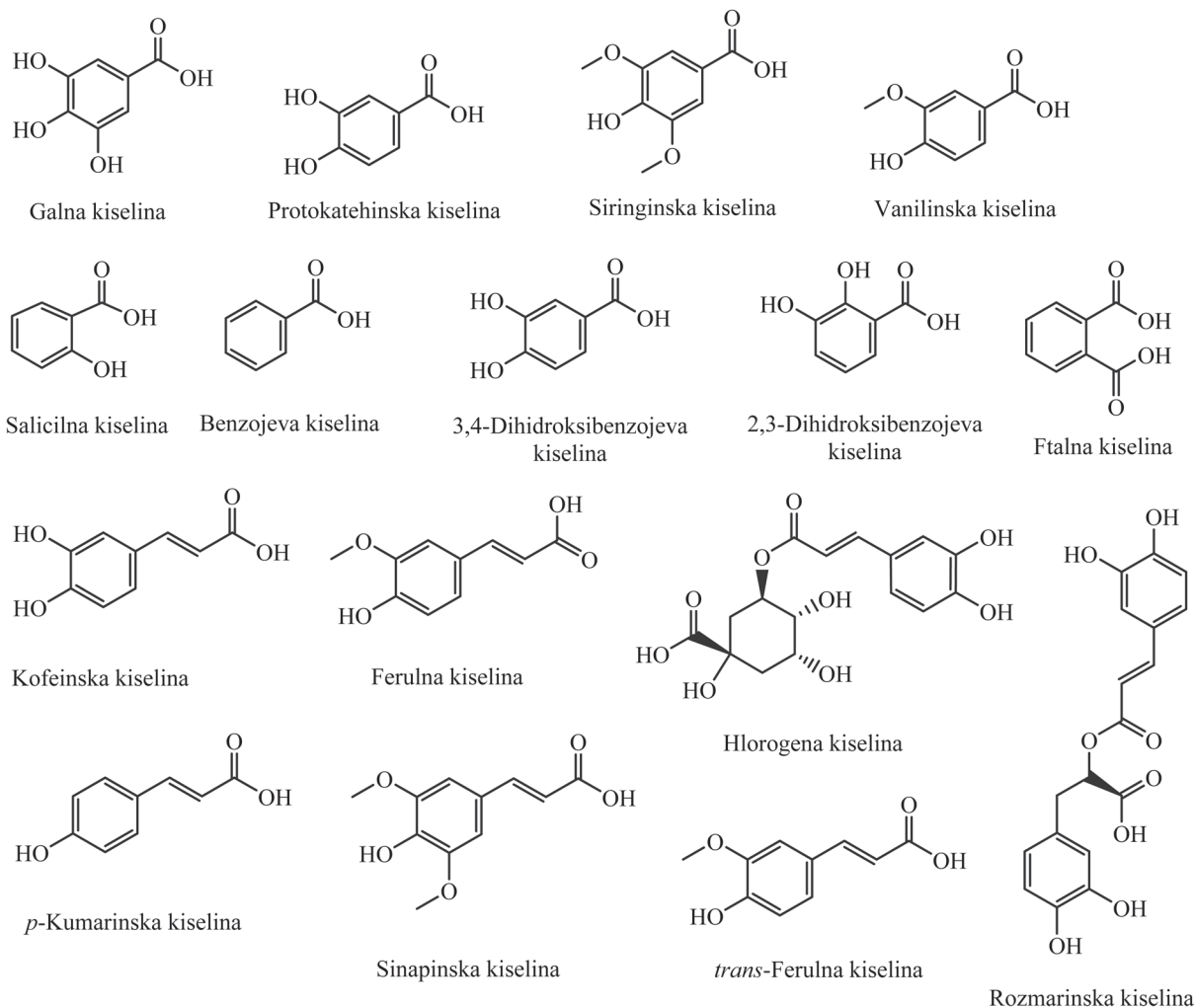
Слика 2. Структуре хидролизабилних танина и југлона.



Слика 3. Структуре  $\alpha$ -тетралона,  $\alpha$ -тетралонских димера и  $\alpha$ -тетралон-гликозида.

је антиоксидативни потенцијал ликера и показало се да је антиоксидативна активност у директној корелацији са укупним садржајем фенола, као и да се ова карактеристика није променила ни након много година складиштења [7]. Садржај фенола у

ликеру обрнуто је пропорционалан степену зрелости плодова. Температура у току производње и дужина намакања плодова у етанолу нису показале значајан утицај на фенолни састав ликера [8].



Слика 4. Структуре хидроксibenзојевиx и хидроксициметних киселина.

Анализом ликера хроматографијом високих перформанси, идентификовано је 14 различитих једињења (гална киселина и њени деривати, галоил-хининска, аскорбинска, протокатехинска, *p*-хидроксibenзојева, хлорогена, елагинска киселина, дериват кафене киселине, југлон, рутин, олигомери (епи)катехина, тетралон димери (југланони), као и естар хининске киселине и неког вишег алкохола) [9].

### ЕКСТРАКТ ЗЕЛЕНЕ ЉУСКЕ ОРАХА КАО ПРИРОДНА БОЈА ЗА КОСУ

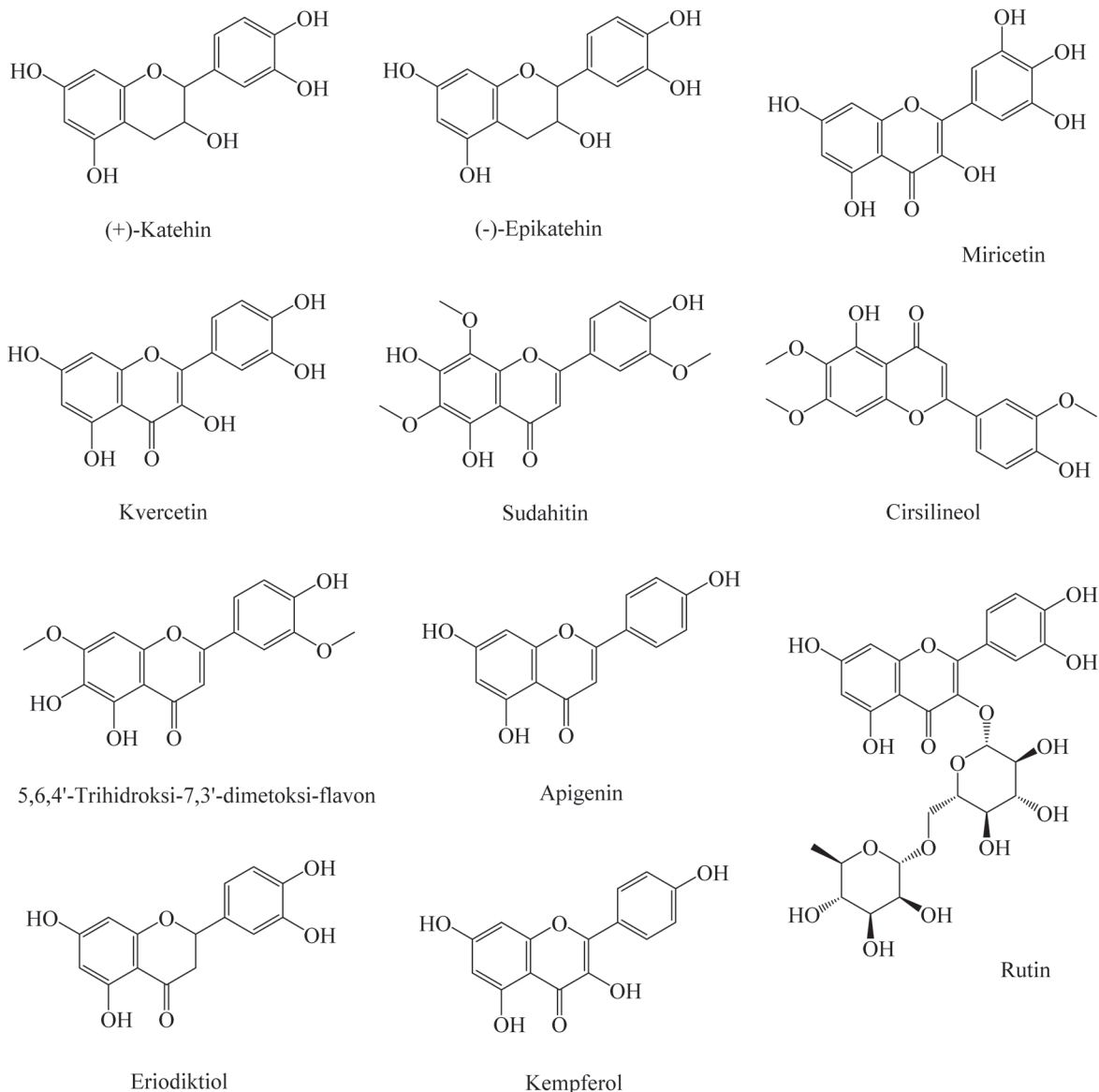
Екстракт зелене љуске ораха има особине бојења које се могу упоредити са особинама бојења југлоном. Добијена је умерена до добра обојеност користећи смешу екстракта љуске, аскорбинске киселине као природног развијача, гвожђе-сулфата и алое вере као мордантних агенаса, односно фиксатора боје. Обојени узорци косе били су тамно-смеђе до наранцасто жућкасте боје. Природна боја за косу добијена из екстракта зелене љуске ораха се може користити као полутрајна боја за косу, јер бледи након 15 прања и 72 сата излагања директној Сунчевој светлости. Поред тога, била је способна да инхибира раст бактерија и гљивица чиме је показала своју антимикробну ак-

тивност. Тест иритације коже за ову природну боју за косу био је успешан на пацовима, за разлику од теста синтетичке боје за косу која је изазвала едем и еритем. Ова природна боја се, такође, може користити у текстилној, прехранбеној и козметичкој индустрији. Иако су природне боје скупље од синтетичких боја, цена добијене природне боје за косу може бити ефективна, јер су зелене љуске ораха отпадни производ [10].

### АНТИОКСИДАТИВНО ДЕЈСТВО

Постоје разне студије о коришењу метанолног екстракта зелене љуске ораха као природног антиоксиданса у биодизелу. Синтетички антиоксиданс пропилен-галат, често се користи за сузбијање процеса оксидације биодизела, иако је означен као канцероген (Слика 9). Због тога су спроведене студије с циљем увођења метанолног екстракта зелене љуске ораха као одрживијег антиоксиданса који замењује пропилен-галат у метил естрима отпадног уља за јело. Резултати су показали да је период индукције метил естара отпадног уља продужен са 1,2 сата на више од 3 сата користећи 5000 ppm метанолног екстракта, у поређењу са 250 ppm пропилен-галата. Прецизније, требало би 20 пута више природног антиокси-

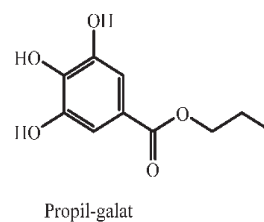




Слика 5. Структуре флавоноида.

данса да би се задовољили међународни стандарди. Упркос већим концентрацијама потребним за постизање одређених карактеристика, расте интересовање за замену синтетичких антиоксиданаса (који имају потенцијалне опасности по здравље) са антиоксидансима из природних извора. Чињенице да су орахове љуске јефтине и да су лако доступан отпадни пољопривредни производ сугеришу да би њихова употреба могла бити од посебног интереса за светску индустрију биодизела [11].

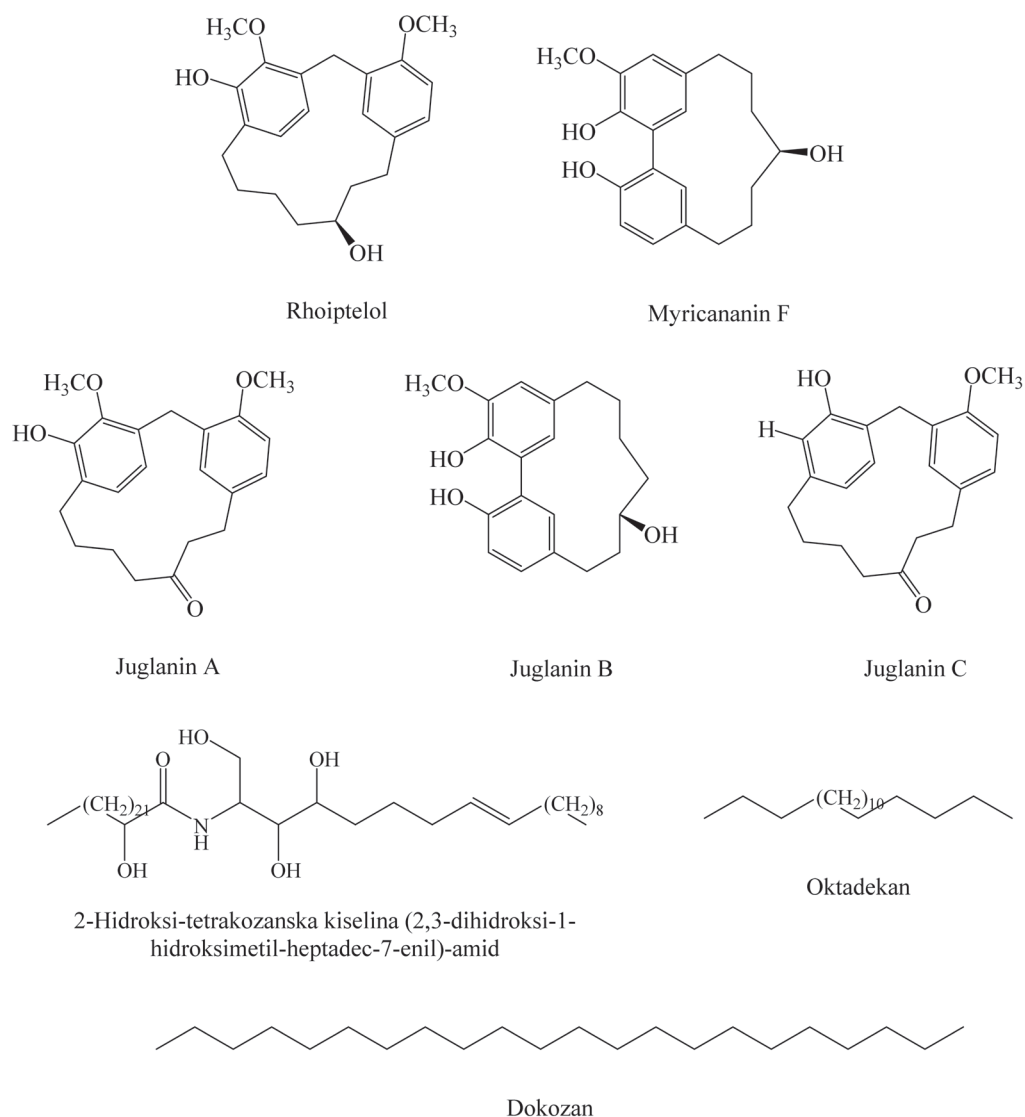
У месној индустрији, зелена љуска ораха може се користити као функционални додатак, јер је јефтин извор вредних фитохемикалија. Ефекат додавања зелене љуске огледа се у смањењу губитка тежине при складиштењу куваних кобасица, као и повећању тврдоће и смањењу еластичности. Такође, при коришћењу орахове љуске у месним производима, примећено је боље одржавање боје током складиштења. Утврђено је да је додатак орахове љуске побољшао сензорне карактеристике (мирис и текстуру) куваних кобасица, а раст микроорганизама је био инхибиран током складиштења [3].



Слика 9. Структура синтетичког антиоксиданса пропил-галата.

## БИОНЕМАТИЦИДНО ДЕЈСТВО

Малеита (Maleita) и сар. су предложили употребу орахове љуске као обновљивог извора производа на бази нафтохинона и њихово потенцијално бионематицидно дејство против *Meloidogyne hispanica* [12].



Слика 6. Структуре диарилхептаноида, церамида и алкана.

## АНТИМИКРОБНА АКТИВНОСТ

Као што је раније речено, екстракт зелене љуске ораха се може користити као природна боја за косу која показује добру антимикробну активност. Ефективан је против *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* и *Aspergillus niger* [10]. Осим за бојење косе, Садеги-Киакани (Sadeghi-Kiakhani) и сар. [13] предложили су да се кора нара и зеленог ораха могу користити као природне боје са антимикробном активношћу за вунена предива. У истраживању спроведеном од стране Оливера (Oliveira) и сар. орахове љуске су испитане због њихових антимикробних својстава према *B. cereus*, *B. subtilis*, *S. aureus*, *E. coli*, *P. aeruginosa*, *K. pneumoniae*, *C. albicans* и *C. neoformans*. Сви екстракти су инхибирали грам позитивне бактерије, док су грам негативне бактерије и гљиве биле отпорне на дејство екстраката. *Staphylococcus aureus* је био најосетљивији микроорганизам са минималном инхибиторном концентрацијом од 0,1 mg/ml. Ови резултати су важни, с обзиром на то да *S. aureus* може произвести неколико

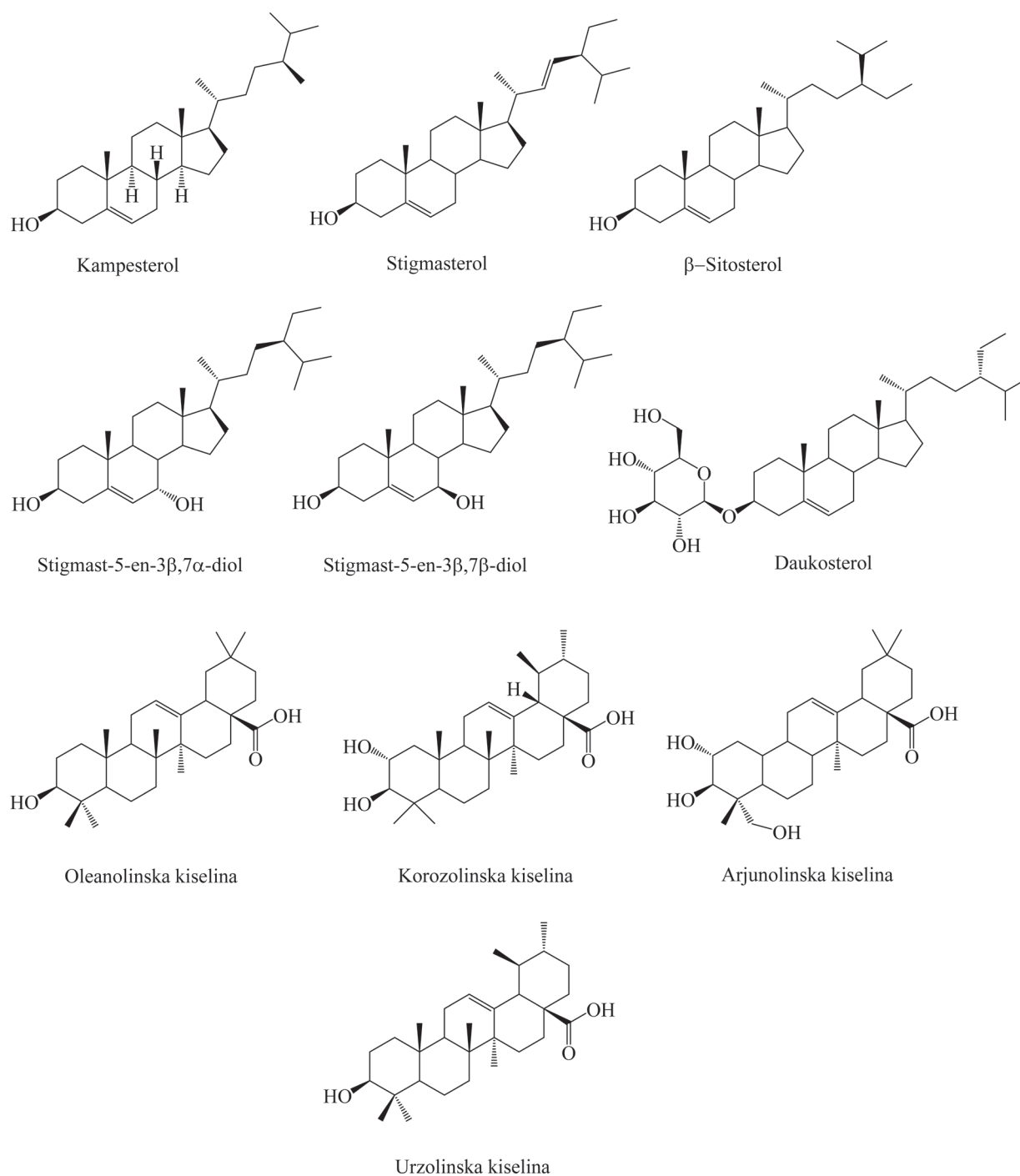
врста ентеротоксина који узрокују гастроентеритис, болест која се преноси храном [14].

## ЗАКЉУЧАК

Различити делови ораховог дрвета и његовог плода се свеобухватно разматрају како би се користили у различите сврхе. Према досадашњим истраживањима, зелена љуска ораха се може користити као антиоксиданс у петрохемијској и месној индустрији, као антимикробно средство против грам позитивних бактерија, природна боја у текстилној, прехранбеној и козметичкој индустрији, потенцијални бионематодцид, као и за прављење ликера и лечење у традиционалној медицини. На тај начин се доприноси очувању животне средине, кроз искоришћење агроиндустријског отпадног материјала.

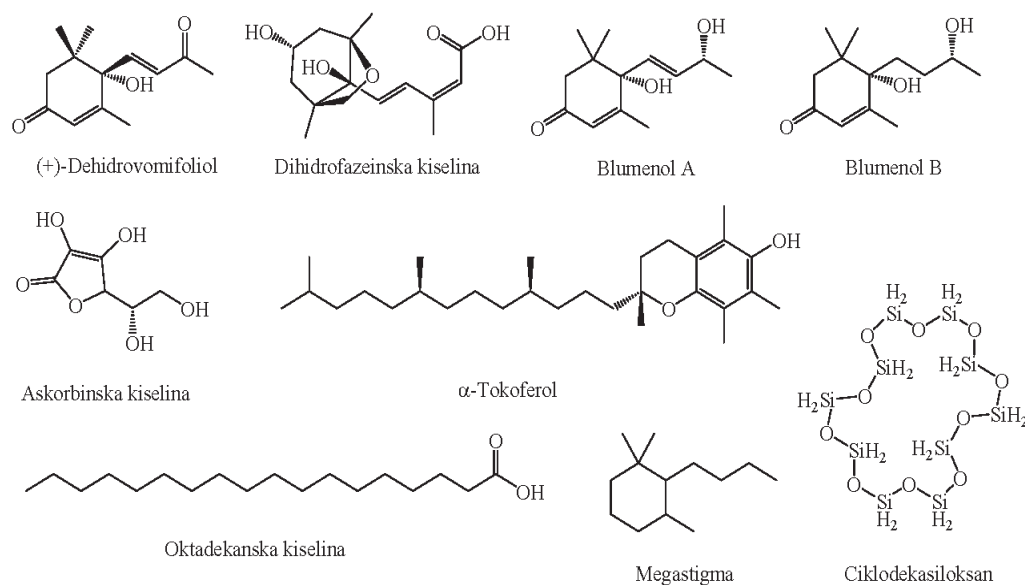
## ЛИТЕРАТУРА:

1. H. Du, C. Li, Y. Wen, Y. Tu, Y. Zhong, Z. Yuan, Y. Li, B. Liang, *Biochem. Syst. Ecol.* 54 (2014), 88-91.
2. <https://www.plantea.com.hr/orah/>



Слика 7. Структуре стероида и тритерпеноида.

3. A. Jahanban Esfahlan, A. Ostadrahimi, M. Tabibiazar, R. Amarowicz, *Int. J. Mol. Sci.* 20 (2019), 1-36.
4. G. Tsasi, T. Milošević-Ifantis, H. Skaltsa, *Chem. Biodivers.* 13 (2016), 1636-1640.
5. H.T. Aung, M.M. Sein, M.M. Aye, Z.M. Thu, *Natural Product Communications*, 11 (3), (2016), 353-364.
6. A. Jahanban Esfahlan, A. Ostadrahimi, M. Tabibiazar, R. Amarowicz, *Molecules* 24 (2019), 2133.
7. F. Stampar, A. Solar, M. Hudina, R. Veberic, M. Colaric, *Food Chem.* 95 (2006), 627-631.
8. C. Alamprese, C. Pompei, *Food Chem.* 92 (2005), 203-209.
9. M. Filipović, *Анализа секундарних метаболита биљака: Одређивање састава екстракта зелених ораха течном хроматографијом високих перформанси.* Master rad. (2020). Prirodno-matematički fakultet, Niš, Univerzitet u Nišu.
10. T. Beiki, G.D. Najafpour, M. Hosseini, *Coloration Technology* 134 (2017) 71-81.
11. Z. Khounani, H. Hosseinzadeh-Bandbafha, A.S. Nizami, A. Sulaiman, S.A. Hossein Goli, E. Tavassoli-Kafrani, A. Ghaffari, M.A. Rajaeifar, K.H. Kim, A.F. Talebi, M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109588>
12. C. Maleita, I. Esteves, R. Chim, L. Fonseca, M.E.



Слика 8. Структуре сесквитерпена, витамина и осталих једињења.

- Medeiros Braga, I. Abrantes, H.C.C. de Sousa, ACS Sustainable Chem. Eng. (2017), 1-35.
13. M. Sadeghi-Kiakhani, A.R. Tehrani-Bagha, K. Gharanjig, E. Hashemi, Journal of Cleaner Production 231 (2019), 1463-1473.
14. I. Oliveira, A. Sousa, I.C.F.R. Ferreira, A. Bento, L. Estevinho, J.A. Pereira, Food and Chemical Toxicology 46 (2008), 2326-2331.

#### GREEN WALNUT SHELL - AGRO-INDUSTRIAL WASTE WITH SCIENTIFICALLY PROVEN APPLICATIONS

Milica Filipović, Gordana Stojanović, Faculty of Science and Mathematics, University of Niš, Višegradska 33, Niš  
e-mail: milica.filipovic@pmf.edu.rs, gordana.stojanovic@pmf.edu.rs

#### РЕЗИМЕ

*Juglans* је биљни род породице *Juglandaceae* чије је семе познато као орах. Због садржаја фенолних једињења са високом антиоксидативном активношћу, редовна и адекватна конзумација језгра ораха повезана је са смањењем ризика од неких болести, као што су рак, кардиоваскуларне болести, дијабетес и дегенеративни поремећаји. Поред језгра, и други делови плода и ораховог дрвета се користе у различите сврхе. Зелени перикарпи се користе у традиционалној кинеској медицини због својих антиканцерогених и антиоксидативних својстава, као и за лечење болова, упала и кожних болести, док се листови традиционално користе за ублажавање мањих упалних поремећаја коже. Уље екстраховано из језгра *J. regia* користи се за лечење парализе лица и неурогених болова. Језгро се такође користи и за лечење плућа и бубрега, као и за лечење прехладе и кашља. Млади зелени ораси су веома цењени у традиционалној народној медицини, јер се од њих прави ликер који је богат фенолним једињењима и витаминима. Екстракт зелене љуске

ораха има особине бојења и може се користити у текстилној, прехранбеној и козметичкој индустрији. Поред тога, метанолни екстракт зелене љуске ораха се може користити као природни антиоксиданс који замењује пропил-галат у биодизелу. Због садржаја вредних фитохемикалија, зелена љуска ораха се користи и у месној индустрији за постизање одређених карактеристика производа.

#### SUMMARY

*Juglans* is a plant genus of the family *Juglandaceae* whose seed is known as walnut. Due to the content of phenolic compounds with high antioxidant activity, regular and adequate consumption of walnut kernels is associated with a reduced risk of some diseases, such as cancer, cardiovascular diseases, diabetes and degenerative disorders. In addition to the core, other parts of the fruit and walnut tree are used for various purposes. Green pericarps are used in traditional Chinese medicine because of their anticancer and antioxidant properties, as well as for treating pain, inflammation and skin diseases, while the leaves are traditionally used to alleviate minor inflammatory skin disorders. The oil extracted from the kernel of *J. regia* is used to treat facial paralysis and neurogenic pain.

The core is also used to treat lungs and kidneys, as well as to treat colds and coughs. Young green walnuts are highly valued in traditional folk medicine, because they are used to make a liqueur that is rich in phenolic compounds and vitamins. Green walnut shell extract has coloring properties and can be used in the textile, food and cosmetic industries. In addition, the methanolic extract of green walnut shell can be used as a natural antioxidant that replaces propyl gallate in biodiesel. Due to the content of valuable phytochemicals, green walnut shell is also used in the meat industry to achieve certain product characteristics.



Гордана ТАСИЋ (gordanat@pharmacy.bg.ac.rs),  
 Милена СИМИЋ (milena@pharmacy.bg.ac.rs),  
 Милош ПЕТКОВИЋ (milosp@pharmacy.bg.ac.rs),  
 Универзитет у Београду- Фармацеутски факултет

## ПАЛАДИЈУМОМ КАТАЛИЗОВАНЕ РЕАКЦИЈЕ АЛИЛНИХ АЛКОХОЛА

У органској синтези постоји велики број метода које се користе за грађење C-C везе. Једна од најчешћих и најефикаснијих реакција је применом органометала. У литератури значајно место заузимају реакције катализоване паладијумом. Хекова (Неск)

реакција представља паладијумом катализовано купловање алкенил или арил-халогенида (или трифлата) и алкена. [1-3] Ова реакција поседује велики синтетички потенцијал како због своје хемоселективности, региоселективности, благих реакционих услова и ре-

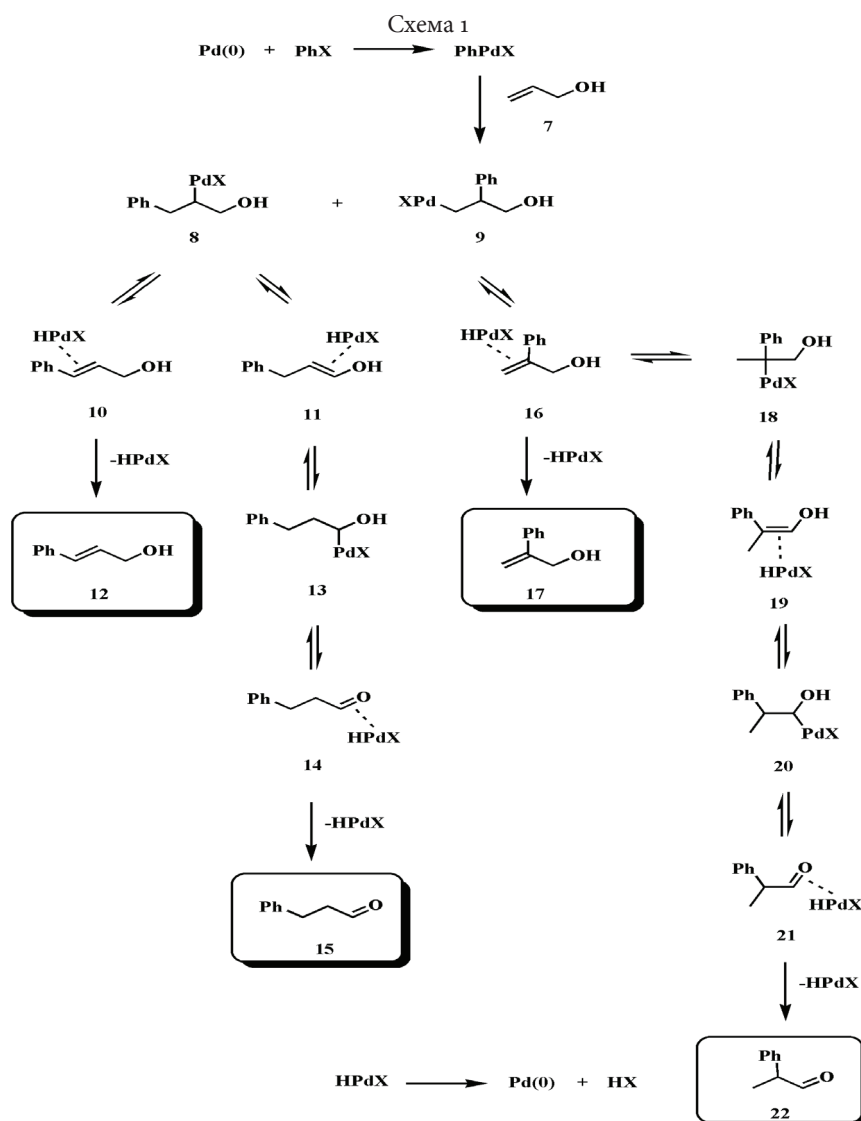
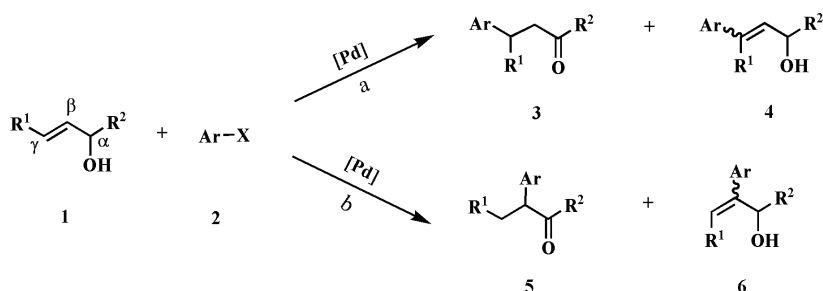


Схема 2

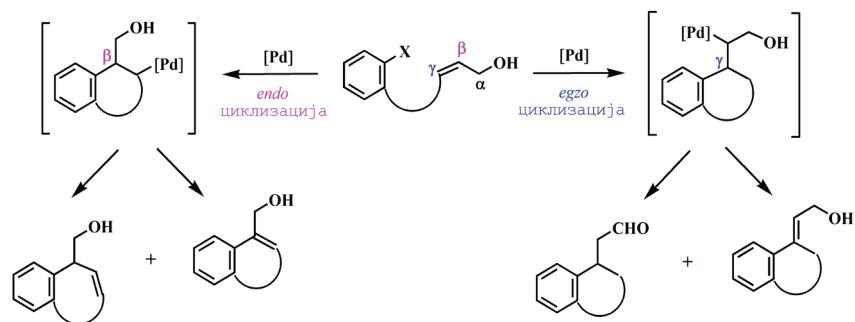


Схема 3

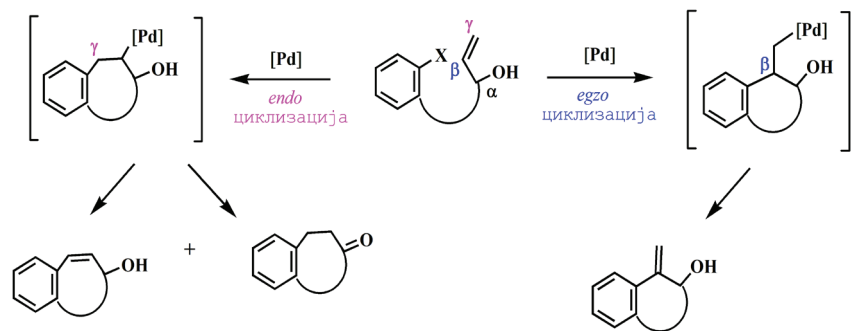
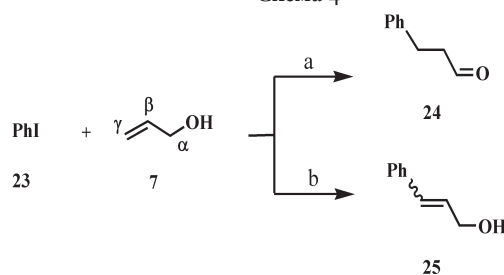


Схема 4



Услови: а.  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0,02 екв.),  $\text{NaHCO}_3$ ,  $n\text{Bu}_4\text{NCl}$  (1 екв.), DMF, 82%  
 б.  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0,03 екв.),  $\text{PPh}_3$  (0,06 екв.),  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  (1 екв.), DMF, 73%

Схема 5

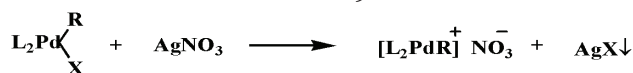


Схема 6

лативно добрих приноса. Од алилних супстрата у реакцијама промовисаним каталитичким количинама паладијума највише су проучавани алкохоли.

## АЛИЛНИ АЛКОХОЛИ У ХЕКОВОЈ РЕАКЦИЈИ

Хековом реакцијом примарних и секундарних алилних алкохола могу настати два типа производа: карбонилна једињења и/или супституисани алилни алкохоли, (схема 1). [4] Терцијарни алилни алкохоли као супстрати су ретко коришћени у Хековој реакцији. [5]

Као што је приказано у схеми 1 адицијом арил групе на терминални С-атом могу настати алилни алкохол 4 и карбонилно једињење 3 (пут а). Ариловањем β-С атома добија се алилни алкохол 6 и карбонилно једињење 5 (пут б).

Региоселективност инсерције зависи од електронских и стерних фактора алкена као и реакционих услова. Код алилних алкохола који имају терминалну

двоструку везу ( $\text{R}_1=\text{H}$ , схема 1, пут а) адиција арил групе се најчешће јавља на несупституисаном С атому двоструке везе. [6,7] Када је  $\text{R}_1 \neq \text{H}$ , селективност реакције је непредвидива и зависи од координационих особина алкохолне групе и присуства адитива. [4]

Каталитички циклус интермолекуларне Хекове реакције приказан је на схеми 2. [8] Оксидативном адицијом Pd(0) на одговарајући халогенид (PhX) настаје органопаладијумов интермедијер (PhPdX). Карбопаладијацијом алилног алкохола 7 настају комплекси 8 и 9. Елиминацијом хидридопаладијум-халогенида из комплекса 8 настају π-олефински комплекси 10 и 11. Реадицијом HPdX долази до настајања алдехидног интермедијера 14 из кога се генерише алдехид 15. Уколико је до адиције арил-групе дошло на β-С атому алилног алкохола (комплекс 9), елиминацијом хидридопаладијум-халогенида настаје π-олефински комплекс 16. Брзом реакцијом HPdX настају интермедијери 18-21. Како је интермедијер 21 мање стабилан од олефинског из њега се брзо генерише карбонилни производ 22.

Алилни алкохоли као супстрати у интрамолекуларној Хековој реакцији могу дати производе *egzo* и *endo* циклизације. На тај начин могу се добити прстенови различите величине. [3] На **схеми 3** приказана је циклизација на арил-халогенидном супстрату који у *ortho*-положају има остатак са примарном алил-алкохолном групом.

Према Болдвиновим (Baldwin) правилима *egzo*-циклизацијом (**схема 3**) долази до стварања нове везе на  $\gamma$ -C атому алил-алкохолног система.  $\beta$ -хидридном елиминацијом може настати одговарајући алдехид или незасићени алкохол. У *endo*-процесу нова C-C веза настаје на  $\beta$ -C атому. [9] Након елиминације PdH добијају се одговарајући незасићени алкохоли.

На **схеми 4** приказана је циклизација на арил халогенидном супстрату који у *ortho*-положају има остатак са секундарном алил-алкохолном групом. У процесу *egzo*-циклизације долази до стварања нове везе на  $\beta$ -C атому алил-алкохолног система, док у *endo*-циклизационом процесу нова C-C веза настаје на  $\gamma$ -C атому (Болдвинова правила). [9] Као и у претходном примеру, и овде након  $\beta$ -хидридне елиминације може настати одговарајуће карбонилно једињење или незасићени алкохол.

Начин на који ће доћи до затварања прстена (*egzo* или *endo*) зависи од његове величине. [1] Из приказаних примера се види да *egzo* производ одговара адицији арил-халогенидне групе на C атом двоструке везе који јој је ближи, док у *endo* производу нова веза настаје са C атомом који јој је удаљенији (на примеру у **схеми 4** је терминални).

## УТИЦАЈ АДТИВА

У Хековој реакцији селективно настајање алилног алкохола или карбонилног једињења (**схема 1**) може бити постигнуто правилним избором реакционих услова (адитива).

Под Џеферијевим условима (Jeffery), тј. из-

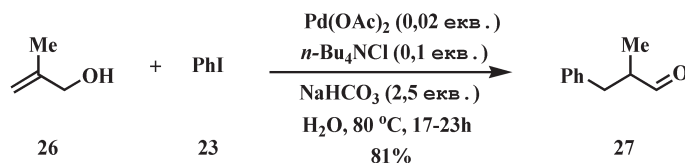


Схема 7

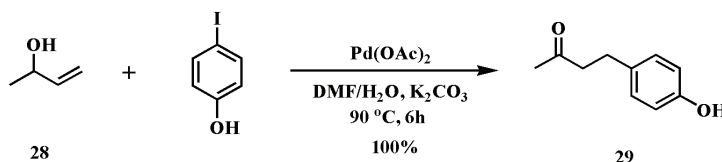


Схема 8

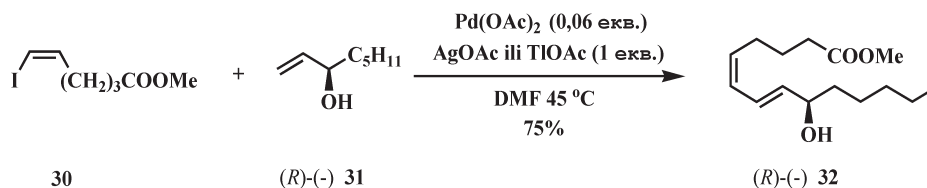


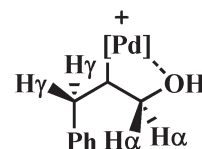
Схема 9

вођењем реакције коришћењем кватернерних амонијум-соли као главни производ настаје  $\gamma$ -ариловано карбонилно једињење **24** (**схема 5**, услови **a**). [10] Реакција се изводи у присуству Pd(OAc)<sub>2</sub> (катализатор), *n*-Bu<sub>4</sub>NX (X=Cl, Br), и одговарајуће базе (NaHCO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOK). Под овим реакционим условима фосфински лиганди се не додају.

Поред кватернерних амонијум-соли у паладијумом катализованомј реакцији могу се користити соли сребра или талијума (**схема 5**, услови **б**). [10] У присуству CH<sub>3</sub>COOAg добијен је  $\gamma$ -супституисани алилни алкохол **25**.

Додатком ових соли долази до промене механизма Хекове реакције (сада се врши преко катјонског органопаладијумовог комплекса) због неповратне измене анјона (**схема 6**).

На овај начин фаворизује се елиминација протона са угљениковог атома који се налази у  $\gamma$ -положају у односу на алкохолну групу. [1,4,10] Катјонски органопаладијумов интермедијер је координиран са OH-групом, што спречава *syn* оријентацију Na и Pd(II) што је неопходно да би дошло до  $\beta$ -хидридне елиминације (**слика 1**).



Слика 1

Реакције приказане **схемом 5** су високо региоселективне, адиција фенил групе се врши на  $\gamma$ -C атому алилног алкохолног система. Уколико се реакција изводи у присуству CH<sub>3</sub>COOAg тада је и стереоселективна. [10] У добијеном производу присутна је E двострука веза.

## ИНТЕРМОЛЕКУЛСКА ХЕКОВА РЕАКЦИЈА АЛИЛНИХ АЛКОХОЛА

Адиције на  $\gamma$ -угљениковом атому алилног алкохолног система

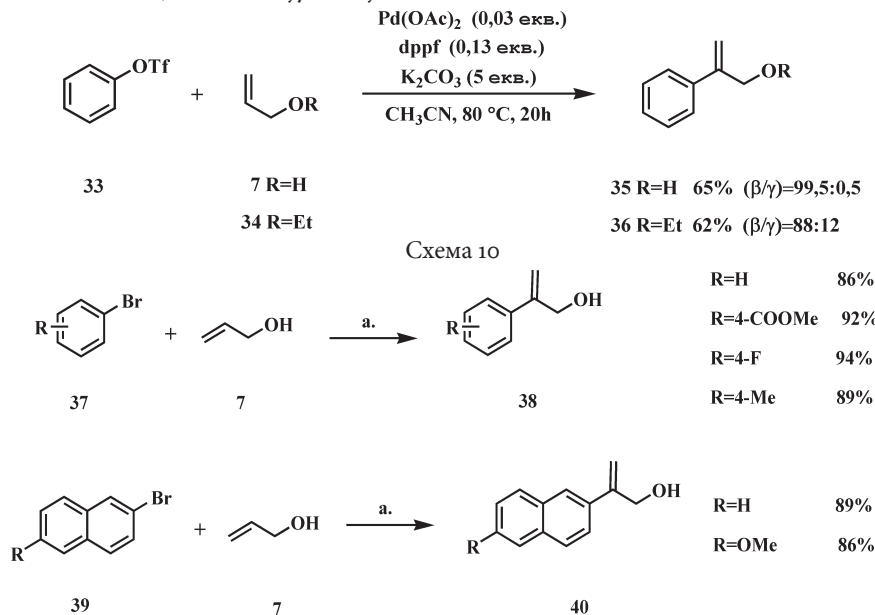
Алилни алкохоли под Цеферијевим условима, формирају производе адиције на  $\gamma$ -угљениковом атому. Као што је приказано у **схеми 5**, купловања се могу извршити коришћењем еквимоларне количине амонијум-соли у органском растварачу, [10] или каталитичке количине у води (**схеми 7**), при чему настаје карбонилно једињење **27**. [11]

4-Арил-2-бутанони показују значајну биолошку активност па је њихова синтеза од практичног значаја. Кетон **29** (прекурсор антиканцерских лекова), добијен је Хековом реакцијом 1-бутен-3-ола **28** и 4-хидрокси јодбензена у присуству свега 0,1 мол % Pd(OAc)<sub>2</sub> (**схеми 8**). [12] Исти аутори су утврдили да се ариловани кетони могу добити реакцијом PdCl<sub>2</sub> у присуству јонских течности (имидазолијум катјон на

Адиције на  $\beta$ -угљениковом атому алилног алкохолног система

Применом реакционих услова који фаворизују координацију и инсерцију преко катјонског комплекса што се може постићи коришћењем бидентатних лиганата (**схеми 10**) постигнута је висока региоселективност у Хековој реакцији (настаје производ напада на  $\beta$ -угљеников атом). [14] Реакцијом алилног алкохола са фенил трифлатом у присуству dppf као бидентатног лиганда постигнута је висока селективност производа **35**  $\beta/\gamma=99,5:0,5$ . Под истим условима региохемијски исход ариловања алил-етил-етра (производ **36**) је лошији:  $\beta/\gamma=88:12$ . [15]

Одлична региоселективност је постигнута извођењем реакције у јонским течностима као што је 1-бутил-3-метилимидазолијум-тетрафлуорборат. Иако је реакција изведена без присуства сребрових соли, електростатичке интеракције у јонском медијуму у потпуности фаворизују настајање катјонског комплекса (**слика 1**).



Услови: а. Pd(OAc)<sub>2</sub> (0,04 екв.), dppp (0,08 екв.), [bmim][BF<sub>4</sub>]/DMSO=1/1, Et<sub>3</sub>N, 115 °C, 36h  
Схеми 11

чијем прстену је ментол као супституент) у растварачима као што је DMF или систем DMF/H<sub>2</sub>O у одличном приносу.

У претходном поглављу поменуто је да применом сребрових и талијумових соли настају  $\gamma$ -супституисани алкохоли. Хековом реакцијом оптички чистог алилног алкохола **31** (**схеми 9**), добијен је коњуговани диенол. [13] У производу **32** није дошло до промене конфигурације што значи да је у елиминацију паладијум-хидрида укључен водоник са  $\gamma$ -C атома.

У реакцији алилног алкохола и различитих арил и нафтил бромида у присуству Pd-dppp као каталитичког система, добијени су  $\beta$ -арировани незасићени алкохоли (**схеми 11**). [6]

## ИНТРАМОЛЕКУЛСКА ХЕКОВА РЕАКЦИЈА АЛИЛНИХ АЛКОХОЛА

Винил или арил халоген-хидрини са алил-алкохолним остатком у бочном низу, послужили су као супстрати у интрамолекуларској Хековој реакцији, чиме је омогућено добијање карбоцикличних и хетероцикличних прстенова различите величине, као и полицикличних кондензованих, премошћених и спи-



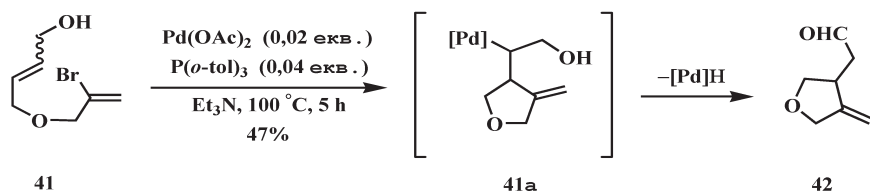


Схема 12

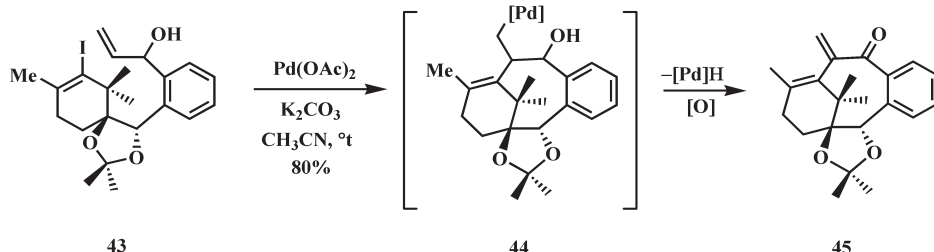


Схема 13

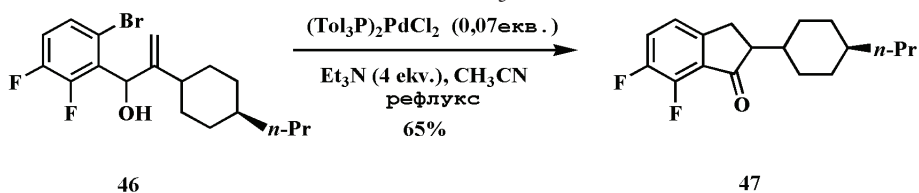


Схема 14

ро једињења. [1] На овај начин структурно различити алилни алкохоли могу да подлегну *egzo*- или *endo*-циклизацији дајући при томе карбонилна једињења или незасићене алкоhole (схема 4). Региоселективност интрамолекуларске Хекове реакције проучавао је Гаудин (Gaudin) [16] а резултати његових истраживања су у складу са Болдвиновим правилима. [9] На основу добијених производа Гаудин је утврдио да се радије врше:

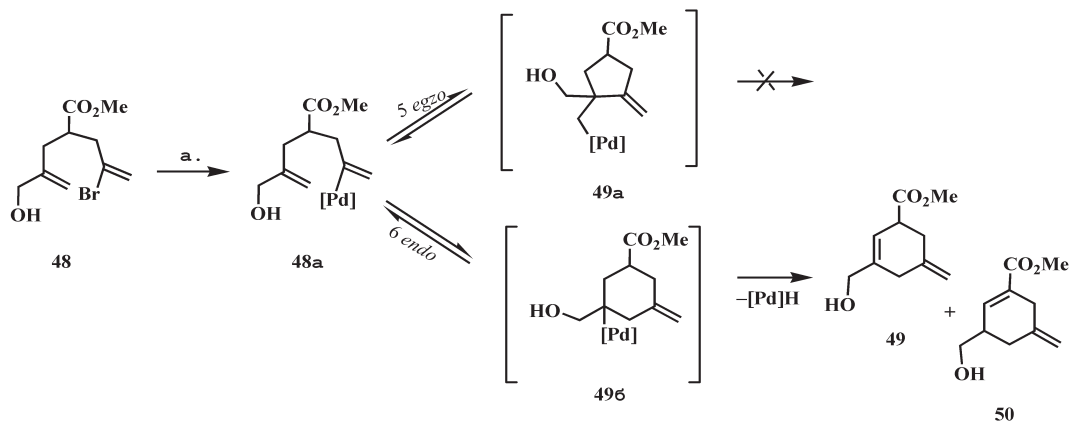
- а) 5-*endo* него 4-*egzo*
- б) 5-*egzo* него 6-*endo*
- ц) 6-*egzo* него 7-*endo* процеси циклизације.

Региоселективно настајање производа *egzo*-циклизацијом

Прву интрамолекуларску реакцију алилних алкоhole катализовану паладијумом објавили су Хек и сарадници 1983. године. Када је 2-бромалил-4-хидро-

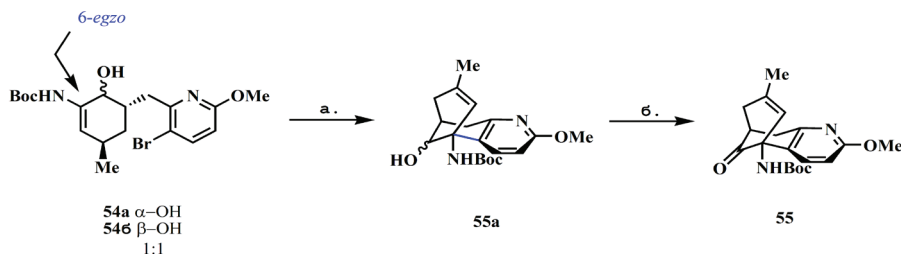
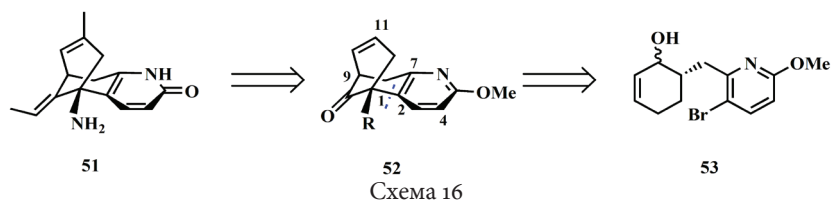
кси-2-бутенил-етар (у облику смесе *Z* и *E* изомера) подвргнут Хековој реакцији (схема 12), долази до затварања тетрахидрофуранског прстена. [17] Након оксидативне адиције паладијума, а потом *egzo*-циклизације настаје интермедијер 41а. β-Хидридном елиминацијом добијен је алдехид 42 у приносу од 47%.

Почетком 1990-их година тетрациклична структура таксола представљала је изазов у синтези природних производа. У прелиминарним истраживањима настајање овог прстена остварено је интрамолекуларском Хековом реакцијом винил-јодида на двоструку везу секундарног алил-алкоholeа 43 (схема 13). [18] Након оксидативне адиције паладијума, стварање нове С-С везе остварено је адицијом цикличног винил-јодида на β-угљеников атом алилног алкоholeлног система, што одговара 8-*egzo* циклизацији. Елиминацијом [Pd]H из интермедијера 44 добијена је егзоциклична двострука веза. Оксидацијом секундарне алкоholeлне групе у присуству Pd(II)-соли настаје 45. [19]



Услови : а . Pd(OAc)<sub>2</sub> (5 mol%), PPh<sub>3</sub> (20 mol%), Et<sub>3</sub>N, CH<sub>3</sub>CN, 80 °C, 5h, 93%

Схема 15



Услови: а. Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Et<sub>3</sub>N, DMA, 130 °C, 40% б. NMO, TMAP, ~100%

Региоселективно настајање производа endo-циклизацијом

Према Болдвиновим правилима [9] 5-endo циклизације су неповољне, мада су производи ових реакција доминантни у односу на 4-egzo циклизационе производе. Секундарни алилни алкохол **46** са терминалном двоструком везом 5-endo циклизацијом даје инданон **47** у приносу од 65% (схема 14). [20]

У односу на 5-egzo циклизације, 6-endo циклизациони процеси нису фаворизовани (Болдвинова правила). У зависности од положаја двоструке везе алилног алкохолног система може се десити да затварање прстена буде остварено баш 6-endo циклизацијом. Ово је највероватније узроковано недостатком  $\beta$ -водоника у органопаладијумовом интермедијеру **49a** који је неопходан у процесу елиминације (схема 15). [21] Елиминацијом [Pd]H из интермедијера **49b** добијени су циклизациони производи **49** и **50**. Производ **50** је добијен као резултат миграције двоструке везе.

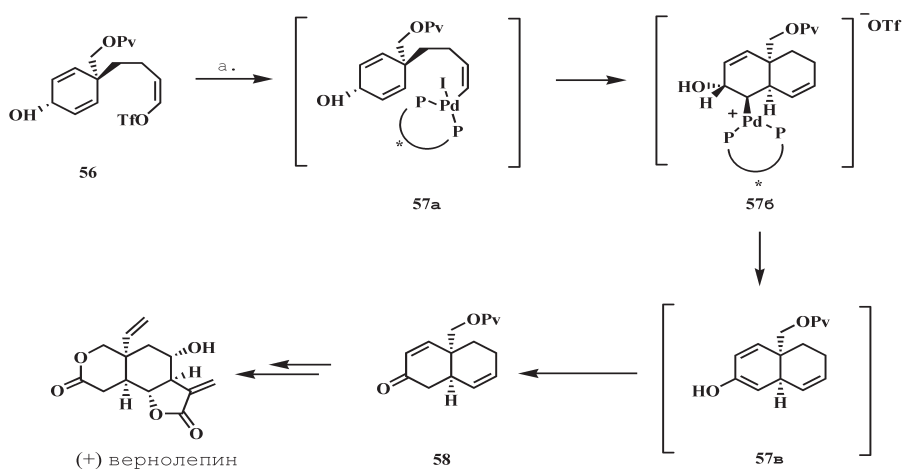
## ПРИМЕНА У СИНТЕЗИ КОМПЛЕКСНИХ ОРГАНСКИХ МОЛЕКУЛА И БИОЛОШКИ АКТИВНИХ ЈЕДИЊЕЊА

Хековом реакцијом на алилним алкохолима као супстратима могу се синтетисати сложена полициклична једињења која представљају скелет природних производа као и биолошки активних једињења.

Хиперзин А **51** је инхибитор ензима ацетилхолинестеразе, [22] а познат је по својој примени у кинеској народној медицини за третирање оболелих од Алцхајмерове болести (схема 16).

Формирање везе између C(1) и C(2) атома у интермедијеру **52**, засновано је на интрамолекулској Хековој реакцији пиридинског деривата **53**. [22]

Кључна фаза у синтези трицикличног скелета изведена је на енаминском супстрату. [23,24] Смеса алилних алкохола (у односу 1:1) подвргнута је интрамолекулској Хековој реакцији. Оба алкохола (**54a** и **54b**) дају 6-egzo циклизациони производ **55a** који је



Услови: а. Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub> (0,09 екв.), (R)-BINAP (0,1 екв.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 екв.), *t*-BuOH (11 екв.), DCE, 60 °C, 76%, 86% ee

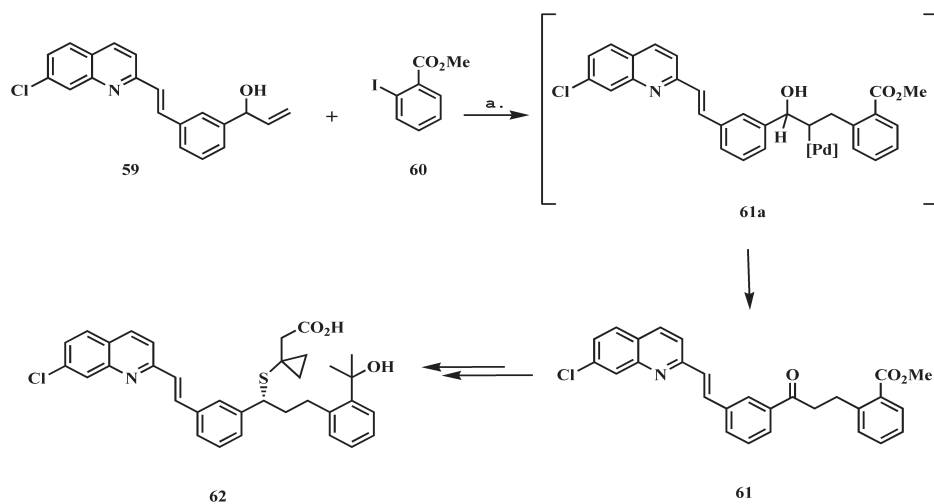


Схема 19

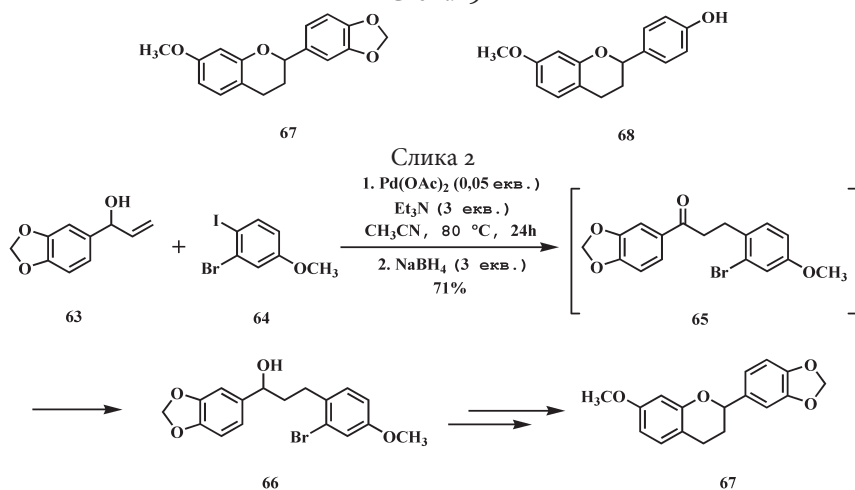


Схема 20

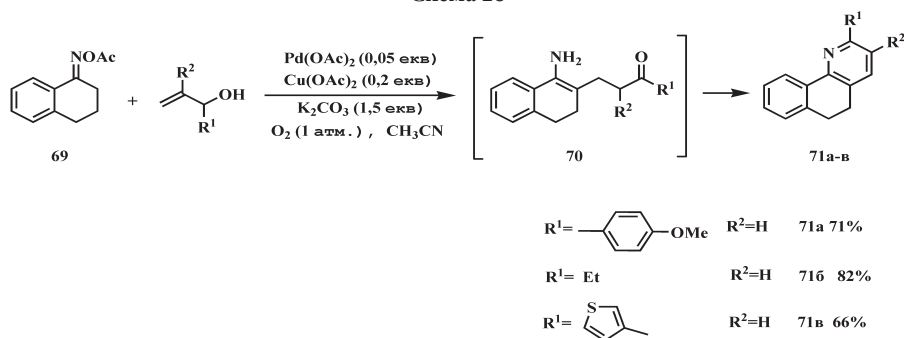


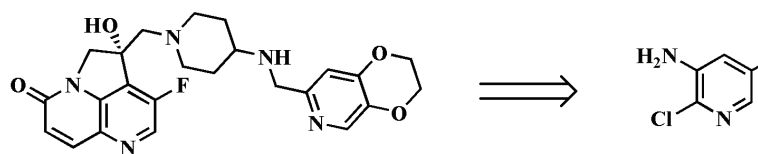
Схема 21

изоливан у приносу од 40%. [25] Након оксидације кетон **55** добијен је у скоро квантитативном приносу (схема 17).

Кључни интермедијер у синтези цитотоксичног производа (+)-вернолепина добијен је асиметричном Хековом реакцијом прохиралног винил-трифлата (**56**) на двоструку везу цикличног алил-алкохола. [26] 6-*exo* циклизацијом добијен је бициклични енон са 86% *e.e.* у приносу од 76% (схема 18). Најбоља енантоселективност постигнута је коришћењем хиралног лиганда ((R)-BINAP) у присуству Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> у 1,2-дихлоретану као растварачу. Реакција почиње оксидативном адицијом хиралног паладијумовог

катализатора на винил-трифлат. Добијени оргоно паладијумов интермедијер **57a** енантоселективном инсерцијом на двоструку везу алил-алкохола даје интермедијер **57b**. Након *sin*-β-хидридне елиминације настаје енол **57в** из кога је таутомеријом добијен кетон **58**.

Један од интермедијера у синтези Мерковог (Merck) Сингулаира **62** који се користи у превенцији асмаичног напада добијен је интермолекулом Хековом реакцијом. [27,28] Реакцијом алилног алкохола **59** и ароматичног јодида **60** у присуству каталитичке количине Pd(OAc)<sub>2</sub> и Et<sub>3</sub>N као базе, у ацетонитрилу, добијен је интермедијер **61a**. Елиминацијом [Pd]H на-



GSK966587

Схема 22

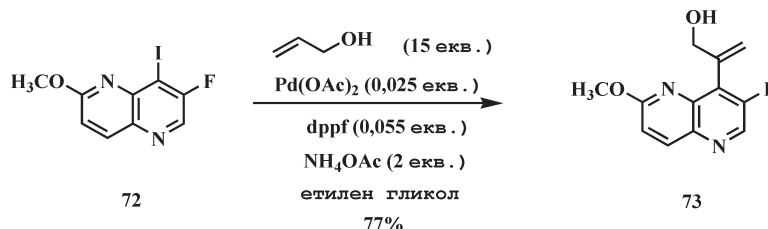


Схема 23

стаје кетон **61** у приносу од 83% (схема 19).

Дифенилпропаноли су прекурсори флавана (**67**, **68**), биолошки значајних једињења која су позната по свом антисептичном, диуретском, антиинфламаторном као и антиканцерогеном дејству (слика 2). Паладијумом катализованом реакцијом алилног алкохола **63** и арил јодида **64** (схема 20), а потом редукцијом добивеног производа добијен је дифенилпропанол **66**. [29] На овај начин синтетисани су различити деривати са електрон привлачним или електрон донорским групама на оба прстена.

Једињења пиридина су веома распрострањена у природи. Присутан је у великом броју природних производа; осим тога чест је структурни мотив многих лекова као и препарата у агрохемији. Његови деривати су корисни синтетички интермедијери у модерној органској синтези. [30] Применом Хекове реакције под оксидативним условима добијени су различити деривати пиридина (**71a-b**) из О-ацетил кетоксида **69** и алилних алкохола, у релативно добром приносу. [31] Реакција је праћена интрамолекулом кондензацијом амина и новонастале кето групе а потом дехидратацијом и оксидацијом. У реакцији је коришћена каталитичка количина Pd(OAc)<sub>2</sub>, Cu(OAc)<sub>2</sub> као адитив и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (база) у атмосфери кисеоника. На схеми 21 приказана је паладијумом катализована реакција за добијање ових деривата из различитих алилних алкохола.

Антимикробни агенс GSK966587 је синтетисан у осам фаза из 2-хлор-5-флуор-3-пиридинамина у укупном приносу од 25% (схема 22). Једна од кључних фаза у његовој синтези је добијање деривата **73**. Хекова реакција алилног алкохола и јоднафтиридина **72** је изведена на региоселективан начин у растварачу [bmim][BF<sub>4</sub>] (адисија на β-угљеников атом алилног алкохолног система). Оптимизацијом реакционих услова и заменом растварача, етилен гликол уместо јонских течности, (схема 23) добијен је производ **73** у приносу од 77%. [32]

Формирање С-С везе Хековом реакцијом је један од највећих изазова у органској синтези. Са алилним алкохолима као супстратима могуће је добити два

типа производа: карбонилна једињења или супституисане алилне алкоhole. На исход реакције могуће је утицати применом различитих адитива. Из тог разлога они су нашли примену у синтези комплексних органских молекула као и биолошки активних једињења.

## ABSTRACT

### PALLADIUM CATALYZED REACTIONS OF ALLYL ALCOHOLS

Gordana TASIC, Milena SIMIC, Milos PETKOVIC, University of Belgrade – Faculty of Pharmacy

There are many methods in organic synthesis for C-C bond building. One of the most common and most effective is using organometals. Palladium-catalyzed reactions have significant place in literature. Heck reaction is palladium-catalyzed coupling of alkenyl or aryl halides or triflates and alkenes [1-3]. This reaction has great potential in organic synthesis because of chemoselectivity, regioselectivity, mild reaction conditions and relatively high yields. Best studied allylic substrates in reactions catalyzed by catalytic amounts of palladium are allylic alcohols.

## ЛИТЕРАТУРА

- Oestreich, M. *Mizoroki-Heck Reaction - Krisostomus*; John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- Heck, R. F. In *Organic Reactions*; John Wiley & Sons, Inc., 1982; p 345.
- Link, J. T. In *Organic Reactions*; John Wiley & Sons, Inc., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2002; Vol. 60, pp 157-534.
- Calò, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Ferola, V. *J. Org. Chem.* **2007**, 72 (7), 2596.
- Bienayme, H.; Yezeguelian, C. *Tetrahedron* **1994**, 50 (11), 3389.
- Mo, J.; Xu, L.; Ruan, J.; Liu, S.; Xiao, J. *Chem. Commun.* **2006**, No. 34, 3591.
- Pei, W.; Mo, J.; Xiao, J. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690 (15), 3546.
- Chalk J. A.; Maggenis A. S. *J. Org. Chem.* **1976**, 41(2), 273.
- Baldwin, J. E. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, No. 18, 734.

10. Jeffery, T. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32 (19), 2121.
11. Zhao, H.; Cai, M.-Z.; Hu, R.-H.; Song, C.-S. *Synth. Commun.* **2001**, 31 (23), 3665.
12. A. Wirwis; J. Feder-Kubis; A.M. Trzeciak; *Mol. Catal.* **2018**, 445, 61.
13. Jeffery, T. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34 (7), 1133.
14. Cabri, W.; Candiani, I. *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28 (1), 2.
15. Olofsson, K.; Larhed, M.; Hallberg, A. *J. Org. Chem.* **2000**, 65 (21), 7235.
16. Gaudin, J.-M. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32 (43), 6113.
17. Shi, L.; Narula, C. K.; Mak, K. T.; Kao, L.; Xu, Y.; Heck, R. F. *J. Org. Chem.* **1983**, 48 (22), 3894.
18. Danishefsky, S. J.; Masters, J. J.; Young, W. B.; Link, J. T.; Snyder, L. B.; Magee, T. V.; Jung, D. K.; Isaacs, R. C. A.; Bornmann, W. G.; Alaimo, C. A.; Coburn, C. A.; Di Grandi, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (12), 2843.
19. Tsuji, J. In *Palladium Reagents and Catalysts*; John Wiley & Sons, Ltd, 2004; pp 27–103.
20. Bremer, M.; Lietzau, L. *New J. Chem.* **2005**, 29 (1), 72.
21. Gaudin, J.-M. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32 (43), 6113.
22. Kelly, S. A.; Foricher, Y.; Mann, J.; Bentley, J. M. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1 (16), 2865.
23. Tsukano, C.; Zhao, L.; Takemoto, Y.; Hiram, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2010 (22), 4198.
24. Ripa, L.; Hallberg, A. *J. Org. Chem.* **1997**, 62 (3), 595.
25. Ding, R.; Fu, J.-G.; Xu, G.-Q.; Sun, B.-F.; Lin, G.-Q. *J. Org. Chem.* **2014**, 79 (1), 240.
26. Ohrai, K.; Kondo, K.; Sodeoka, M.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116 (26), 11737.
27. King, A. O.; Corley, E. G.; Anderson, R. K.; Larsen, R. D.; Verhoeven, T. R.; Reider, P. J.; Xiang, Y. B.; Belley, M.; Leblanc, Y. *J. Org. Chem.* **1993**, 58 (14), 3731.
28. Larsen, R. D.; Corley, E. G.; King, A. O.; Carroll, J. D.; Davis, P.; Verhoeven, T. R.; Reider, P. J.; Labelle, M.; Gauthier, J. Y.; Xiang, Y. B.; Zamboni, R. J. *J. Org. Chem.* **1996**, 61 (10), 3398.
29. A. G. Krishna Reddy; J. Krishna; G. Satyanarayana; *Chem. Select* **2016**, 6, 115.
30. Allais, J.-M. Grassot; J. Rodriguez; T. Constantieux; *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10829.
31. M. Zheng; P. Chen; W. Wu; H. Jiang; *Chem. Comm.* **2016**, 52 (1), 84.
32. Voight E.A.; Yin H.; Downing S.V.; Calad S. A.; Matsushashi H.; Giordano I.; Hennessy A. J.; Goodman R.M.; Wood J. L.; *Org. Lett.* **2010**, 12(15), 3422.



Меланија ЂОШИЋ, студент пете године интегрисаних основних и мастер академских студија Универзитета у Београду-Хемијског факултета,

E-mail: [nho32016@student.chem.bg.ac.rs](mailto:nho32016@student.chem.bg.ac.rs)

## СЦЕНАРИО ЕДУКАТИВНЕ РАДИОНИЦЕ: МЕТАЛИ

### НАСТАВНА ЈЕДИНИЦА: МЕТАЛИ

**Разред:** осми разред основне школе

**Циљеви радионице:**

Ученик идентификује, процењује и објашњава повезаност физичких и хемијских својства метала са њиховом применом и значајем за живе организме.

Ученик процењује на који начин је најочигледније приказати повезаност информација из различитих текстова о металима, припрема такав приказ и презентује га пред одељењем.

Материјал потребан за едукативну радионицу: хамер папири, маркери, фломастери, бојице, картице за формирање група (прилог 1), текстови за све ученике (прилог 2), тест знања (прилог 3).

### ТОК ЕДУКАТИВНЕ РАДИОНИЦЕ:

**Корак 1:** Ученици слушају инструкције наставника о едукативној радионици (5 минута)

Наставник саопштава ученицима да ће током два часа кроз групни рад учити о металима и њиховим својствима, објашњава на који начин ће групе бити формиране и шта ће бити задужења ученика у групама: „Тема данашње едукативне радионице су метали. Едукативна радионица ће трајати два школска часа. Најпре ћете формирати четири групе са по пет ученика у групи. Сваки члан групе ће имати посебну улогу. Улоге су: практичар, биолог, физичар, хемичар и проналазач. Чланови групе ће бити изабрани тако што ћете извлачити картице. На картицама је написан симбол одређеног метала и улога коју ће особа која је извукла картицу имати. Групу формирају особе које су извукле картице са истим симболом метала. Свака група ће радити за столом на којем је одговарајућа ознака за групу (симбол метала). Групе су бакар, натријум, цинк и гвожђе.

Када формирате групе, сваки члан групе ће према улози добити материјал за читање. Када материјал пажљиво прочитате, осталим члановима групе ћете објаснити тај садржај из угла улоге коју сте добили.

Рад у оквиру групе организујте тако да док једна особа саопштава, остали слушају, и то се одвија док свако не саопшти оно што је прочитао. Прво саопштава проналазач, затим физичар, хемичар, биолог и на крају практичар. У томе шта треба да саопштите осталима ће вас водити питања на крају текста. Када сваки члан групе испуни задатак, потребно је да на хамеру направите приказ који сумира све оно што сте саопштили једни другима. За ту активност ћете имати 30 минута, а затим ће уследити презентовање рада сваке групе и вредновање презентација.

На самом крају рада имаћете петоминутну проверу знања да би и ви и ја видели колико сте научили током ова два часа.“

**Корак 2:** Ученици формирају групе и наставник им дели потребан материјал (5 минута)

Наставник прилази ученицима са посудом са картицама (прилог 1) из које они узимају картице према којима ће се поделити у групе и добити улогу у групи. Свака група ученика седе за сто који је тој групи намењен. Наставник на основу улога дели текст за читање (прилог 2) ученицима у групи, као и потребан материјал за даљи рад (хамер, фломастери, бојице...).

**Корак 3:** Ученици читају додељени материјал и саопштавају једни другима о прочитаном тексту (25 минута)

Сваки ученик чита материјал који је добио од наставника према улози која је писала на извученој

картици. Када сви ученици у оквиру групе заврше читање, сваки ученик из угла додељене улоге саопштава групи садржај тако да обухвати питања на крају текста.

**Корак 4:** Ученици интегришу информације и праве приказ на хамеру (30 минута)

Ученици се договарају у оквиру групе како ће објединити информације и приказати их на хамеру, а потом приступају изради задатка.

**Корак 5:** Групе презентују свој рад и вреднују радове (20 минута)

Ученици се најпре договарају са наставником на који начин ће вредновати презентације рада сваке групе, односно према којим критеријумима ће презентације бити вредноване (изглед рада, прегледност, исправност представљеног садржаја на хамеру и током усменог презентовања...). Сви радови се причврсте на табли/зиду учионице. Затим представници група укратко објасне везе између информација и на који начин су повезали информације у једну целину. После сваке презентације, групе које су слушале презентацију одређују број поена према претходно утврђеним критеријумима. За сваки критеријум група може добити два поена ако је он потпуно испуњен у презентацији, један поен за делимично задовољен критеријум и нула поена ако критеријум није задовољен. Поени се сабирају и свака група саопштава како је вредновала презентацију уз објашњење до-

<b>Cu</b> ПРАКТИЧАР	<b>Cu</b> БИОЛОГ	<b>Cu</b> ХЕМИЧАР	<b>Cu</b> ФИЗИЧАР	<b>Cu</b> ПРОНАЛАЗАЧ
<b>Na</b> ПРАКТИЧАР	<b>Na</b> БИОЛОГ	<b>Na</b> ХЕМИЧАР	<b>Na</b> ФИЗИЧАР	<b>Na</b> ПРОНАЛАЗАЧ
<b>Fe</b> ПРАКТИЧАР	<b>Fe</b> БИОЛОГ	<b>Fe</b> ХЕМИЧАР	<b>Fe</b> ФИЗИЧАР	<b>Fe</b> ПРОНАЛАЗАЧ
<b>Zn</b> ПРАКТИЧАР	<b>Zn</b> БИОЛОГ	<b>Zn</b> ХЕМИЧАР	<b>Zn</b> ФИЗИЧАР	<b>Zn</b> ПРОНАЛАЗАЧ

Прилог 1: Картице за поделу ученика у групе

дељеног броја поена. На крају се проглашава група с најбољом презентацијом, према највећем броју добијених поена од осталих група.

**Корак 6:** Ученици одговарају на питања у тесту (5 минута)

Наставник даје инструкцију ученицима да склопе са столова материјал који су претходно користили и дели им тест (прилог 3) који ученици треба да реше за пет минута. По завршетку рада, ученици предају тест наставнику.

Прилог 2: Текст за ученике по улогама

Улога: **ХЕМИЧАР**

Метали су најбројнији елементи у Периодном систему елемената (ПСЕ). Елементи 1. групе ПСЕ називају се алкални метали, а 2. групе земноалкални метали. Од 3. до 11. групе налазе се метали које називамо прелазним металима. Неки метали су у групама ПСЕ које нису претходно поменуте (на пример, цинк у 12. групи, алуминијум у 13. групи, олово у 14. групи).

Алкални и земноалкални метали су типични представници метала. Атоми алкалних метала имају један валентни електрон у електронском омотачу, док атоми земноалкалних метала имају два електрона. Ови метали углавном граде јонска једињења.

Алкални и земноалкални метали реагују са кисеоником дајући одговарајуће оксиде, јонске супстанце, углавном беле боје ( $2\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}$ ). Оксиди неких метала могу реаговати са водом, при чему настају хидроксида ( $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ ). То су једињења метала која садрже хидроксидни јон ( $\text{OH}^-$ ). У воденим растворима ових једињења лакмус хартија мења боју из црвене у плаву, те се још називају и базе. Хидроксида алкалних и земноалкалних метала могу настати и у реакцији ових метала у елементарном стању са водом. Алкални метали бурније реагују са водом него земноалкални метали јер у тој реакцији атоми алкалних метала отпуштају један валентни електрон, а земноалкалних два електрона. Поред тога, удаљеност валентног електрона од језгра атома утиче на реактивност метала. Зато је калијум реактивнији од натријума, јер је валентни електрон у атому калијума удаљенији од језгра и језгро га слабије привлачи ( $2\text{K} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KOH} + \text{H}_2$ ).

И други метали, који нису алкални или земноалкални, реагују са кисеоником градећи оксиде. Гвожђе у реакцији са кисеоником формира оксиде у којима је гвожђе двовалентно или тровалентно ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Гвожђе(III)-оксид је другачије познат као рђа и формира се на површини гвоздених предмета. Гвожђе је релативно мек метал и практично се примењује у облику легуре челика. Легуре су смеше које се добијају мешањем једног метала са једним или више других елемената (метала или неметала).

Питања за организацију саопштења на нивоу групе:

У којим групама се налазе метали у ПСЕ?

Каква једињења граде алкални и земноалкални

метали?

Које врсте једињења граде метали у реакцији са кисеоником и водом?

Шта су хидроксида и како се могу идентификовати њихови водени раствори?

Зашто су алкални метали реактивнији од земноалкалних метала?

Како се у 1. групи мења реактивност метала?

Улога: **БИОЛОГ**

Метали имају значајне улоге у живим организмима, а оне су веома разнолике. У живим организмима метали се налазе у облику јона. Главни растварач у живим организмима је вода, а у њој се растварају једињења метала (на пример, натријума и калијума). Нека једињења метала у саставу живих организама се слабо растварају у води, на пример, једињења калцијума која улазе у састав костију.

Фотосинтеза је процес у биљкама којим, поред угљених хидрата, настаје кисеоник, важан за дисање. Овај процес не би могао да се одвија да у биљкама не постоји зелени пигмент хлорофил, у чији састав улази јон магнезијума. Без јона магнезијума у хлорофилу биљка не би могла да сакупи Сунчеву светлост и изврши фотосинтезу, због чега би угинула, а ми бисмо остали без кисеоника.

Јони натријума и калијума имају јако важну улогу у преносу сигнала између ћелија које нас израђују. Такође, јон калијума је један од главних фактора коагулације, односно згрушавања крви. Уколико би га било у недовољној количини у организму, могло би да дође до формирања тромба, односно болести тромбозе која може да угрози живот. Јони двовалентног магнезијума и калцијума су такође важни за људски организам и то јон магнезијума за правилан рад мишића, односно мишићну контракцију, а јон калцијума се искоришћава за формирање и одржавање костију и зуба. Гвожђе се у организму налази у облику двовалентног јона, а улази у састав хемоглобина, црвеног пигмента крви који служи за пренос кисеоника. С друге стране, јони двовалентног цинка су значајни у организму јер улазе у састав једињења које учествују у трансформацији угљен-диоксида у организму и његовом избацивању током издисања ваздуха.

Питања за организацију саопштења на нивоу групе:

У ком облику се метали налазе у живим организмима?

Због чега је фотосинтеза значајна и који метал је неопходан за њено одигравање?

Које улоге имају јони натријума и калијума у нашем организму?

Које улоге имају јони магнезијума и калцијума у нашем организму?

Које улоге имају јони гвожђа и цинка у нашем организму?

Улога: **ФИЗИЧАР**

Метали су на собној температури у чврстом агрегатном стању. Једини изузетак јесте жива која је једи-

ни течни метал на собној температури. У складу с тим да су метали чврстог агрегатног стања могли бисмо да претпоставимо да су метали прилично отпорни на деформације. Међутим, то зависи од тога који је метал у питању. По тврдоћи разликују се меки и тврди метали. На пример, меки метали су алкални метали, који се могу сећи ножем. Земноалкални метали су нешто тврђи од алкалних метала. Магнезијум, земноалкални метал, се врло често може наћи у облику траке која се лако кида на комадиће. Алуминијум је такође релативно мекан метал, па се може извлачити у танке листове. Гвожђе је релативно мек метал због чега се користи у облику легуре, најчешће челика, који је знатно тврђи од чистог гвожђа.

Још једно својство метала јесте проводљивост електричне струје и топлоте.

Метали могу да се кују, тј. одликује их ковност. То значи да, када их загрејемо на високој температури, метали постану мање чврсти и могу се помоћу одређеног алата обликовати тако да се добију различити предмети.

Метали су углавном сиво-сребрнасте боје, а изузеци су бакар и злато. Бакар је метал карактеристичне црвене боје, док је злато карактеристичне жуте боје. Сваки метал се одликује изузетним сјајем.

Питања за организацију саопштења на нивоу групе:

Ког су агрегатног стања метали на собној температури?

Како разликујемо метале по тврдоћи?

Какви су метали проводници струје и топлоте?

Како се мења облик метала и на ком се својству се та могућност промене облика заснива?

Које су боје метали?

Улога: **ПРАКТИЧАР**

Познато вам је да се од легура злата и сребра прави накит који је постојан при спољашњим утицајима, а визуелно је привлачан. Такав накит може бити украшен драгим камењем у чији састав улази алуминијум у облику алуминијум-оксида,  $Al_2O_3$ , који у природи постоји као веома тврд минерал корунд. Зависно од примеса у овом минералу, драго камење може бити различитих боја.

Бакар ћемо најчешће видети у облику жица које могу имати различиту примену, а углавном се користе за израду каблова због своје добре електропроводљивости. Од бакра, сребра и злата су се некада правили новчићи. И данас се метални новац прави од легура у чији састав, поред осталих метала, улази бакар.

Кров Народне скупштине Републике Србије иако је направљен од бакра, није црвене боје (током година бакар је реаговао са састојцима ваздуха, па је настао производ зелене боје).

Бакар се у облику једињења, бакар(II)-сулфата пентахидрата, користи као пестицид за прскање биљака, односно средство за чување биљака од напада болести и штеточина.

Легуре бакра, бронза и месинг, имају практичну

примену. Бронза је легура бакра и калаја, а месинг је легура бакра и цинка. Бронза се користи за израду медаља које се додељују на такмичењима, за израду уметничких предмета, новца, делова бродова, док се месинг користи за израду квака, брава, муниције, цеви, музичких инструмената.

Гвожђе се користи у облику легуре челика за израду различитих металних предмета. Од челика се праве мали делови за велике машинске конструкције, врата, алат и шине по којима се возови и трамваји крећу, мостови и друге конструкције у грађевинарству.

Алуминијум се лако може извлачити у листове, због чега се користи за израду фолија које се користе у домаћинству.

Питања за организацију саопштења на нивоу групе:

Од легура којих метала се прави накит?

Која је примена бакра и бакар(II)-сулфата пентахидрата?

Која је примена легура бакра?

Шта је челик и коју примену има?

Које је примена алуминијума?

Улога: **ПРОНАЛАЗАЧ**

Метали се у природи налазе у елементарном стању и у облику једињења. Веома су заступљени у Земљиној кори. Када бисмо разматрали све елементе Периодног система, међу осам најзаступљенијих елемената, поред кисеоника и силицијума, су метали и то: алуминијум, гвожђе, калцијум, натријум, калијум и магнезијум. Набројани метали су наведени по заступљености у Земљиној кори, тако да је алуминијум најзаступљенији метал од наведених, а магнезијум најмање заступљен. Важно је напоменути да се метали углавном могу наћи у облику својих једињења, минерала\* и руда\*\*, док се само мали број метала може наћи у елементарном стању. Разлог томе је различита реактивност метала.

Уколико желимо да добијемо одређени метал, потребно је да се пронађе део земље који је богат тим металом, односно његовом рудом или једињењима. Затим следи експлоатација руде метала, а онда прерада руде ради добијања метала.

Алуминијум је најзаступљенији метал у Земљиној кори, а налази се у саставу различитих стена, боксита, као и драгог камења.

Гвожђа такође нема у природи у елементарном стању, већ се налази у облику руда, на пример, лимонита, магнетита и пирита.

Бакар, злато и сребро се могу наћи у природи у елементарном стању. У праисторији је за човечанство врло значајан био проналазак ових метала. Бакар се у природи налази и у облику руда, а у њима се сребро и злато могу наћи као пратиоци.

Алкални и земноалкални метали се у природи налазе у облику једињења, на пример, натријум као камена со, калијум у облику шалитре, калцијум у виду кречњака, итд.



\*Минерали су природне, чврсте, хомогене супстанце, одређеног хемијског састава и кристалне структуре.

\*\*Руде су смеше различитих минерала, што их чини довољно вредним да се искористе за експлоатацију из земље.

Питања за организацију саопштења на нивоу групе:

Каква је заступљеност метала у Земљиној кори?

Како добијамо метале из Земљине коре?

У ком облику се налази алуминијум и гвожђе у Земљиној кори?

У ком облику се налазе бакар, сребро и злато у Земљиној кори?

У ком облику се налазе алкални и земноалкални метали у Земљиној кори?

Шта су минерали, а шта руде?

Прилог 3: Тест знања

1. Напиши једначину хемијске реакције литијум-оксида са водом.

2. Заокружи слово испред тачног одговора. Шта од наведеног има улогу у преносу кисеоника у организму?

а) NaCl      б) Fe<sup>2+</sup>      в) K      г) Ca<sup>2+</sup>

3. Заокружи слово Т уколико је тврдња тачна или Н ако је нетачна.

а) Сви метали су на собној температури у течном агрегатном стању.      Т      Н

б) Метале одликује добра проводљивост струје и топлоте.      Т      Н

в) Бакар је сиво-сребрнасте боје.

Т      Н

4. Наведи три примене бакра.

5. Због чега се алкални метали не могу наћи у природи у елементарном стању?

## ABSTRACT

SCENARIO OF THE EDUCATIONAL WORKSHOP: METALS

**Melaniја ĐOŠIĆ, student of the integrated basic and graduate academic studies, University of Belgrade – Faculty of Chemistry**

This paper presents the scenario of an educational workshop on the topic of metals, the realization of which is planned for eighth grade primary school students.

## IN MEMORIAM

### ПЕТАР А. ПФЕНДТ

1934-2021

Недавно је, у 87-ој години, у Београду преминуо Петар А. Пфендт, истакнути и уважени професор Хемијског факултета у Београду. Цео свој живот посветио је хемијској науци а свој радни век подредио је Хемијском факултету на коме је започео своју професионалну хемијску каријеру као демонстратор (1957) а завршио као редовни професор и декан Факултета (2003), када само формално одлази у пензију. Наставио је и даље да ради, тумачи и разјашњава тајне хемијске науке, тако је радио до задњег дана, докле га је снага издржавала, а снагу је проналазио у раду и научним открићима.

Петар Пфендт је рођен 20. новембра 1934. године у банатском месту Јаша Томић, на самој граници с Румунијом где је и започео своје школовање. Имао је тешке ратне и поратне године па је школе учио на више језика (румунском, мађарском) да би гимназију завршио у Вршцу на српском језику. Студије хемије на Природно-математичком факултету у Београду уписао је 1955. године и као одличан студент изабран је за демонстратора (1957) за експерименталне вежбе из аналитичке хемије. Дипломирао је 1964. године и исте године изабран за асистента на Катедри за примењену хемију Хемијског института. Докторску



дисертацију из области примењене хемије, под менторством академика Драгомира Виторовића под насловом „Студије хемијске природе керогена бромовањем“, одбранио је 1975. године у Хемијском институту ПМФ-а. На истој Катедри изабран је за доцента 1975. године а за редовног професора 1997. године.

Предавао је више предмета, индустријску хемију, примењену хемију, а у наставу на редовним студијама хемије увео је нове предмете: хемију животне средине и хемију вода и отпадних вода. Написао је уџбенике и одговарајуће

практикуме из примењене хемије за трећи и за четврти разред средњих школа. Поред наставе на матичном Факултету наставу из наведених предмета примењене хемије изводио је и на Природно-математичком факултету у Крагујевцу, Природно-математичком факултету у Новом Саду, Филозофском факултету у Приштини, Физичком и Географском факултету у Београду.

На вишемесечним специјалистичким боравцима у БАСФ у Немачкој, где је боравио два пута, проучавао је хемију и технологију пречишћавања отпадних вода.

Научно интересовање професора Пфендта било је у областима органске геохемије и хемије

животне средине. Систематично се бавио одређивањем структуре органских супстанци фосилних горива примењујући класичне хемијске методе за одређивање структуре као и савремене инструменталне, спектроскопске и хроматографске методе. Поред тога бавио се хемијом животне средине и проучавао хемодинамику разних загађивача у водама и седиментним материјалима као и хемодинамику у процесима пречишћавања отпадних вода. Из ових области објавио је велики број научних радова и изложио бројна саопштења на научним скуповима, симпозијумима и конгресима. Међу најзначајнијим научним радовима су карактеризације хуминских киселина у неким седиментним материјалима (Jokić A., Srejić R., Pfenndt P.A. and Zakrzewska J. (1995) **“Characterization of lake sediment humic acids from the Čelije lake-system near Kruševac (Central Serbia) by <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H solution and <sup>13</sup>C CPMAS NMR”**, *Water Air and Soil Pollution* (1995) 84 (12), 159–173, као и Stojanović, K., Jovančević B., Pevneva G.S., Golovko J.A., Golovko A.K. and Pfenndt P. (2001) **„Maturity assessment of oils from the Sakhalin oil fields in Russia: phenanthrene content as a tool“**, *Organic Geochemistry* (2001) 32, 721-731). Написао је више монографских радова и поглавља у књигама који се односе на научне резултате остварене у органској геохемији и хемији животне средине: Purić, M; Pfenndt, P; Polić, P.: **Effects of Tributaries on River Water/Sediment Interactions: a Multidimensional Presentation**. In: *Geosciences and Water Resources: Enviromental Data Modeling* (C. Bardin, J.-J. Royer, Eds.), Springer-Verlag, Berlin 1997, pp. 51–55, као и Pfenndt, Petar: **Od hemije ka hemiji koja shvata životnu sredinu, ili Zašto se životna sredina zagađuje**. U: *Svet hemije* (urednici: V. Krsmanović, J. Korolija, D. Danilović, S. Zimonić i R. Jančić), Srpska akademija nauka i umetnosti, Muzej nauke i tehnike, Beograd, 1997, str. 65-72.

Пфендт је и аутор универзитетског уџбеника Хемија животне средине који је издао Завод за уџбенике.

Хемијом се није бавио само када је повремено одлазио у бокоптортске Каменаре, родно место своје супруге Лидије, где се ослобађао свих оних „хемијских“ арома које је акумулирао радом у хемијским лабораторијама.

Значајне су активности професора Пфендта као члана Стручне редакције Српске енциклопедије у којој је сарађивао од њеног оснивања (2001) и за Енциклопедију написао бројне прилоге који се односе на хемијске одреднице и личности које су се бавиле хемијом.

Један је од оснивача студентског стручног клуба „Сима Лозанић“ и предано је помагао студентима у организовању разних предавања и другим стручним активностима. Дугогодишњи је члан Српског хемијског друштва и веома интензивно је сарађивао у свим активностима Друштва, нарочито на организовању разних стручних предавања, научних скупова, симпозијума и састанака. У разним подружницана и секцијама Друштва одржао је бројна популарна предавања, нарочито из области заштите животне средине. Посебно су запажена његова предавања на Коларчевом универзитету и у Истраживачкој станици у Петници која су се односила на популаризацију хемијске науке и њених примена. Као успешан професор Петар Пфендт је био активан члан Европске асоцијације органских геохемијчара као и Српског друштва за заштиту вода. Где год је радио потпуно се посвећивао тој институцији и зато је носилац више признања, награда и захвалница разних друштава и институција.

Свеколико стваралаштво и ангажовање Петра Пфендта као универзитетског професора и професионалног хемијчара у тумачењу, разумевању и популаризацији хемијске науке и њених примена остаће у трајном сећању његових студената којима је предавао, колега са којима је сарађивао и његових познаника и пријатеља. Његов допринос унапређењу наставе хемије, посебно наставе из области животне средине толико је снажан и дубок као и његова професорска каријера. Студенти којима је предавао, сарадници са којима је сарађивао, колеге са којима се дружио, пријатељи и чланови Српског хемијског друштва памтиће га по његовој радиности, систематичности, поузданости и изнад свега по оданости хемијској науци до судњег часа.

Живорад Чековић