

ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД

год. 53

бр. 5 (ноембар)

YU ISSN04406826

UDC 54.001.93

ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД CHEMICAL REVIEW



Годиште 53

број 5
новембар

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

Volume 53
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

УРЕЂИВАЧКИ ОДБОР

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

Годишња чланарина, укључује часопис „Хемијски преглед”,
за 2012. годину износи:
- за запослене..... 1.800,00
- за пензионере, студенте, ђаке и незапослене..... 800,00
- претплата за школе и остале институције..... 3.500,00
- за чланове и институције из иностранства..... € 50

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

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

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

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

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

САДРЖАЈ

ЧЛАНЦИ

Воин ПЕТРОВИЋ
Voин PETROVIĆ
СЕСКВИТЕРПЕНИ – ОДАБРАНЕ СТРУКТУРЕ КАО НОСИОЦИ
БИОЛОШКЕ АКТИВНОСТИ
SESQUITERPENES – SELECTED STRUCTURES WITH
BIOLOGICAL ACTIVITY 114

Биљана С. МАЛУЦКОВ
Biljana S. MALUCKOV
БИОФИЛМОВИ И КОРОЗИЈА ЧЕЛИКА
BIOFILMS AND CORROSION OF STEEL 119

Романа МАСНИКОСА
Romana MASNIKOSA
ОДРЕЂИВАЊЕ СТРУКТУРЕ ГЛИКАНА: ПОЈАМ, ЗНАЧАЈ И
ПРИПРЕМА УЗОРКА ЗА АНАЛИЗУ
DETERMINATION OF GLYCAN STRUCTURE: INTRODUCTION,
IMPORTANCE AND SAMPLE PREPARATION FOR THE
ANALYSIS 123

ТРИБИНА

Бранко Ј. ДРАКУЛИЋ
СРПСКИ ЦИТАТНИ ИНДЕКС – ПИТАЊА И ОДГОВОРИ __ 130

Перо ШИПКА
ТРИ ОДГОВОРА, ДВЕ ТАБЕЛЕ И ЈЕДНА ПОНУДА: ПОВОДОМ
БЕЛЕШКЕ Б.Ј. ДРАКУЛИЋА "СРПСКИ ЦИТАТНИ ИНДЕКС –
ПИТАЊА И ОДГОВОРИ" 131

ХЕМИЈА У ШКОЛИ

Иван ГУТМАН, Јелена ЂУРЂЕВИЋ, Драгица ТРИВИЋ
Ivan GUTMAN, Jelena ĐURĐEVIĆ, Dragica TRIVIĆ
ЕФИКАСНОСТ НАСТАВЕ ХЕМИЈЕ - ИСТИНЕ И ЛАЖИ
EFFICIENCY OF TEACHING OF CHEMISTRY – TRUTH
AND LIES 135

ХЕМИЈА НА ИНТЕРНЕТУ

Александар ДЕКАНСКИ, Владимир ПАНИЋ, Драгана
ДЕКАНСКИ
<http://www.researcherid.com> 137

БЕЛЕШКЕ
ПРИКАЗ УЏБЕНИКА 138

ВЕСТИ ИЗ СХД
УСПЕШНО ПРВО УЧЕШЋЕ СРБИЈЕ НА МЕЂУНАРОДНОЈ
ХЕМИЈСКОЈ ОЛИМПИЈАДИ 139



УВОДНИК

Главни смисао издавања научних и стручних часописа јесте размена - размена информација, али и размена мишљења о појединим стручним и научним питањима. Зато нас радује што у овом броју *Хемијској ирејледа* имамо два прилога који представљају критичке коментаре постојеће праксе и реакције других на дата виђења. Први прилог представљају текстови у оквиру рубрике *Тридина*: чланак под насловом СРПСКИ ЦИТАТНИ ИНДЕКС – ПИТАЊА И ОДГОВОРИ аутора **Бранка Дракулића** (ИХТМ, Београд) и одговор колеге **Пера Шипке** (Центар за евалуацију у образовању и науци, Београд) под насловом ТРИ ОДГОВОРА, ДВЕ ТАБЕЛЕ И ЈЕДНА ПОНУДА: ПОВОДОМ БЕЛЕШКЕ Б.Ј. ДРАКУЛИЋА "СРПСКИ ЦИТАТНИ ИНДЕКС – ПИТАЊА И ОДГОВОРИ". Полемика се односи на разлике у гледањима на резултате који се публикују у природним и у друштвеним/хуманистичким наукама, као и на улогу Српског цитатног индекса.

Други критички прилог је рад аутора **Ивана Гутмана**, **Јелене Ђурђевић**, са ПМФ у Крагујевцу и **Драгице Тривић** са Хемијског факултета у Београду који су у свом тексту "Ефикасност наставе хемије - истине и лажи" направили мало истраживање о ефектима учења хемије, тј. о ученичком поседовању елементарних знања из хемије, о великом проблему повезивања научних знања из хемије и животних манифестација хемијских појава, али и о свеприсутном феномену подваљивања у школама. Све у свему овај кратки текст у рубрици *Хемија из/за школе* отвара озбиљна питања о ефикасности наше школе и проблемима тестирања знања. Веома радо ћемо објавити ваша мишљења и коментаре на вишезначне закључке до којих су дошли аутори.

* * *

У чланку "Сесквитерепни – одабране структуре као носиоци биолошке активности" **Воина Петровића** из Института за нуклеарне науке „Винча“, моћи ћете да прочитате интересантну причу о сесквитерепенима, који су велика и разнолика група једињења. Иако је процес биосинтезе сесквитерепена једноличан међу врстама живих бића све до формирања изопентенил-пирофосфата као основне градивне јединице, након тог корака број могућих исхода је изузетно велики. У том великом броју могућих једињења од највећег значаја за човека су она која носе одређену биолошку активност. Намера аутора није да да свеобухватан преглед, већ да илуструје разноликост ове групе секундарних метаболита. Овде су издвојене оне групе сесквитерепена које су од највећег значаја или најнеобичније активности. Представнике у овом раду имају сесквитерепени из група фарнезана, бисаболана, гермакрана, гвајана, еуде-

смана, валерана, трихотецена, пикротоксана, пингвисана, неопингвисана и азулена. Имајући у виду широки спектар биолошке активности коју ови молекули показују и тумачећи ту активност са становишта теорије еволуције, долази се до закључка да пуно тога око сесквитерепена није откривено, било зато што још није настало или зато што врсте које то производе више не постоје – што добро илуструје динамику, живост и актуелност наше струке.

* * *

Један од практичних изазова за хемију је спречавање корозије. Корозија челика је велики проблем у индустрији и стално се проналазе разноврсна решења за њено смањење или инхибицију коришћењем хемијских средстава. Међутим, у неким случајевим до корозије може доћи упркос примене заштитних мера против корозије због присуства микроорганизама који условљавају корозију до које не би дошло у абиотичким условима. О томе нам пише Биљана С. Малуцков, с Техничког факултета у Бору, БУ у чланку под насловом "Биофилмови и корозија челика".

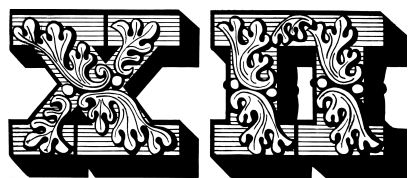
* * *

Уобичајено је да се (олиго)сахарид ковалентно везан за протеин назива гликаном. Гликани су састављени од мањег или већег броја моносахаридних остатака, који нису везани једни за друге само у низу, већ могу бити и разгранати. Типичан биолошки систем садржи врло сложену смешу гликана, која неретко захтева пречишћавање и раздвајање гликана да би квантитација појединачних структура била могућа. **Романа Масникова**, из Института за примену нуклеарне енергије, БУ, у свом раду "Одређивање структуре гликана: појам, значај и припрема узорка за анализу" пише нам о тиме како се поступа у случајевима када постоји потреба да се утврди структура гликана, применом било брзих и јефтинијих метода анализе гликана, као што је техника лектинске матрице, било детаљном анализом гликана који најчешће подразумева течну хроматографију велике моћи раздвајања праћену масеном спектрометријом.

* * *

И на крају, мада није најмање важно, је и чињеница да су колеге **Александар ДЕКАНСКИ**, **Владимир ПАНИЋ**, из ИХТМ – Центра за електрохемију, Београд и **Драгана ДЕКАНСКИ**, Галеника А.Д. - Институт, Земун написали „опроштајни“ чланак *Хемије на Инјернеји*. Хвала им још једном. Опраштамо се од Рубрике, али је јасно да и даље очекујемо повремене прилоге ова три нама драгоцене аутора.

Ратко М. Јанков



ЧЛАНЦИ



Воин ПЕТРОВИЋ, Институт за нуклеарне науке „Винча“, opagrus@yahoo.com

СЕСКВИТЕРПЕНИ – ОДАБРАНЕ СТРУКТУРЕ КАО НОСИОЦИ БИОЛОШКЕ АКТИВНОСТИ

Сесквитерпени су велика и разнолика група једињења. Иако је процес биосинтезе сесквитерпена једноличан међу врстама живих бића све до формирања изопренил пирофосфата као основне традиционе јединице, након тог корака број могућих исхода је изузетно велики. У том великом броју могућих једињења, од највеће значаја за човека су она која носе неку биолошку активност. Овде су издвојене оне групе сесквитерпена који су од највеће значаја или најнеодичније активности. Намера није да прећед буде свеобухватан, већ да илустрира је разноликост ове групе секундарних метаболита. Представнике у овом раду имају сесквитерпени из групе фарнезана, дисаболана, гермакрана, њавана, еудемана, валерана, трихотецена, микропоксана, инјивисана, неоинјивисана и азулена. Имајући у виду широк спектар биолошке активности коју ови молекули показују и тумачећи њу активност са савременим теорије еволуције, долази се до закључка да јуно тога везано за сесквитерпене није откривено, било зашто и то још није настало или зашто и то врсте које то производе више не постоје.

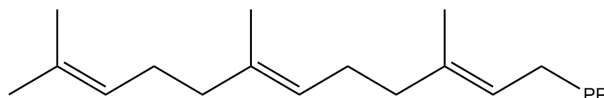
УВОД

Терпени су органски молекули и метаболити велике већине организама на планети. Настају у процесу олигомеризације изопренских јединица пореклом из изопренил пирофосфата, који се ствара врло рано у метаболизму стероида. У зависности од броја повезаних изопренских јединица разликујемо више група терпена. Сесквитерпени су они терпени у којима су повезане три изопренске јединице, те стога увек имају 15 угљеникових атома, осим ако се по синтези не модификују тако да им се укупан број угљеника мало измени, обично повећа формирањем етара и естара. Широко су распрострањени у живом свету, највише у биљкама и простијим животињама, нпр. као хормони инсеката. Већина сесквитерпена настаје као секундарни метаболити, а еволутивно су наши примену у одбрани биљака од инфекције или предатора. Стога није редак случај да терпени носе значајну биолошку активност. Осим тога, последњих година, са развојем молекуларне таксономије, неки сесквитерпени постали су значајни за детерминацију биљака. Зато су напори да се изуче

сесквитерпени у биосфери веома велики. Циљ овог рада је да предочи неке особине и примере сесквитерпена који су од значаја како за фармацију, тако и за ботанику.

БИОСИНТЕЗА

Биосинтеза терпена почиње из изопренил пирофосфата који настаје од три јединице ацетилкоензима А (AcCoA), са којег се узимају три ацетилне групе и помоћу комплекса ензима 2-хидрокси 2-метил глутарилкоензим А синтазе преводе у 2-хидрокси 2-метил глутарилкоензим А (HMGCoA). HMGCoA се затим помоћу HMGCoA редуктазе преводи у мевалонат који потом бива фосфорилисан три пута помоћу три молекула АТФ, а затим помоћу пирофосфомевалонат декарбоксилазе преведен у изопренил пирофосфат, уз ослобађање угљен диоксида. Овако добијен изопренил пирофосфат може да се олигомеризује, повезивањем C1 атома једног изопренског остатка са C4 атомом другог. Изузетак су неки случајеви грађења виших терпена где се две монотерпенске или сесквитерпенске јединице могу спајати 4-4 везивањем. У случају сесквитерпена ово је ретко, тако да се добијају три изопренска остатка везана један за други (фарнезил пирофосфат) као што је приказано на слици 1.



Слика 1. – Фарнезил пирофосфат. Први корак у синтези сесквитерпена.

Одавде даље почиње специјација молекула сесквитерпена. Највећи број сесквитерпена су циклични сесквитерпени, који настају затварањем једног или више прстенова. Тако разликујемо моно, би, три и полицикличне сесквитерпене. Ипак, вероватно најзначајнија група сесквитерпена, према биолошкој активности, је група сесквитерпенских лактона, које карактерише присуство лактонског прстена. Сесквитерпенски лактони су већином јако биолошки активни и широко су распрострањени у природи. На слици 2 приказан је пут биосинтезе гермакранолида, који је главни прекур-

сор у настајању неколико типова сесквитерпенских лактона.

Уочава се да већ у првом кораку долази до циклизације фарнезил пирофосфата, а затим и оксидације и формирања ендоестра (лактона). Након овог корака, може наступити премештање С атома, као и формирање нових прстенова, што само утиче на разноликост молекула који се могу наћи у природи. Због ове разноликости, сесквитерпени се углавном сортирају према типу основног алканског низа, па тако разликујемо на пример сесквитерпене гермакранског, елеманског, валеранског типа, итд.

СЕСКВИТЕРПЕНИ КАО ЧИНИОЦИ ЕТАРСКИХ УЉА

Због своје липофилне природе, сесквитерпени се углавном депонују у вакуоли или уљаним капљицама у ћелији биљке. Такође, налазе се и у жлезданим ткивима биљке, па учествују и у формирању мириса цвета и плода. Неки сесквитерпени су обојени, па могу служити и као пигменти. Како су липофилни и испарљиви, могуће их је екстраховати као компоненте етарског уља. Обично су у питању угљоводоничне или алкохолне структуре, кетони, алдехиди, ређе естри или етри основних сесквитерпена. Иако квантитативно моно-терпени чине главну компоненту етарског уља, за биолошку активност су сесквитерпени далеко значајнији. Сесквитерпенски лактони су слабије испарљиви и ређе се налазе у етарским уљима.

Сматра се да је еволутивни значај сесквитерпена у етарском уљу у томе да обезбеде физиолошку заштиту од паразита и предатора док је плод незрео, као и да привуку животиње које би разносиле семе када плод сазри.

ОДАБРАНЕ СТРУКТУРЕ

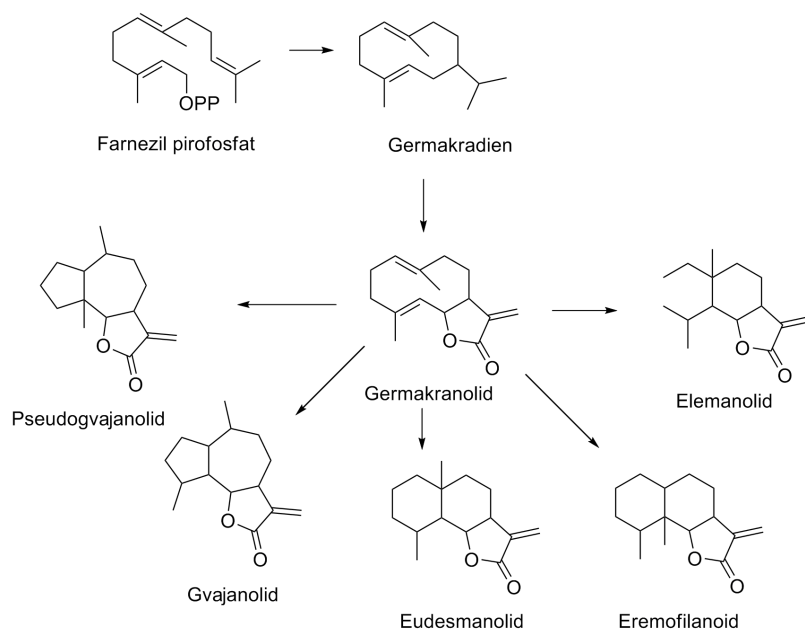
У наредном делу рада представљене су структуре које су значајне као носиоци биолошке активности, а по структури и начину настајања спадају у сесквитерпене.

Фарнезани

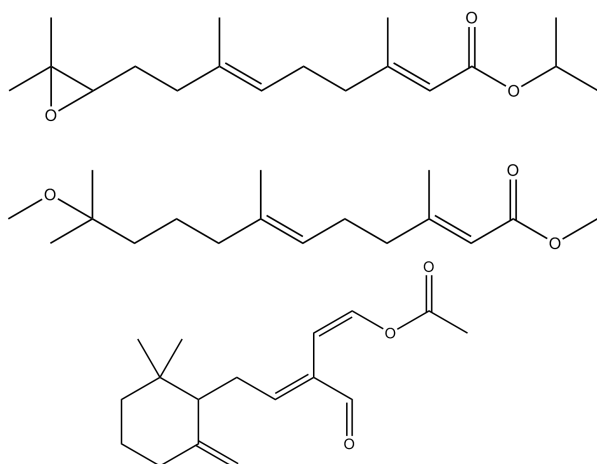
Фарнезански тип сесквитерпена као најпростији је уједно и најшире распрострањен. Од значаја је функција његових деривата као хормона код инсеката и као мирисне компоненте у етарским уљима. Јуvenilни хормони инсеката су обично метил или изопропил фарнезоати, или омега-епокси и омега-метокси фарнезоати. Од угљоводоничних деривата, издваја се фарнезен, чији се алфа изомери могу наћи у природи као заштитни омотач плодова или сигнал за опасност код термита, док бета изомер код пчела служи као сигнал за опасност, улази у састав етарских уља, а синтетичу га и биљке кромпира као репелант за инсекте. Неке тропске биљке користе овакве молекуле за међусобну комуникацију када су угрожене. Терминални регион фарнезилне групе подложен је оксидацији и циклизацији, па тако настају деривати као што су циклофарнезани или фураноидни фарнезани. Један интересантан представник ове подгрупе сесквитерпена је новооткривени иререверзибилни инхибитор ацетилхолин естеразе, онхидал, изолован из моринских мекушаца рода *Onchidella*. Моноциклични фарнезани су ароматичне компоненте ириса (*Iris spp.*).

Бисаболани

Бисаболани представљају велику и разноврсну групу сесквитерпена из које се издваја неколико примера бактерицидних и анти туморских једињења. Оно што је значајно за ову групу је њихова способност да формирају ароматично језгро, које може бити хидроксиловано (фенол), па из њега произилазе многе предид-

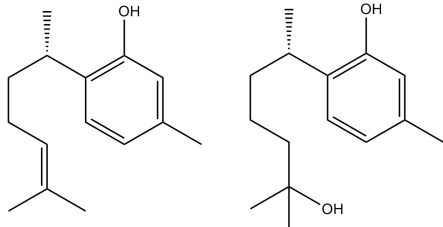


Слика 2. – Пут биосинтезе сесквитерпенских лактона



Структуре 1. – Јувенилни хормони инсеката (горе) и онхидал (доле), представници фарнезанског типа сесквитерпена.

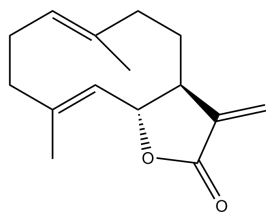
спозиције за биолошку активност. Два проучена примера антитуморских супстанци из ове групе су куркуфенол и куркудиол, који су осим показане антибактеријске активности показали и способност да уништавају ћелије тумора, као и да служе као репеланти предатора, пре свега риба које су нарочито осетљиве на феноле. У природи се налазе у неколико врста морских сунђера рода *Didiscus* и могу служити као таксономски маркери у њиховој детерминацији. Бисболани су ароматичне компоненте ђумбира (*Zingiber officinale*).



Структуре 2. – Куркуфенол (лево) и куркудиол (десно), представници бисаболанског типа сесквитерпена.

Гермакрани

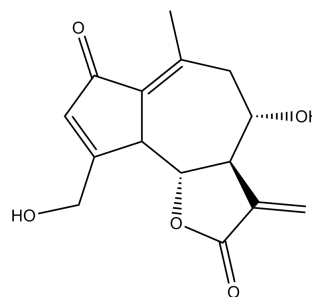
Гермакрани се у природи јављају углавном као прекурсори у даљој синтези, али ипак постоје они који су носиоци биолошке активности, па тако на пример костунолид и дехидрокостунолид, сесквитерпенски лактони који могу инхибирати цитотоксичну функцију Т лимфоцита.



Структура 3. – Гермакранолид, кључни интермедијер у даљој синтези сесквитерпенских лактона.

Гвајани

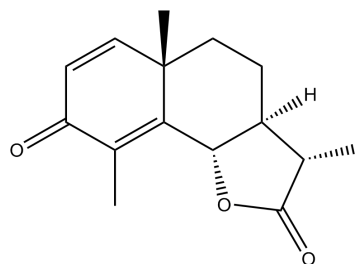
Када се говори о гвајанима најзначајније је поменути гвајанолиде, који су сесквитерпенски лактони. Пример једињења са јаким физиолошким дејством је лактуцин, изолован из дивље салате (*Lactuca virosa*). Он делује на централни нервни систем човека слично алкалоидима опијума и доводи до наркозе и аналгезије. Осим овог примера, постоје описани антитуморски ефекти појединих гвајанолида, попут партенина. Антитуморско дејство је, међутим, спорно, јер ови лактони имају јак цитотоксичан ефекат, тако да је њихова специфичност и могућност терапеутске употребе мала. Можда најбољи пример да је то тако су дафнетоксин и мезерин, изоловани из „медвеђе шапе“ (*Daphne mezereum*) која је позната по томе што се управо захваљујући високом садржају ових супстанци понаша као можда најјачи природни везикант (пликавац), изазивајући тешка оштећења коже, опекотине, ране и површинске некротичке промене.



Структура 4. – Лактуцин, наркотични сесквитерпенски лактон.

Еудесмани

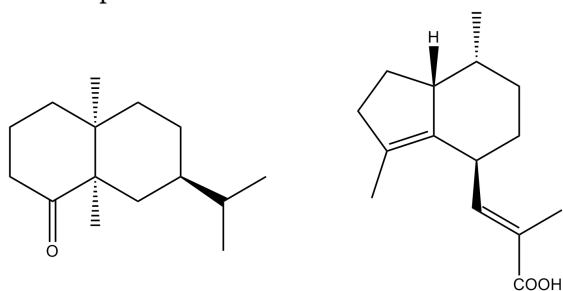
Еудесманолидни тип сесквитерпена има једног веома значајног представника, а то је сантонин. Сантонин се дуго користио као веома ефикасно средство против паразитских црва (антихелминитик), јер је био широко доступан. Његов природни извор је цитвар (*Artemisia cina*), биљка из породице *Asteraceae*, која је нарочито богата сесквитерпенским лактонима свих типова. Сантонин је значајан по томе што преко још увек непроученог механизма код човека изазива ксантопсију, стање у којем пацијент све око себе врти жуто обојено или у жути тоновима. Стога се сантонин увек давао са неким лаксативним средством, како би се спречила његова апсорпција из дигестивног тракта. Данас се сантонин више не користи, јер постоје ефикаснији терапеутици.



Структура 5. – Сантонин, антихелминитик, прекомерна употреба изазива ксантопсију.

Валерани

Валерани су откривени у биљци одољену (*Valeriana officinalis*), која се вековима користи као средство за умирење, олакшавање грчева и хипнотик. Раније се сматрало да су монотерпени заслужни за ове ефекте, али данас се као носиоци активности препознају сесквитерпени валеранског типа, као и валеренска киселина, такође сесквитерпенске структуре, која инхибира деловање GABA трансминазе код човека, чиме спречава њену разградњу и појачава седативни ефекат. Што се самих валерана тиче, њихов механизам дејства није детаљно проучен, али се сматра да некако интерагују са бензодиазепинским рецепторима, појачавајући тиме ефекат GABA. Најјачу активност показује валеранон, кетон валеранског типа.



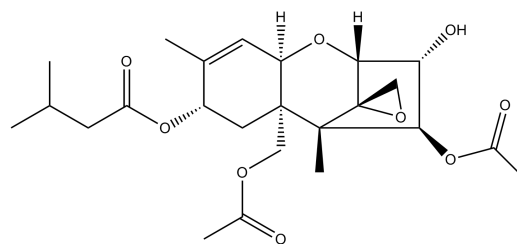
Структура 6. – Валеранон (лево) и валеренска киселина (десно), седативни сесквитерпени.

Трихотецени

Можда најдраматичнији пример биолошке активности сесквитерпена су трихотецени, метаболити и микотоксини гљива рода *Fusarium*. Ово су једини микотоксини икада коришћени као биохемијско оружје. Високе су токсичности, делују тако што инактивирају рибозоме сисара и тиме изазивају одумирање ткива. Најосетљивија су управо брзоделећа ткива, попут јетре, бубрега и крвних судова. Ова једињења коришћена су у рату у Вијетнаму од стране Северновијетнамских снага и одговорна су за смрт најмање 2000 Америчких војника. Такође, постоје основане претпоставке да су коришћена и у рату у Персијском заливу. Њихова доступност је велика, што их чини атрактивним оружјем, јер се гљива која их производи лако гаји на органском отпаду. Најпотентније дејство има трихотецен Т-2, који се често наводи као представник ове групе сесквитерпена. Средња смртна доза за миша, интраперитонеално је око 1,2 mg/kg. И у мирнодопским условима, ова једињења изазивају тешкоће људима, јер се гљиве јављају као паразити на пољопривредним производима, па је неопходно стално контролисати њихово присуство. Са хемијске тачке гледишта, ово су стабилна једињења чија реактивност са живим ткивима потиче од присутне епоксидне групе.

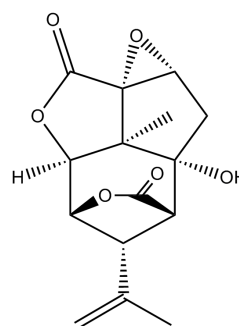
Пикротоксани

Представник пикротоксана је сесквитерпен неопичне структуре, пикротоксинин, изолован из индијске биљке *Anamirta cocculus*. Као што име сутерише, отрован је и горак, а понаша се као некомпетитивни



Структура 7. – Трихотецен Т-2, изузетно токсичан микотоксин

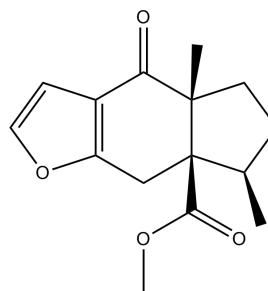
блокатор GABA_A рецептора. Оно што је интересно узети с њим је да има две лактонске функције, што се види из структуре. Локално становништво га је користило у лову, јер су токсичност, дејство и доступност слични стрихнину.



Структура 8. – Пикротоксинин, биљни отров налик стрихнину.

Пингвисани и неопингвисани

Пингвисани и неопингвисани су сесквитерпени нижих биљака, пре свега маховина, где се налазе често у пратњи африканана и анромадендрана. Маховине су изразито богате овим једињењима, али су слабо проучене, па се сматра да је само део њиховог молекулског диверзитета познат. Главни проблем у проучавању маховина је детерминација. Сесквитерпени су се показу-



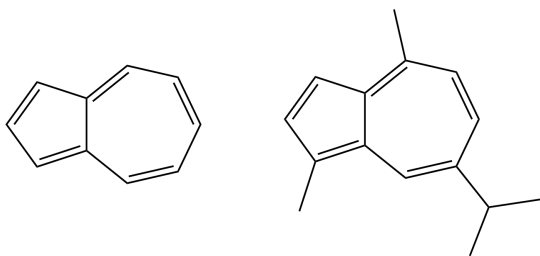
Структура 9. – Пример пингвисана, сесквитерпена из маховина са имуносупресорским дејством.

ли као веома корисни алати у детерминацији маховина јер се њихови профили могу разликовати не само између врста већ и унутар подврста маховина, што је од значаја за таксономију. Биолошко дејство ових сесквитерпена је углавном бактерицидно и фунгицидно, што је и разумљиво, ако се узме у обзир да у еколошкој ниши коју окупирају маховине компетирају са управи тим врстама. Пингвисани су показали и дејство на чо-

века, тачније на макрофаге човека, јер спречавају њихову активацију и дегранулацију гранулоцита. Ово може бити од значаја у формулисању нових имуносупресорских терапеутика.

Азулени

Сесквитерпени азуленског типа, који се срећу у биљкама попут камилице (*Matricaria chamomilla*) су ароматични органски молекули који у својој основи имају азулен, изомер нафтена. Изузетно је цењено етарско уље камилице које садржи гвајазулен, плаво обојени угљоводоник, компоненту етарског уља камилице. Он се користи у прехранбеној и козметичкој индустрији, а из природног извора добија се дестилацијом воденом паром. Азулени имају антибактеријско дејство, зато што због своје планарне структуре могу да наруше мембрану и ДНК прокариота.



Структуре 10. – Азулен (лево) и гвајазулен (десно). Гвајазулен је обојена компонента цењених етарских уља, попут уља камилице.

УМЕСТО ЗАКЉУЧКА

Жеља аутора није да закључи да су овиме покривени многобројни примери интересантних својстава сесквитерпена, већ управо супротно – да нагласи да је то немогуће и да овде приказани примери представљају само „врх леденог брега“ свих оних особина које поседују сесквитерпени које данас познајемо, а који само указују на потенцијално шаренило свих оних које не познајемо или које природа још није створила, јер је еволуција процес који се непрестано одвија. Велики диверзитет структура и функција сесквитерпена потиче од броја могућих комбинација са скелетом од 15 С атома. Као и сви секундарни метаболити, и сесквитерпени су продукт финих али случајних еволутивних процеса који су трајали милионима година, те је овај диверзитет који данас видимо само део оног који је вероватно постојао током миленијума, а који је опстао захваљујући случајно стеченом квалитету. Ту се пре свега мисли на дефанзивне молекуле, али и на оне који су омогућили расејавање семена, комуникацију са другим јединкама, па чак и на оне молекуле који су допринели томе да човек данас култивише управо оне врсте које те молекуле производе. Чињеница да се са свега 15 С атома и без иједног Н атома могу произвести супстанце које имају тако широк спектар дејства на људски организам наводи на помисао да је будућност дизајна но-

вих терапеутика можда пре у редицајну старих или природно доступних и истовремено ставља акценат управо на тродимензионалне структурне мотиве једињења, пре него на његове функционалне групе или фармакофоре. Као и у многим другим случајевима и овде је природа показала своју способност да са малим бројем слова направи велики број речи.

Resumé

SESQUITERPENES – SELECTED STRUCTURES WITH BIOLOGICAL ACTIVITY

Voin PETROVIĆ, “Vinča” Institute for Nuclear Sciences

*Sesquiterpenes are a broad group of compounds that consists of three connected isopropyl units, originally from the isopropyl pyrophosphate pathway, present in living cells. Isopropyl pyrophosphate pathway is present in all living creatures, but sesquiterpenes are best known from plant sources, although they have been discovered in other regna, too. These compounds are considered secondary metabolites and usually have a role in communication, defense or attraction of other living creatures. There exists a large number of possible structures, yet most of them seem to fall into several large groups. Their biological activity is of greatest interest to man and presented here are some of the most illustrative examples of such activity. Ten groups are shown, together with their most representative members, and their biological activity is discussed in short. These are: Farnesenes, represented by several insect hormones and an acetylcholine esterase inhibitor onchidal, from a marine source; Bisabolanes, such as some aromatic components of Ginger (*Zingiber officinale*); Germacrenes that are important intermediates in the biosynthesis of other sesquiterpene lactons; Guaianes, represented by one cytotoxic and two narcotic compounds of plant origin; Eudesmanes, the most notable being the santonine, an antihelminthic with a history of medicinal use; Valeranes, a group of sedative sesquiterpens; Trichotecenes, a group of mycotoxins, best known for their use as a cytotoxic chemical weapon; Picrotoxans, potent plant poisons; Pinguisanes immunosuppressants from several moss species and Azulenes, known as antibiotic, aromatic and pigment components of several essential oils. In conclusion, these compounds that exhibit a wide range of biological activity are viewed from the standpoint of evolution, and a question remains – how much remains to be discovered about sesquiterpenes? What is yet to come in the evolution of these molecules, and what has (and why) already ceased to exist?*

ЛИТЕРАТУРА

1. Natural Products Review, brojevi od 1984. do 1997. godine, članci koji se odnose na temu rada.
2. Tasdemir D., Bugni T.S., Mangalindan G.C., Conception G.P., Harper M.K., Ireland C.M. Bisabolane Type Sesquiterpens from a Marine *Didiscus* Sponge. *Turk. J. Chem.* 2003. (27) pp 273-279.
3. Farooqui T.A. Further Studies on the Sesquiterpens of *Pluchea arguta*. PhD thesis, University of Karachi, 1988.



Биљана С. МАЛУЦКОВ, Универзитет у Београду, Технички факултет у Бору, Војске Југославије 12, 19210 Бор, (E-mail: bmaluckov@tf.bor.ac.rs)

БИОФИЛМОВИ И КОРОЗИЈА ЧЕЛИКА

Корозија челика је велики проблем у индустрији и слично се налазе разноврсна решења за њено смањење или инхибицију хемијским средствима. Међутим у неким случајевим до корозије може доћи упркос примени заштитних мера против корозије, услед присуства микроорганизама који условљавају корозију до које не дошло у абиотичким условима.

УВОД

Микроорганизми имају тенденцију да се причврсте за чврсте површине, колонизују их, умножавају се, и формирају биофилмове [1]. Биофилм формира заштитни слој, смањујући изложеност чврсте површине екстерном окружењу. Међутим, биофилм такође може довести до локализоване корозије и пропадања супстрата материјала, као што су метали, полимери и бетон [2,3]. Оштећење метала, због микробиолошке активности названо је биокорозија или микробиолошки изазвана корозија (МИК) [4]. Микробиолошки изазвана корозија материјала је уобичајена у воденим срединама. Процењује се да око 20% корозије је због МИК-е [1]. Биолошки филмови постоје на скоро свим површинама материјала [5]. У појединим индустријама, бактеријске ћелије везане за металне површине могу да доведу до обраштаја, односно непожељне колонизације површине микроорганизама [6] и биокорозије, што доводи до оштећења металних површина чије поправке или замене коштају милионе долара. Бактеријски биофилмови су нађени на многим врстама чврстих површина у прехранбеној индустрији (прехранбени производи, уређаји за производњу пића, опрема за паковање), биомедицини (катетери, игле, хируршки алат) као и у транспорту (цеви, трупови бродова, цевоводи). Формирајући биофилм бактерије су одговорне за ограничавање безбедности многих производа и промену комерцијалног квалитета хране [7]. У многим индустријама формирање биофилмова може да изазове проблеме унутар цевовода, система за хлађење, изменјивача топлоте и филтера. Резултујући губици у ефикасности због повећаног отпора трења у цеви или смањења могућности размене топлоте могу да доведу до смањења степена производње и повећања трошкова. Други проблеми повезани са биофилмовима у оквиру система дистрибуције воде укључују промену квалитета воде и корозију цеви дистрибутивног система [5].

Присуство микроорганизама може да доведе до оштећења система складишта нуклеарног отпада. Микроорганизми су показали да могу да преживе и напредују на високом нивоу радијације и у чистој води, они могу да толеришу и високе и ниске осмоларности и екстремне рН и температуре [8]. Биолошки процеси посредовани микроорганизама могу довести до мета-

луршког пропадања, акумулације радионуклеида, производње експлозивних гасова, обраштаја и зачепљења отвора. Радиорезистентне бактерије присутне у складишту нуклеарног отпада, имају могућност да се причврсте на површину посуда и развију биофилм, што повећава потенцијал и могућност за развој микробиолошки изазване корозије [9].

ФОРМИРАЊЕ БИОФИЛМА

Биофилмови настају када се микроорганизми присутни у систему колонизују на површину материјала [5,6]. У воденом раствору, бактерије и микроорганизми прво бивају привучени површином материјала, расту, умножавају се и производе ектополимерне супстанце (ЕПС), формирајући кохезивну структуру познату као биофилм [9]. Микробиолошки биофилмови су сложени микробиолошки екосистеми. Развој биофилма укључује четири фазе [5,6]:

- (1) транспорт органских молекула и биолошких ћелија на површину,
- (2) адсорпцију органских молекула за површину,
- (3) адсорпцију ћелија условљене површином, и
- (4) раст адсорбованих ћелија са придруженом синтезом ектополимерних супстанци (ЕПС).

Бактеријско везивање за металну површину и формирање биофилма зависи од површинских карактеристика супстрата, укључујући слободну енергију металне површине, неравнине и хидрофобност, као и металуршке карактеристике [2]. Храпавост подлоге може имати значајну улогу у турбулентним условима у почетним фазама формирања биофилма где зарези и жљебови могу да обезбеде заштиту од смицања. Као узроци селективне бактеријске колонизације површине нерђајућег челика предложене су металне хетерогене површине као што су границе зрна, инклузије, и топлотно-ефектне зоне након варења [6]. Хидрофобност и површинско наелектрисање металне подлоге имају значајан утицај на ћелија-метал причвршћивање бактеријских ћелија за метал. Површинско наелектрисање у великој мери утиче на снагу причвршћивања контролишући електростатичке интеракције. Јачина бактеријског пријањања је побољшана повећањем хидрофобности површине. Електростатичке интеракције резултују јачим одбојним силама приликом интеракција ћелија-ћелија у поређењу са интеракцијама између ћелија и металне површине [10]. С друге стране, биохемијске карактеристике микробиолошке површине и ЕПС-а су од пресудног значаја за формирање биофилма и утичу на електрохемијске особине металне површине [2].

Развој биофилма је олакшан производњом екстрацелуларних полимерних супстанци [4]. ЕПС-е су уг-

лавном састављене од полисахарида (ЕПСц) и протеина (ЕПСп). Тако формиране биомасе носе различите функционалне групе. Формирање стабилне структурне мреже постиже се посредством ковалентних интеракција између суседних полимерних ланаца или преко мултивалентних катјонских мостова. ЕПС-е такође могу послужити као резерва хране и поред тога могу створити заштитни штит за ћелије од негативних утицаја из спољњег окружења. Биофилм успорава или спречава стварање токсичне средине за микроорганизме ограничењем дифузије и/или хемијске реакције. Поред тога, показано је да ЕПС-е су по природи веома лепљиве и могу се повезати са суседним ћелијама и на тај начин додатно повећати агрегацију микроорганизама током формирања кластера [2]. Екстрацелуларне супстанце могу бити повезане са површином бактеријске ћелије на различите начине. Неке бактерије стварају капсуларне егзополимере који су чврсто везани за површину ћелије, док други луче ЕПС-е у облику "слузи". У појединим случајевима, највећи део ЕПС-и може бити отпуштен у околну течност. Показано је да је хемијски састав њихових полисахарида сличан било да су настали капсуларно или као слуз [11].

САСТАВ БИОФИЛМОВА

Микроорганизми умешани у биокорозију метала као што су гвожђе, бакар, алуминијум и њихове легуре су физиолошки разноврсни. Њихова способност да утичу на корозију многих метала обично сматраним отпорним на корозију у различитим окружењима, чини микроорганизме реалном претњом по стабилност тих метала. Главне врсте бактерија повезаних са металима у земљи и воденим стаништима су сулфат-редукујуће бактерије (СРБ), сумпор-оксидирајуће бактерије, гвожђе оксидирајуће/редукујуће бактерије и манган-оксидирајуће бактерије [12]. Ови организми обично коегзистирају и природно се јављају у биофилмовима формирајући комплексне заједнице на кородирајућој металној површини [4].

БИОФИЛМОВИ И КОРОЗИОНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ

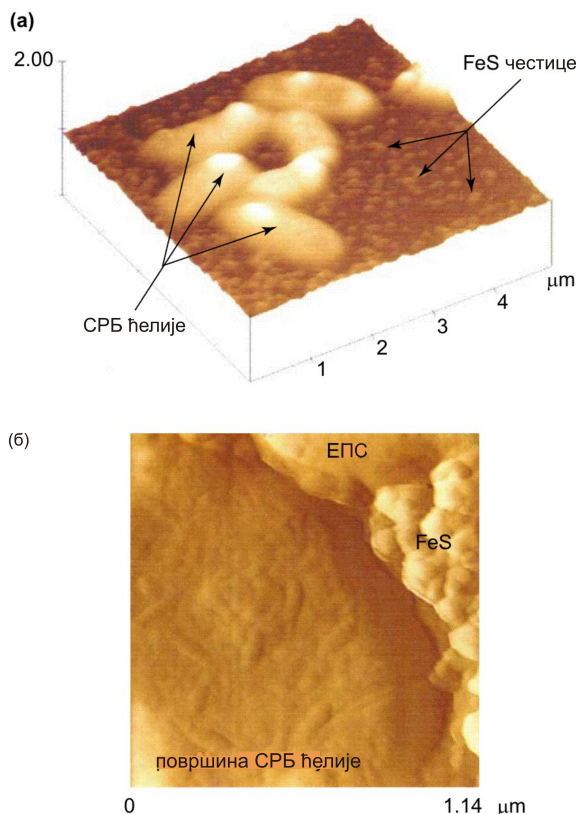
Физичкохемијске интеракције између металних материјала и њеног окружења доводе до корозије [4]. Корозија је електрохемијски процес који се састоји од анодне реакције који укључује јонизацију (оксидација, корозија) метала, и катодне реакције засноване на редукцији хемијских врста [12]. Односно, електрохемијска корозија је хемијска реакција која укључује пренос електрона са нула валентног метала на спољни електрон акцептор изазивајући ослобађање јона метала у околни медијум и пропадање метала. Овај процес се наставља кроз низ оксидационих (анодне) и редукционих (катодне) реакција хемијских врста у директном контакту или у непосредној близини металне површине. У аерисаним растворима, катодна реакција укључује редукцију кисеоника, док у неаерисаним растворима је то еволуција водоника. Степен анодне реакције (метал-

но растварање) опада постепено са временом, јер се оксидациони производи (корозиони производи) причвршћују на површину метала формирајући заштитни слој који обезбеђује дифузиону баријеру за реактанте. Стабилност ових слојева зависи од њихове хемијске структуре и морфологије и одређује укупну осетљивост метала на корозију [4].

Микроорганизми, и/или производи њихове метаболичке активности, на пример, ензими, егзополимери, органске и неорганске киселине, као и испарљива једињења као што су амонијак или водоник сулфид, могу да утичу на катодне и/или анодне реакције на металној површини, чиме се мења електрохемијски процес на површини биофилм/метал [12].

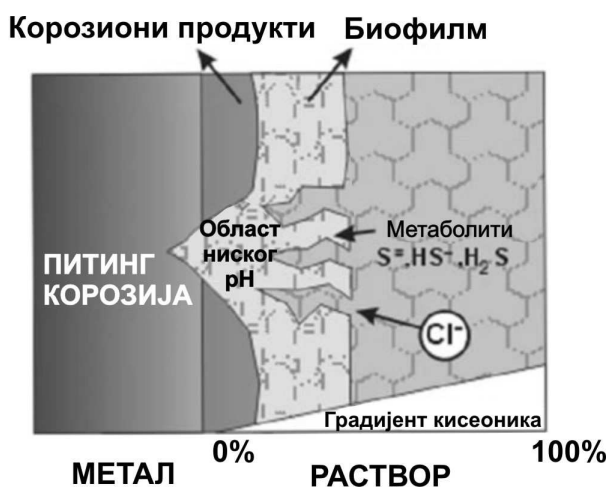
Микробиолошка активност у оквиру биофилмова формираних на површини металних материјала може такође значајно изменити хемијски састав неких заштитних слојева, што доводи до убрзавања или инхибиције корозије [4].

Биокорозија је резултат интеракције, које су често синергистичке, између металне површине, абиотских корозионих производа, и бактеријских ћелија и њихових метаболита (слика 1.) [4].



Слика 1. Микроскопија атомских сила биофилма старог 14 дана формираног од стране морских сулфат-редукујућих бактерија СРБ *Desulfovibrio alaskensis* на површини AISI 316 нарђајућег челика. (а) Гвожђе сулфид (FeS) честице се виде распоређене на површини челика и б) веома су тесно повезане са бактеријама и екстрацелуларним полимерним супстанцама (ЕПС) које излучују ћелије [4].

Корозија и формирани корозиони производи су оријентисани од површине ка раствору, као последица постепеног нагомилавања неорганичких пасивних слојева на површини метала. Повећање дебљине биофилма настаје услед колонизационог процеса микроорганизама адсорбованих на површини и стварања екстрацелуларних полимерних супстанци, као што је приказано на слици 2. [13]. Механизми којима биофилмови доприносе корозији су под утицајем доступности кисеоника у окружењу. Под аеробним условима, локализоване насlage биофилма могу да изазову формирање анодних и катодних области на површини метала. Ове области постају серија различитих хемијских ћелија, изазивајући пренос електрона са губитком катјона.



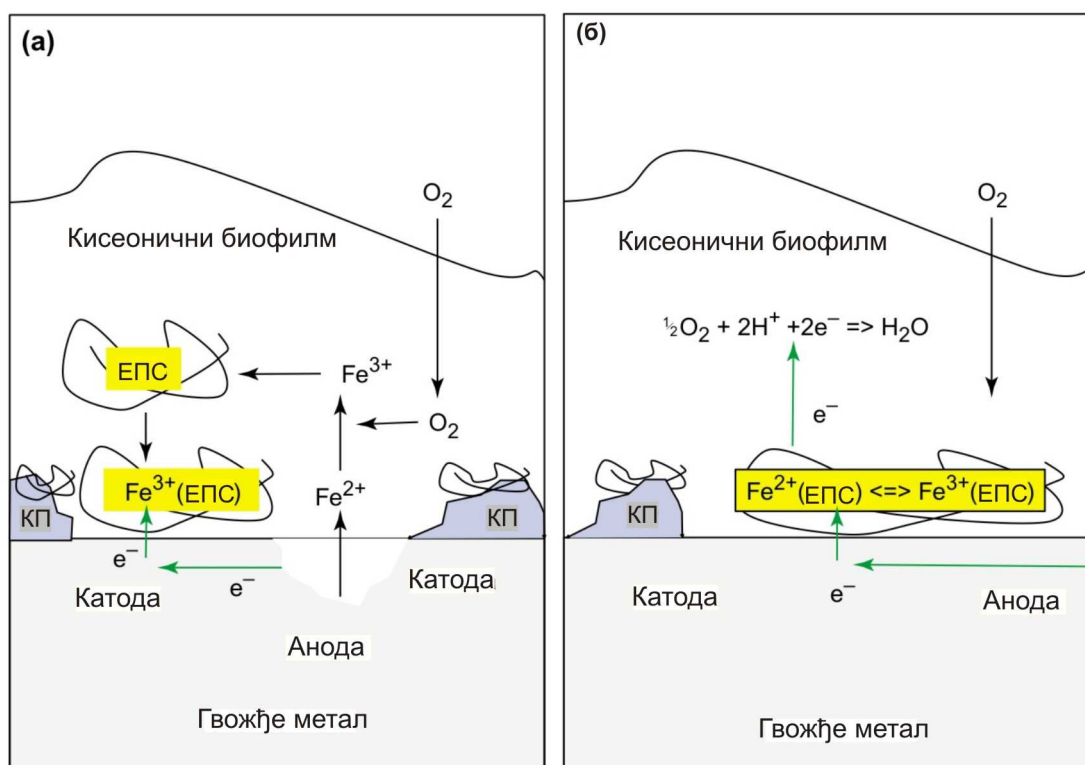
Слика 2. Биоелектрохемијска интерпретација биокорозионих процеса на угљеничном челику у анаеробним условима [14].

Под анаеробним условима сулфат редукујуће бактерије су главни узрок корозије у окружењу без или са мало кисеоника [5].

Највише потврђених случајева биолошке корозије карактеришу локализоване корозије. Међу више микробиолошких ефеката који утичу на корозију, један од главних се односи на измену површине метал/раствор, захваљујући акумулацији биофилма. С друге стране, корозиони производи, формирани током растварања метала, могу да имају значајне ефекте на корозионо понашање метала. На пример, оксидни филмови формирани спонтано преко површине нерђајућег челика могу обезбедити добру заштиту од даљег напада. У којој мери су ови пасивни филмови у стању да се чврсто држе, опиру деловању тока или поново настану, када су одвојени, одређује отпорност легуре на корозију. На пример, почетни корак у корозионој пукотини (утрошак кисеоника у раствору) постаје доминантан механизам у присуству бактерија и може да убрза покретање локализованог напада [13]. Бактеријско коришћење кисеоника углавном зависи од густине микробиолошких ћелија у биофилму, као и врсте бактерије. У одређеним околностима утрошак кисеоника у пукотини корозије може бити бржи од електрохемијског механизма, и када је нерђајућа челична површина пасивизира-

на, биолошки механизам постаје доминантан. Микробиолошке насlage или колоније представљају физичке хетерогености које доводе до формирања локалних анода и катода. Осим тога, не-униформне или "неуједначене" колонизације различитим врстама микроорганизама олакшавају формирање ћелија различите аерације, где су покривене области осиромашене кисеоником и постају анодне, док неколонизоване области изложене кисеонику постају катодне [13]. Микроорганизама најближи течности која окружује биофилм имају већи приступ хранљивим материјама и кисеонику у поређењу са онима у центру биофилма или близу супстрата. Као резултат, бактерије у спољним слојевима заједнице расту брже од оних унутра [15]. Током корозионог процеса корозиони производи се акумулирају и површина биофилм/метални супстрат постаје више хетерогена. С друге стране, биофилм се акумулира и формира баријеру за одређене хемијске врсте. Потрошњом растворљивог супстрата из водене фазе ствара се концентрациони градијент кроз систем, процесима дифузионог преноса. Ако је потрошња бржа него транспорт кроз раствор, појавиће се концентрациони градијент и систем ће бити ограничен степеном дифузије. Микробиолошки метаболизам троши органски угљеник и растворени кисеоник, који дифундују кроз биофилм. На тај начин, ограничена дифузија кисеоника кроз слој биофилма с једне стране и потрошња кисеоника од стране микроорганизама са друге стране, доводе до тога да дно биофилма постаје анаеробно, иако се у води може регистровати присуство раствороног кисеоника. Градијент рН вредности настао у оквиру дебљине биофилма због микробиолошке активности и корозионих реакција може изазвати таложење соли калцијума и магнезијума на металној површини, утичући на абиотичке и биотичке корозионе процесе на локализованим областима [13].

Капацитет ЕПС-и у вези са металним јонима је важан за МИК-у и зависи од бактеријских врста и од типа металног јона [16]. Метално везивање ЕПС-и подразумева интеракцију између металних јона и анјонских функционалних група (нпр. карбоксилна, фосфатна, сулфатна, глицерат, пируват и сукцинат група) који су чести на протеинским и угљено хидрантним компонентама. Афинитет анјонских лиганда за мултивалентне јоне, као што су Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{3+} , може бити веома јак и може да доведе до значајног смањења стандардног потенцијала. Пример, за Fe (III/II), редокс потенцијал значајно варира са различитим лигандима (од +1,2 V до -0,4 V). ЕПС везујући метални јони, отварају нове путеве редокс реакције у систему биофилм/метал, као што су директни пренос електрона са метала (нпр. гвожђе, Fe) или биоминерала (нпр. гвожђе(II)сулфид, FeS). У присуству одговарајућег примаоца електрона (нпр. кисеоник у аеробном систему или нитрати под анаеробним условима), долази до деполаризације катоде и убрзавања корозионог механизма. На слици 3. приказан је шематски модел корозионих реакција укључујући везивање ЕПС-и за металне јоне у кисеоничним биофилмовима, на примеру метала гвожђа. По-



Слика 3. Схематски приказ катодне деполаризационе реакције фери јона материјала. (а) Fe^{3+} , добијен као резултат оксидације анодних производа Fe^{2+} , везан за ЕПС и Fe^{3+} -ЕПС комплекс исталожен на површини метала; (б) електрони директно пренешени са нула валентног Fe на Fe^{3+} -ЕПС, редукујући до Fe^{2+} . У присуству кисеоника, као терминалног примаоца електрона, Fe^{2+} у ЕПС-у подлеже оксидацији до Fe^{3+} . Слична врста реакције може заузети место на површинама корозионих производа (КП), као што су оксиди, хидроксиди и сулфиди, који садрже Fe^{2+} [4].

сматрањем минерализације утврђено је да као резултат контаката између ЕПС-и и оксидованог гвожђа, произилази везивање фери јона $[\text{Fe}(\text{III})]$ са карбоксилним групама полимера. Оксидација фери јона $[\text{Fe}(\text{II})]$ и касније преципитација гвожђа оксидхидроксида на егзополимере биофилма ослобађа протоне, што доводи до смањења рН вредности ван ћелијске мембране [4].

Бактерије производе широк спектар ензима, као на пример хидролитичке и протеолитичке ензиме, као и лиазе, који су у стању да реагују са подлогом изван ћелијског зида. Ензими могу бити широко сврстани као екзоензими (повезани са ћелијом, али је изразито ван цитоплазматичне мембране), и екстрацелуларни ензими (полисахаридазе, протеазе, липазе, естеразе, пептидазе, гликооксидазе, фосфатазе и оксидоредуктазе). Ослобађање ензима од стране микроорганизама у њихово спољашње окружење обезбеђује основу за интеракцију између ћелија и подлоге. Да би таква интеракција била енергетски ефикасна, ензими, супстрат и производи хидролизе треба да остану у непосредној близини ћелија (најдаље до 500 nm) [17]. Хемијска својства матрикса биофилма, као што је присуство различитих типова везних места у оквиру макромолекула формираног матрикса, промовише блиску повезаност ЕПС-и ензима и егзогенних подлога, што омогућава ензимске реакције. Познато је да ензими, као што су хи-

дрогеназе анаеробне сулфат-редукујуће бактерије (СРБ), остају активни у матриксу биофилма, без обзира на одсуство живих ћелија, и могу да играју значајну улогу у биокорозији гвожђа и легура гвожђа. Поред активности хидрогеназа, у воденим кисеоничним растворима егзополимера лиофилизираних СРБ-а, могу се лако детектовати ензими, као што су каталазе, фосфатазе, липазе и естеразе. Утицај ових ензима на корозију челика није у потпуности схваћен [17]. Истраживања корозије са пречишћеним ензимима за проучавање МИК-е су слабије саопштени у литератури, вероватно због следећих главних разлога:

1. Протеини су веома осетљиви на услове животне средине, те се могу денатурирати или се њихове каталитичке активности могу драматично променити због услова корозионог теста.

2. Иако су неке бактерије које могу да изазову корозију већ добро познате, ензими који могу имати кључну улогу у МИК процесима још увек нису у потпуности идентификовани због сложености метаболичке активности микроорганизама [18].

ЗАКЉУЧАК

Микроорганизама се причвршћују за различите подлоге и својим присуством могу да изазову корозију метала под условима у којима иначе не би дошло у аби-

отичкој средини. Биофилмови који настају су комплексни и чине смешу микроорганизама, абиотичких и биотичких производа. Најзаступљенији микроорганизми у биокорозији су сулфат-редукујуће бактерије, сумпор-оксидајуће бактерије, гвожђе оксидирајуће/редукујуће бактерије, манган-оксидајуће бактерије и гљиве. Ови микроорганизми стварају заједнице на металној површини доводећи до корозије.

Abstract

BIOFILMS AND CORROSION OF STEEL

Biljana S. MALUCKOV, University in Belgrade, Technical faculty in Bor, Војске Јујославије 12, 19210 Bor, (E-mail: bmaluckov@tf.bor.ac.rs)

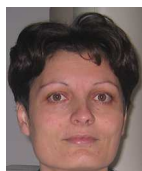
Metal corrosion represents big problem in the industry. The solution to the problem of corrosion is focused on its reduction and corrosion inhibition. However, in some cases corrosion can occur despite the use of protective measures due to the presence of microorganisms or bacteria.

Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) is corrosion induced by a commonly occurring bacterial growth. Unlike generalized corrosion, MIC attaches to a specific area and begins a localized corrosive attack producing gelatinous slimes and sticky polymers that attract organic and inorganic materials. The bacteria growth cause aggressively corrosive environments, which chemically attack numerous metals and alloys in aerobic and anaerobic atmospheres.

ЛИТЕРАТУРА

- Xu L. Ch., Chan K. Y., Fang H. H. P., Application of atomic force microscopy in the study of microbiologically influenced corrosion, (2002), *Materials Characterization* **48**, 195–203.
- Fang H. H. P., Xu Li-Ch., Chan K.-Yu, Effects of toxic metals and chemicals on biofilm and Biocorrosion, (2002), *Water Research* **36**, 4709–4716.
- Xu C., Zhang Y., Cheng G., Zhu W., Pitting corrosion behavior of 316L stainless steel in the media of sulphate-reducing and iron-oxidizing bacteria, (2008), *Materials characterization* **59**, 245–255.
- Beech I. B. and Sunner J., Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals, (2004), *Current Opinion in Biotechnology* **15**, 181–186.
- Morton L. H. G. & Surman S. B., Biofilms in Biodeterioration - a Review, (1994), *International Biodeterioration & Biodegradation*, 203–221.

- Bachmann R.T., Edyvean R.G.J., AFM study of the colonisation of stainless steel by *Aquabacterium commune*, (2006), *International Biodeterioration & Biodegradation* **58**, 112–118.
- Héquet A., Humblota V., Berjeaud J. M., Pradier C. M., Optimized grafting of antimicrobial peptides on stainless steel surface and biofilm resistance tests, (2011), *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **84**, 301–309.
- Hough D. W. and Danson M.J., *Extremozymes*, (1999) *Current Opinion in Chemical Biology* **3**, 39–46.
- Diosi G., Telegdi J., Farkas Gy., Gazso L. G, Bokori E., Corrosion induced by biofilms during wet nuclear waste storage, (2003), *International Biodeterioration & Biodegradation* **51**, 151–156.
- Sheng X., Ting Y. P., Pehkonen S. O., Force measurements of bacterial adhesion on metals using a cell probe atomic force microscope, (2007), *Journal of Colloid and Interface Science*, **310**, 661–669.
- Beech I. B., Cheung C. W. S., Interactions of Exopolymers Produced by Sulphatereducing Bacteria with Metal Ions, (1995), *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59–12.
- Beech I. B, Gaylarde Ch. C., Recent advances in the study of biocorrosion - an overview, (1999), *Revista de Microbiologia* **30**, 177–190.
- Videla H. A., Biofilms and Corrosion Interactions on Stainless Steel in Seawater, (1994), *International Biodeterioration & Biodegradation*, 245–257.
- Videla H. A., Herrera L. K., Microbiologically influenced corrosion: looking to the future, (2005), *International Microbiology* **8** (3), 169–180.
- Harrison J., Turner R., Marques L., Ceri H., Biofilms: A new understanding of these microbial communities is driving a revolution that may transform the science of microbiology, (2005), *American Scientist* **93** (6), 508.
- Beech I. B., Zinkevich V., Tappera R., Gubner R., Avci R., Study of the interaction of sulphate-reducing bacteria exopolymer with iron using X-ray photoelectron spectroscopy and time-of-flight secondary ionisation mass spectrometry, (1999a), *Journal of Microbiological Methods* **36**, 3–10.
- Beech I. B., Sunner J. A., Hiraoka K., Microbe-surface interactions in biofouling and biocorrosion processes, (2005), *International Microbiology* **8** (3), 157–168.
- Landoulsi J., Elkirat K., Richard C., Feron D., Pulvin S., Enzymatic Approach in Microbial-Influenced Corrosion: A Review Based on Stainless Steels in Natural Waters, (2008), *Environ. Sci. Technol.* **42**, 2233–2242.



Романа МАСНИКОСА, Институт за примену нуклеарне енергије, Универзитет у Београду, Банатска 31б, Београд, Србија (romana@iner.co.rs)

ОДРЕЂИВАЊЕ СТРУКТУРЕ ГЛИКАНА: ПОЈАМ, ЗНАЧАЈ И ПРИПРЕМА УЗОРКА ЗА АНАЛИЗУ

ИЗВОД

Уобичајено је да се (олиго)сахарид ковалентно везан за протеин назива гликаном. Гликани су састављени од мањег или већег броја моносахаридних остатака, који нису везани једни за друге само у низу, већ могу

бити и разгранати. Под примарном структуром гликана подразумевају се не само природа и редослед остатака моносахарида од којих је гликан сачињен, већ и конфигурација и положај гликозидних веза. Гликом је скуп свих гликана једног биолошког система. Глико-

мика је научна дисциплина која проучава гликом. Крајњи циљ гликомике је расветљавање структуре и функције свих гликана једног организма или једне ћелије и интегрални је део гликобиологије. Гликани се проучавају јер имају кључне улоге у важним биохемијским процесима као што су процеси биолошког препознавања, који се одигравају на ћелијским мембранама и у којима учествују гликани у саставу гликопротеина. Типична туморска ћелија има измењене гликане у односу на здраву ћелију. Измењени гликани се зато користе као туморски маркери, тако што се прати њихова концентрација у серуму оболелих. Гликани су укључени у путање трансдукције сигнала, у урођени имунски одговор, утичу на стабилност и увијање протеина, као и на њихову судбину.

Типичан биолошки систем садржи врло сложену мешу гликана, која неретко захтева пречишћавање и раздвајање гликана да би квантитација појединачних структура била могућа. У прелиминарној фази изучавања гликана постоји потреба да се утврди да ли постоје разлике између контролног узорка (здрavo ткиво, ћелија, серум) и испитиваног узорка (патолошко ткиво, ћелија канцера, серум оболелог). Тада се прибегава брзим и јефтним методама анализе гликана, као што је техника лектинске матрице. Ова метода не даје информацију који су гликани везани за које гликопротеине из смеше. Детаљна анализа гликома најчешће подразумева течну хроматографију велике моћи раздвајања праћену масеном спектрометријом. Анализи гликана везаних за протеин(е) претходи раскидање ковалентне везе између гликана и протеина, које се изводи хемијским или ензимским путем. Хидразинолиза је хемијска метода која омогућава комплетно ослобађање гликана са протеина. Неселективни ензим пептидна Н-гликозидаза Ф (ПНГ-аза Ф) катализује реакцију хидролизе којом се ослобађа комплетан Н-гликан са аминокиселинског остатка аспарагина из протеина. Гликани се најчешће раздвајају од протеина хроматографијом.

Гликани не апсорбују ултраљубичасту светлост на карактеристичним таласним дужинама, те њихова детекција захтева обележавање. Гликани се најчешће обележавају флуоресцентним супстанцама, које су по саставу ароматични амини, у реакцији редуктивног аминавања. Велики број различитих флуорофора је у употреби, а одабир зависи од технике којом ће се анализирати гликани. Сијалинска киселина се увек налази на крајњим положајима у гликанским ланцима и одређује се независно, након ослобађања из гликопротеина благом киселом хидролизом и обележавања флуорофором *o*-фенилендиамином.

ШТА ЈЕ ТО ГЛИКОМИКА? (СА МАЛО ДУЖИМ УВОДОМ ИЛИТИ ОД КУЛИНА БАНА)

Почело је са геномиком (genomics), термином који је измишљен да опише научну дисциплину која се бави специфичним аспектима испитивања генома. Под

овим се првенствено подразумевало одређивање целокупне секвенце ДНК (редоследа нуклеотида у ДНК) једног организма. Друга брига геномичара била је мапирање свих гена, то јест утврђивање тачног положаја свих познатих гена на хромозомима. Остатак молекуларне биологије и генетике се бавио функцијама и улогама појединачних гена. Први геноми који су били расветљени припадали су једном вирусу и митохондрији. Прича о секвенцирању ДНК започела је 1977. када је Сангер (Sanger) одредио секвенцу бактериофага^{а)} *E. coli* [1]. Пројект расветљавања хуманог генома (Human genomic project) био је већим делом завршен 2001. године, да би 2007. било објављено да је секвенца хумане ДНК потпуно испитана. Направљена је (огромна) база података која је садржавала све податке добијене путем геномике и свако ко је имао одговарајући компјутерски програм за претрагу, под условом да је умео да га користи, могао је да анализира резултате вишегодишњег труда великог броја истраживача.

По угледу на геномику, 1997. године искована је реч протеомика (proteomics) да означи дисциплину која испитује структуре и функције протеина. Термин протеом означава све протеине једног организма или једног биолошког система (ћелија, ћелијска мембрана, серум, плазма, урин). Тако се може говорити о хуманој протеомици, али и протеомици хумане плазме, протеомици појединачне ћелије итд. Протеомика је представљала корак напред у расветљавању функционисања биолошких система. Док је геном у суштини непроменљив, протеом се мења од ћелије до ћелије, па се и протеом једне исте ћелије може временом мењати, што чини протеомику далеко сложенијом од геномике. Типичан експеримент у протеомици је утврђивање присуства и заступљености одређеног протеина у једном биолошком систему. У ширем смислу, протеомици припадају и методе испитивања послетранслационих модификација протеина, као што су гликозиловање, фосфориловање, убиквитиниловање, оксидација итд.

Данас је модерно измишљати нове речи за различите „омике“ у биологији и биохемији. Тако је нпр. цитомика научна дисциплина која испитује ћелијске системе на нивоу једне ћелије (цитом), липидомика има за циљ идентификацију и квантитацију комплетног липидног садржаја једне ћелије, ткива или организма (липидом) и део је метаболомике, јономика испитује неорганске молекуле биолошких система (јоном), затим секретомика се бави секреторним протеинима, метаболомика испитује метаболите, киномика се бави само ензимима киназама, мембраномика се бави биолошким мембранама итд.

Гликомика се бави гликомом. Гликом је скуп свих гликана и гликокоњугата једног биолошког система. Крајњи циљ гликомике је расветљавање структуре и функције свих гликана једног организма или једне ћелије и интегрални је део гликобиологије [2].

^{а)} Вирус који напада бактерије

ШТА БИ ТРЕБАЛО ЗНАТИ О СТРУКТУРИ ГЛИКАНА?

Глигани могу бити слободни или везани, најчешће за протеине (гликопротеини) или за липиде (гликолипида). Уобичајено је да се (олиго)сахарид ковалентно везан за протеин назива гликаном. Глигани су састављени од мањег или већег броја моносахаридних остатака, који нису везани једни за друге само у низу, већ могу бити и разгранати (branched). Глигани могу бити и модификовани (ацетиловањем и сулфатацијом), што додатно отежава њихову структурну анализу. Путање биосинтезе гликана су веома сложене, далеко сложеније од рећања аминокиселина у полипептидне ланце. Дале, глигани су веома динамичне структуре, чија се структура мења у функцији времена. Истраживач на пољу гликомике је често суочен са великом комплексношћу гликома, који није нити налик геному или протеому [2].

ЗАШТО СЕ ПРОУЧАВАЈУ ГЛИГАНИ?

Одговор се налази у важним биохемијским процесима у којима кључну улогу играју глигани. Први пример нека буду процеси биолошког препознавања, који се одигравају на ћелијским мембранама и у којима учествују глигани у саставу гликопротеина (и гликолипида). Бактерија изазивач колере инфицира цревну епителну ћелију тако што производи токсични протеин који се везује за сахаридну компоненту једног гликолипида - ганглиозида ГМ1, смештеног на плазминој мембрани ћелије [3]. Овај пут уласка токсина у ћелије користе и друге бактерије. Вирус грипа производи протеин хемаглутинин, који излаже на свом омотачу и који се везује за сахаридне остатке у саставу ганглиозида и неких сијалогликопротеина из ћелијске мембране.

Типична туморска ћелија има измењене глигане у односу на здраву ћелију. Измењени глигани се зато користе као туморски маркери, тако што се прати њихова концентрација у серуму оболелих. Најчешће промене у структури гликана на туморским гликопротеинима су измењено гранање комплексних Н-гликана, повећан садржај сијалинске киселине (Sia) на крајевима ланаца гликана, повећање садржаја гликана са остатком фукозе (L-Fuc) у језгру итд [4].

Глигани су укључени у путање трансдукције сигнала, у урођени имунски одговор, утичу на стабилност и увијање протеина, као и на њихову судбину.

Како проучавамо глигане?

Ако се за циљ гликомике постави осветљавање структуре свих појединачних гликана у једном биолошком систему, одмах се појављују два проблема: први је комплексност гликанских структура, а други је недостатак подесних аналитичких метода за њихово дешифровање. Под примарном структуром гликана подразумева се не само редослед остатака моносахарида, већ и тип и распоред гликозидних веза којима су међусобно повезани [5]. Типичан биолошки систем садржи врло сложену смешу гликана, која неретко захтева пречишћавање и раздвајање гликана да би квантификација појединачних структура била могућа. Када су

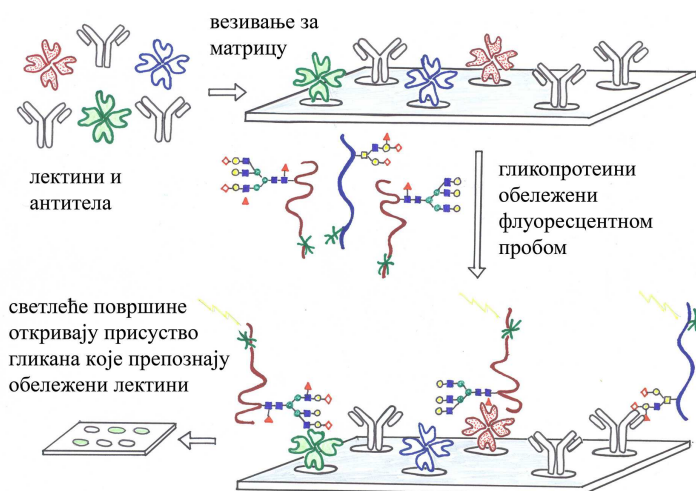
мале концентрације гликана у узорку или мале количине узорка неопходне су веома осетљиве методе детекције гликана.

Најчешће методе које се данас користе за анализу гликана су: капиларна електрофореза (ЦЕ), течна хроматографија (ЛЦ) и масена спектрометрија (МС). Подаци који се добијају из ових анализа су комплексни и захтевају стручно особље које ће их интерпретирати. Поменуте методе, међутим, нису згодне за употребу у пробним експериментима, када се најчешће само жели утврдити постоје ли или не постоје разлике у саставу и/или структури гликана између два или више узорака. Године 2005. у литератури је описана техника лектинских матрица за профилисање гликана из гликопротеина (lectin array), која је једноставна за извођење и интерпретацију резултата и омогућава испитивање великог броја узорака за кратко време.

ОДАКЛЕ ПОЧЕТИ?

Зависи од тога шта се жели испитати. У прелиминарној фази изучавања гликана постоји потреба да се утврди да ли постоје разлике између контролног узорка (здроно ткиво, ћелија, серум) и испитиваног узорка (патолошко ткиво, ћелија канцера, серум оболелог). Тада се прибегава што бржој (и што јефтинијој) методи анализе гликана. Дobar избор је техника лектинске матрице, која је у ствари једна чврста плоча (chip) на којој се налазе кружне површине са имобилизованим лектинима (lectin spots). Лектини су протеини који специфично везују сахариде [6]. На ове површине се наноси узорак гликопротеина, претходно обележен флуоресцентном пробом (флуорофором). На једној матрици се имобилизује велики број различитих лектина (нпр. 45), који су специфични за све сахариде који се могу наћи у Н- и О-глиганима [7]. Површине које флуоресцирају при детекцији откривају присуство гликана (гликопротеина) које је специфично препознао одговарајући лектин. Распоред „светлећих површина“ на матрици одсликава гликом у одређеном узорку. На слици 1 је дат шематски приказ употребе лектинске матрице. На матрици се могу имобилисати и антители на један или више гликопротеина чије се присуство у смеси жели испитати (antobody array). У циљу лакшег поређења два гликома, на једну матрицу се могу нанети паралелно два узорка, један обележен црвеном, а други зеленом флуорофором.

На лектинским матрицама могуће је извршити брзу анализу великог броја узорака, који не морају бити великог степена чистоће, а често су у питању и целе ћелије, вируси итд. Међутим, подаци о структури гликана који се могу извући из описане технике су минимални. Метода не даје ни информацију који су глигани везани за које гликопротеине из смеше. Потенцијални недостатак ове методе је и да неки глигани у протеину могу бити стерно недоступни неким лектинима, што би онемогућило њихову детекцију. Ковалентно везивање лектина за стаклену матрицу (имобилизовање лектина) би могло умањити флексибилност молекула лектина, а тиме и њихов везивни капацитет за глигане [8].



Слика 1. Шематски приказ употребе лектинске матрице (преузето из [2] и прерађено).

Понеки истраживач ће се одлучити за течну хроматографију високе резолуције или масену спектрометрију чак и у прелиминарној фази анализе гликана, нарочито ако су му при руци. Он ће тада највероватније спојити све контролне узорке у један и све патолошке узорке у други, и подвргнути их независној анализи. Ако се у овом пробном експерименту покаже разлика у саставу гликана између контролног и испитиваног узорка, он ће даље размислити да ли да крене у испитивање свих гликана у појединачним узорцима.

Да ли је могуће испитати гликом у одређеном узорку, а да се не ради структурна анализа гликана? Могуће је. На пример, служећи се гасном хроматографијом повезаном са МС, група истраживача одреди структуре свих гликана који се сусрећу у хуманом серуму и унесе те структуре у одговарајуће базе података у којима су похрањене структуре свих познатих гликана. Друга група истраживача жели испитати гликом у хуманом серуму особа оболелих од одређене болести. Употребом исте методе и експерименталних услова, те поређењем добијених масених спектра са онима из базе података проналазе се структуре гликана које су присутне у серуму оболелих. Ова метода се назива профилисање гликана (glycan profiling) или другачије: мапирање олигосахарида везаних за гликопротеин (oligosaccharide mapping).

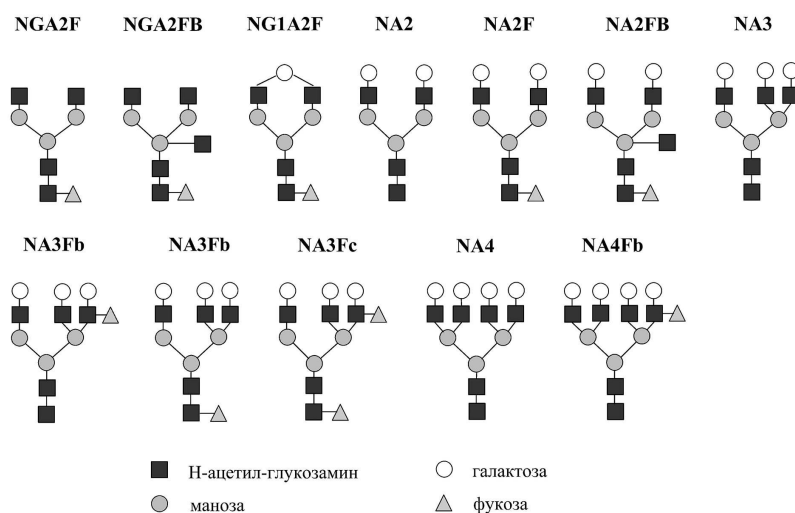
Да би се дошло до ових сазнања, најчешће је прво потребно раздвојити гликане из смеше најбоље што се може (бар на групе гликана сличне структуре), а затим их идентификовати. О овоме ће бити речи у тексту.

КАКО УОПШТЕ ИЗГЛЕДАЈУ ТИ ГЛИКАНИ?

На слици 2 су шематски представљене структуре најраспрострањенијих Н-гликана из хуманих гликопротеина. Глигани се означавају скраћеницама. Језгро Н-гликана чине два остатка Н-ацетил-глукозамина

(GlcNAc). Ознака Ax је број (x) антена (GlcNAc) везаних за триманозно језгро. N је ознака за неутралне гликане, без Sia. NA2 је биантенарни гликан који се завршава остацима галактозе (Gal). NA3 и NA4 су, по аналогији, три- и тетраантенарни глигани са остацима Gal на крају. Ознака F указује да је један остатак L-Fuc везан за GlcNAc у језгру гликана. Ознака B је за уметнути остатак GlcNAc. Тако су NA2F и NA2B верзије NA2 гликана са L-Fuc у језгру, односно са уметнутим остатком GlcNAc. Глигани који се завршавају Sia имају ознаке A2, A2F, A2B, A3, A4 итд. (нису овде приказани). Глигани који немају Gal (non galactose, NG) носе следеће ознаке: NGA2 (биантенарни гликан), NGA2F (биантенарни са L-Fuc у језгру), NGA2FB (биантенарни са L-Fuc у језгру и уметнутим GlcNAc).

Слика 2. Шематски приказ најзаступљенијих Н-гликана [9].

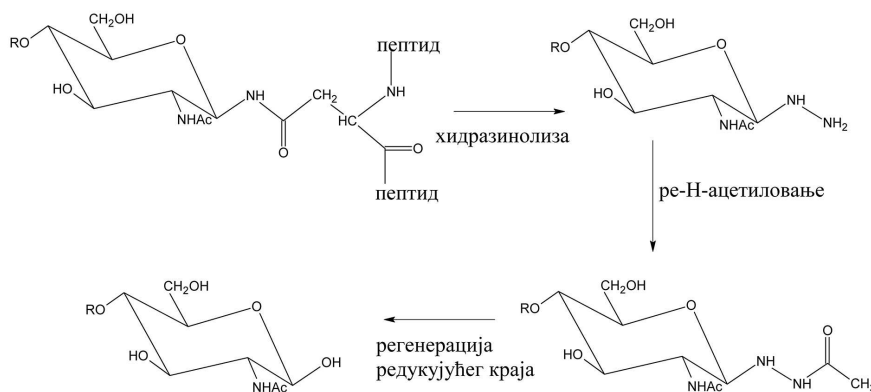


КАКО СЕ РАДИ ОЗБИЉНА АНАЛИЗА ГЛИКАНА?

Истраживач који се намери на детаљну анализу гликома мораће одрадити МС или течну хроматографију велике моћи раздвајања (ХПЛЦ, high performance liquid chromatography). У оба случаја, анализи гликана везаних за протеин(е) претходи раскидање ковалентне везе између гликана и протеина. У случају гликолипида то није неопходно, то јест они се могу директно анализирати, без одвајања липидне компоненте. У овом раду ће бити речи само о гликанима из гликопротеина.

Ослобађање гликана од протеинског молекула изводи се хемијским или ензимским путем. Хидразинолиза је хемијска метода која омогућава комплетно ослобађање Н- и О-гликана (Слика 3). Изводи се тако што се гликопротеин ослобођен воде инкубира са анхидрованим хидразином (NH₂-NH₂) под строго контролисаним условима. На овај начин је чак могуће прво ослободити О-гликане (инкубацијом гликопротеина са хидразином на 60 °C), па потом и Н-гликане (даљом инкубацијом гликопротеина са хидразином на 95 °C). Вишак хидразина се уклања, а Н-ацетил групе гли-

кана се морају повратити у реакцији са натријум-бикарбонатом и ацетанхидридом. Мала количина ослобођених Н-гликана може постојати у облику деривата ацетил-хидразида, који се преводе у гликане са слободним редукујућим крајем благом киселом хидролизом (посредством раствора Cu(II) ацетата у сирћетној киселини). Ослобођени гликани се одмах потом одвајају од протеинског дела (нпр. гел филтрацијом). Хидразинолиза доводи до приметне хидролизе пептидних веза у протеину, те се не користи када је потребно анализирати интактни протеин након уклањања гликана [10].



Слика 3. Ослобађање Н- и О-гликана са гликопротеина хидразином (хидразинолиза).

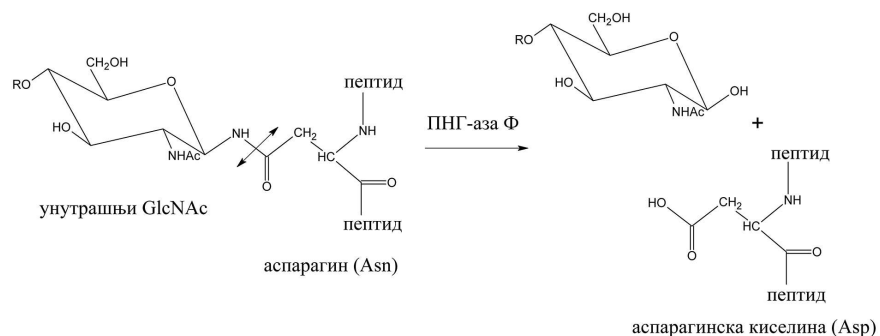
О-гликозидна веза се може раскинути излагањем гликопротеина базним условима у реакцији β -елиминације. Остатак GalNAc, који је везан за протеин преко остатка серина (Ser) или треонина (Thr), редукује се до алдитола (Н-ацетил-галактозаминитол) натријум борхидридом (NaBH_4), чиме се спречава изомеризација или деградација ослобођеног О-гликана катализована базом (тзв. љуштење). Гликани везани за протеин Н-гликозидном везом неће се ослободити под овим условима, као ни О-гликани везани за Тут, хидрокси-пролин и хидрокси-лизин. Проблем је што јако алкални услови могу довести до прекидања пептидне везе, те протеин без гликана није погодан за даљу анализу. β -елиминација се неће одиграти на гликану прикаченом за Ser/Thr на Ц-крају протеина [11].

Шта се ради ако постоји потреба да се испита и протеин за који је везан гликан? Трифлуоро метансулфонска киселина (ТФМС) неспецифично уклања све гликане са протеина. У овој реакцији протеин остаје недирнут, али се гликани уништавају. Најунутрашњији остатак моносахарида (innermost GlcNAc), остаје везан за аспарагин (Asn). Ова метода се често користи за уклањање Н-гликана са биљних гликопротеина, јер су ови обично отпорни на ензимску хидролизу [12].

Постоји неколико ензима који могу откинути цео Н-гликан са остатка Asn из протеина. Најчешће се користи ефикасни и неселективни ензим пептидна Н-гликозидаза Ф (ПНГ-аза Ф). ПНГ-аза Ф катализује хи-

дролузу β -амидне везе између GlcNAc у гликану и Asn у протеину (Слика 4). Овај ензим омогућава откидање сва три типа Н-гликана: олигоманозног, хибридног и комплексног. ПНГ-аза Ф не делује на везу између GlcNAc и Asn ако је за GlcNAc везана L-Fuc α -1,3 везом (што се среће само у биљним гликопротеинима). У тим случајевима може се употребити ПНГ-аза А, која пак не делује на олигосахаридне који завршавају остатком Sia. Након уклањања гликана ПНГ-азом Ф, протеин остаје непромењен, изузев што се остатак Asn деаминује до аспарагинске киселине (Asp). Минимална

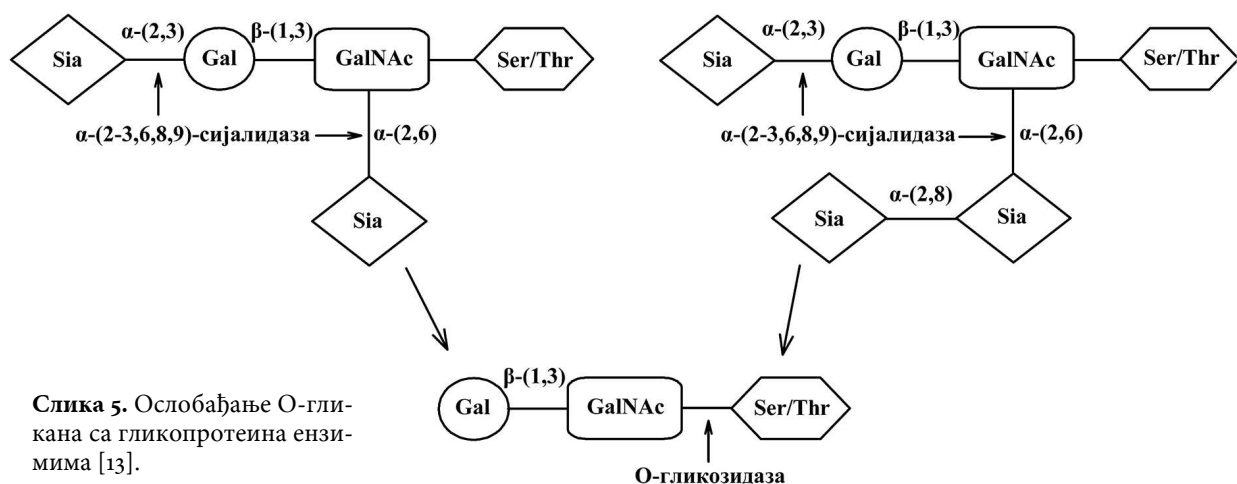
структура на коју делује ензим је трипептид са Asn у средини [13]. ПНГ-аза Ф има знатно слабије дејство на гликане који се налазе близу Н- или Ц-краја полипептидног ланца. Поједини остаци аминокиселина могу ометати дејство овог ензима, јер је склон стерним сметњама. Уобичајено је да се гликопротеин потпуно размота (денатурише) пре него што се изложи ПНГ-ази Ф.



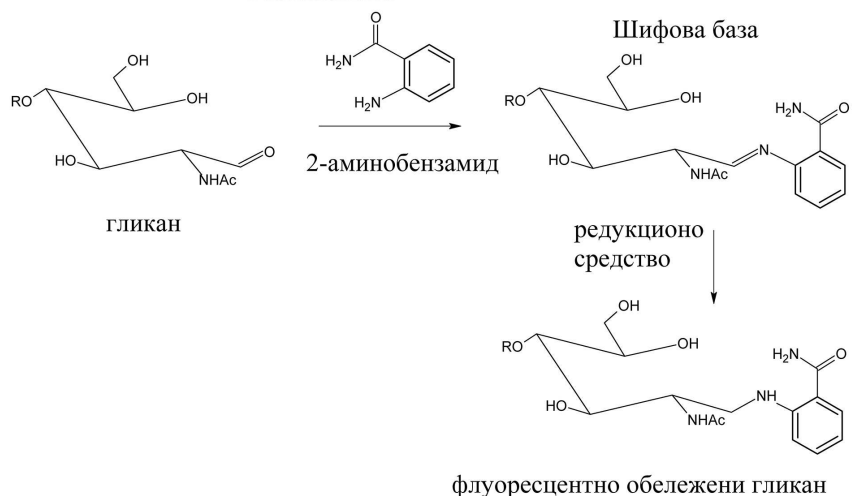
Слика 4. Ослобађање Н-гликана са гликопротеина дејством ПНГ-азе Ф [13].

Ендогликозидазе Ф (Ендо Ф1, Ф2 и Ф3) су мање осетљиве на конформацију протеина, те се користе за дегликозиловање нативних протеина. Место дејства ових ензима је β -1,4 гликозидна веза између два остатка GlcNAc одмах до Asn, тзв. диацетилхитобиоза (N-glycan core). Ендо Ф ослобађа Н-гликан краћи за један GlcNAc, који остаје везан за Asn. Ендо Ф1 откида само олигоманозни и хибридни тип Н-гликана, док Ендо Ф2 откида комплексни биантенарни гликан. Ендо Ф3 ослобађа биантенарне и триантенарне комплексне гликане, нарочито ако имају остатак L-Fuc у језгру. Ендогликозидаза Х (Ендо Х) хидролизује везу између два остатка GlcNAc у језгру Н-гликана (као и Ендо Ф), али делује само на олигоманозни и хибридни тип Н-гликана. Постојање читаве палете Н-гликаназа омогућава да се посебно испитују структуре различитих типова Н-гликана.

У литератури постоји много мањи број података о структури гликана везаних О-гликозидном везом за протеин. За то би се могло окривити и непостојање ензима аналогног ПНГ-ази Ф, који може да ослободи цео



О-гликан са протеина. Стратегија испитивања О-гликана се састоји од уклањања једног по једног моносахарида с краја О-гликана, деловањем једног по једног ензима из групе егзогликозидаза, док на остатку Ser/Thr не преостане дисахаридни остатак Gal β ,3GalNAc (Слика 5). Овај дисахарид се назива језгром О-гликана (O-glycan core), које се потом откида са протеина дејством ензима О-гликозидазе (О-гликаназе).



Слика 6. Обележавање гликана флуоресцентном пробом (2-аминобензамид) у реакцији редуктивног аминавања [13].

ШТА СЕ ДАЉЕ РАДИ СА ГЛИКАНИМА ИЛИ КАКО ОДВОЈИТИ ОСЛОБОЂЕНИ ГЛИКАН ОД ПРОТЕИНА?

Гликани се најчешће одвајају од протеина хроматографијом. Користе се комерцијално доступне мини колоне напуњене чврстим материјалом који се назива непокретном фазом (stationary phase). Кроз колоницу се пропушта раствор или смеша растварача у којем су гликани потпуно растворни. Ова течна фаза се назива покретном фазом (mobile phase). Најпопуларнија метода раздвајања протеина од гликана заснива се на њиховој разлици у поларности; док су гликани јако поларна једињења, протеини имају мање или више хидрофобних домена. Непокретна хидрофобна фаза ће задржати протеине, док ће гликани проћи кроз колону ношени током поларне фазе. Комбинација Ц18 чврсте фазе (материјал на бази силика-гела, за који су ковалентно везане алкил групе са 18 угљеникових атома) и 5 % раствора сирћетне киселине (течна фаза) се показао најуспешнијим.

ЗАШТО СЕ ГЛИКАНИ МОРАЈУ ОБЕЛЕЖАВАТИ?

Гликани не апсорбују ултраљубичасту светлост на карактеристичним таласним дужинама, као што је то

случај са протеинима или нуклеинским киселинама, тако да њихова детекција захтева обележавање. Гликани би се могли обележавати и радиоактивним изотопима, али се ова техника радије заобилази, због захтевних законских регулатива за руковање радиоактивним материјалом.

Гликани се најчешће обележавају флуорофорима, које су по саставу ароматични амини. У реакцији редуктивног аминавања, ови амини се ковалентно везују за редукујући крај сахаридних остатака гликана (Слика 6). Велики број различитих флуорофора је у употреби, а одабир зависи од технике којом ће се анализирати гликани. Реакција обележавања је стехиометријска, на сваки молекул гликана везује се по један молекул флуорофора, што омогућава и процену моларних односа гликана у смеси приликом детекције ХПЛЦ методом [14]. Када се гликани раздвајају ЦЕ морају се обележавати негативно наелектрисаном флуорофором која се назива 8-аминопирен-1,3,6-трисулфонат (АПТС). Осетљивост метода које користе флуоресцентне пробе је у фемтомоларном опсегу (10^{-15} mol).

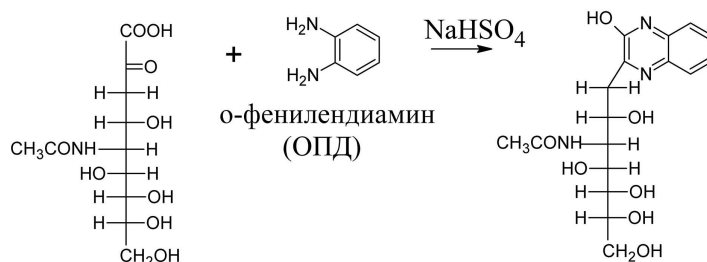
Слика 7. Обележавање сијалинске киселине *o*-фенилендиамином [15].

А САД МАЛО О СИЈАЛИНСКОЈ КИСЕЛИНИ (SIA)

Sia није једно једињење, већ представља фамилију моносахарида (тридесетак различитих структура), који имају 9 угљеникових атома и кето киселину на другом угљениковом атому. Sia заузима крајњи положај на гранама гликана. Постоји неколико метода за одређивање Sia, али ниједна није потпуно подесна за све Sia које се налазе у биолошким узорцима. Sia се најчешће одређује након ослобађања из гликопротеина благом киселом хидролизом и обележавања флуорофором *o*-фенилендиамином (ОПД). На слици 7 је приказана реакција између Sia и ОПД, а флуоресцентни деривати Sia се раздвајају реверзно-фазном ХПЛЦ на Ц18 колонама. Као мобилна фаза користи се систем 1-бутиламин: фосфорна киселина: тетрахидрофуран [15].

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Sanger, G.M. Air, B.G. Barrell, N.L. Brown, A.R. Colulson, C.A. Fiddes, C.A. Hutchison, P.M. Slocombe, M. Smith. *Nature*, **265** (1977) 687.
2. C.R. Bertozzi, R. Sasisekharan. In: *Essentials of glycobiology*. Eds. A. Varki, R.D. Cummings, J.D. Esko et al. Cold Spring Harbor Press, New York (2009).
3. L. De Haan, T.R. Hirst. *Mol. Membr. Biol.*, **21** (2004) 77.
4. Y.J. Kim, A. Varki. *Glycoconjugate J.*, **14** (1997) 569.
5. B. Mulloy, G.W. Hart, P. Stanley. In: *Essentials of glycobiology*. Eds. A. Varki, R.D. Cummings, J.D. Esko et al. Cold Spring Harbor Press, New York (2009).
6. P. Масникоса. *Хемијски преглед*, **49** (2008) 131.
7. S. Angeloni, J.L. Ridet, N. Kusy, H. Gao, F. Crevoisier, S. Guinchard, S. Kochhar, H. Sigrist, N. Sprenger. *Glycobiology*, **15** (2005) 31.
8. D.C. Propheter, K.L. Hsu, L.K. Mahal. *ChemBioChem*, **11** (2010) 1203.
9. X.-E. Liu, L. Desmyter, C.-F. Gao, W. Laroy, S. Dewaele, V. Vanhooren, L. Wang, H. Zhuang, N. Callewaert, C. Libert, R. Contreras, C. Chen. *Hepatology*, **46** (2007) 1426.
10. T. Patel, J. Bruce, A. Merry, C. Bigge, M. Wormald, A. Jaques, R. Parekh. *Biochemistry*, **32** (1993) 679.
11. W. Morelle, R. Guyetant, G. Strecker. *Carbohydr. Res.*, **306** (1998) 435.
12. A.S.B. Edge. *Biochem. J.*, **376** (2003) 339.
13. R. Gates, E. Rathbone, L. Masterson, I. Wright, A. Electricwala. In: *Glycoprotein analysis manual*, 1st edition, Sigma-Aldrich (2004).
14. K.R. Anumula. *Anal Biochem.*, **350** (2006) 1.
15. K.R. Anumula. *Anal Biochem.*, **230** (1995) 24.



Sia

ОПД дериват Sia

Abstract

DETERMINATION OF GLYCAN STRUCTURE: INTRODUCTION, IMPORTANCE AND SAMPLE PREPARATION FOR THE ANALYSIS

Romana MASNIKOSA, *Institute for the Application of Nuclear Energy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia (romana@inep.co.rs)*

Oligosaccharide moieties that are covalently attached to proteins are usually called glycans. Glycans are composed of monosaccharide residues, which are linked one to another, forming not only linear but also branched structures. The primary structure of a glycan is defined not only by the nature and order of constituent monosaccharides, but also by the configuration and position of glycosidic linkages. Glycome is entirety of glycans in a biological system.

Glycomics is the systematic study of all glycan structures of a given cell type or organism and is a subset of glycobiology. Glycans in glycoproteins are studied because they play crucial roles in a wide variety of recognition events, which take place on cell membranes. Altered glycosylation of glycoproteins is a universal feature of cancer cells. These altered glycans are used as tumour markers, their concentrations are monitored in sera of cancer patients. Glycans are also involved in signal transduction pathways, in innate immune response, they affect the stability and folding of glycoproteins and they determine their fate.

Typical biological system contains a very complex mixture of glycans. It is essential to separate all individual glycans present in a mixture in order to determine their structures and abundance. In an early phase of glycan analysis, there is a need to establish whether or not there are differences between the control sample (healthy tissue, serum) and analyzed sample (pathological tissue, cancer cell, patient serum). The quick and cheap techniques of glycan analysis are then employed, such as the lectin array. This method does not give the information which glycan structures are attached to the particular proteins in a mixture. The detailed analysis of glycome usually includes high performance liquid chromatography followed by a mass spectrometry. In order to analyse glycans bound to protein(s), one must first cleave a covalent bond between a glycan and a protein, which is performed either chemically or enzymatically. Hidrazinolysis is a chemical method that enables a complete release of glycans bound to proteins. A non-selective enzyme peptide N-glycosidase F (PNGase F) catalyze the hydrolysis of a bond between N-glycan and aminoacid residue asparagine from protein. Released glycans are then separated from proteins using chromatography. Since glycans do not absorb ultraviolet light, they must be labelled in order to be detected. Labels are most often fluorescent compounds containing a primary amino group, which reacts with the aldehyde group of the glycan – reductive amination. There are numerous fluorophores but the choice depends on the technique for glycan analysis. Sialic acid is invariably positioned at the termini of glycan chains. Sialic acid analysis is performed independently, after mild acid hydrolysis from glycoproteins and labeling by a fluorescent probe *o*-phenylenediamine.



ТРИБИНА

Бранко Ј. ДРАКУЛИЋ, Центар за хемију –ИХТМ, Универзитет у Београду

СРПСКИ ЦИТАТНИ ИНДЕКС – ПИТАЊА И ОДГОВОРИ

Истраживачима је део посла и претраживање литературе, не би ли утврдили шта је у области у којој раде, односно за коју се тренутно интересују, до момента претраживања урађено. Примарни извори (журнали) пружају најсвежије информације, а електронске базе података много помажу да се такве информације врло брзо пронађу. Листајући тако електронске базе података пут ме је навео на Српски цитатни индекс (SCIndeks, <http://scindeks.ceon.rs/>). Неке радове који би у тој бази требали да буду индексирани нисам нашао, па сам погледао најчешћа питања и одговоре – ту се обично нађу објашњења која су често камен спотицања већем броју корисника. Одговор на једно од питања ми је привукао пажњу, па желим да моје виђење објашњења које сам тамо прочитао поделим са нашим читаоцима. Питање је:

'Зашто су часописи из друштвених наука реферисани у знатно дужем периоду...?'

Три тачке значе да је питање мало дуже, али други део није од општег интереса, и нажалост одражава наше карактере, па сам тај део овде изоставио. Ево како изгледа одговор:

'Зато што је база СоциоФакт у којој су часописи из те шире области науке реферисани од 1991. године надаље, у целини придружена СЦИИндексу. То не умањује вредност СЦИИндекса као извора за вредновање. Вредновање је и иначе допуштено само унутар појединих области науке. *Временска покривеност појединих области науке у базама треба да зависи од дрзине застаривања научних информација. У области хуманистичких и друштвених наука информације старије застаривају. Зато је управо у току ретроактивни унос часописа из области хуманистичких наука.*'

Не улазећи у то да ли има смисла прекопирати једну базу података да би се направила друга (прва реченица одговора), пажњу ми је привукао део одговора који је у горњем пасусу дат косим словима. Колико сам ја разумео у области хуманистичких и друштвених наука информације старије застаривају него у другим областима науке. Ово је из темеља поколебало моје виђење природних наука. Размишљао сам о ономе што је блиско мом раду, али како ћете касније видети, направио сам излет и до физике да проверим да ли је моје размишљање утемељено на чињеницама. У нашој лабораторији се (а то сеже добрих двадесетак година уна-

зад) често и рутински употребљавају Фридел-Крафтсове реакције. И свакако нисмо једини, стварање С-С везе овом реакцијом је једна од најчешће употребљаваних синтетичких реакција. Француз Шарл Фридел и Американац Џејмс Мејсон Крафтс су реакцију 1877. године описали [1], а нобеловац Џорџ Олах^{а)} је 1973. године написао лепу монографију о реакцији и њеним применама [2]. Питање је да ли су информације које су Фридел и Крафтс у оригиналном раду дали застареле? Како често користим рачунар за молекуларско моделовање, погледао сам и како ствари стоје са пар научних радова којима описују методе којима се велики број мојих колега, широм света, и дан данас успешно користи. Први рад је [3] је објављен 1985. године и до данас је у бази података Scopus (<http://www.scopus.com/home.url>) цитиран 1351 пут, други рад [4] је објављен 1988. године и до данас је цитиран 2301 пут. Имам утисак да информације дате у два наведена рада нису застареле. А ево и излета у физику, 1935. године група аутора је објавила рад са насловом 'Да ли се квантно-механички опис физичке реалности може сматрати целовитим?' [5]. Овај рад је цитиран 4094 пута, само у 2012. години 210 пута. И да не останемо дужни домаћим хемичарима, овај текст пишем да би био штампан у Хемичком Прегледу, рад наших аутора [6] о флавоноидима као антиоксидантима, објављен 1994. године је до данас цитиран 696 пута.

Свакако, да је неко ко има другачија интересовања овај текст написао, текст би изгледао много другачије. Али закључак до кога сам дошао - да информације у области природних наука никако не застаривају брзо - би био идентичан.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Friedel, J.M. Crafts, *Sur une nouvelle méthode générale de synthèse d'hydrocarbures, d'acétones, etc.* Compt. Rend. 84 (1877) 1392; цео рад можете погледати на веб страни: <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k30410/f1386.image>
2. G.A. Olah, *Friedel-Crafts Chemistry* John Wiley & Sons, 1973, ISBN 0-471-65315-2
3. P.J. Goodford, *A computational procedure for determining energetically favorable binding sites on biologically important macromolecules* J. Med. Chem. 28 (1985) 849
4. R.D. Cramer, D.E. Patterson, J.D. Bunce, *Comparative molecular field analysis (CoMFA). 1. Effect of shape on binding of steroids to carrier proteins* J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 5959

^{а)} Нобелова награда за хемију 1994. године, за допринос хемији карбокајона.

5. A. Einstein, B. Podolsky, N. Rosen, *Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete?* Phys. Rev. 47 (1935) 777

6. S.V. Jovanović, S. Steenken, M. Tošić, B. Marjanović, M.G. Simić, *Flavonoids as antioxidants* J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 4846



Перо ШИПКА, Центар за евалуацију у образовању и науци, Београд

ТРИ ОДГОВОРА, ДВЕ ТАБЕЛЕ И ЈЕДНА ПОНУДА: ПОВОДОМ БЕЛЕШКЕ Б.Ј. ДРАКУЛИЋА "СРПСКИ ЦИТАТНИ ИНДЕКС – ПИТАЊА И ОДГОВОРИ"

*Није неопходно да ствари разумеш да би о њима расправљао.
Пјер Бомарше*

У одељку Питања Српскога цитатног индекса (СЦИндекс, www.scindeks.ceon.rs) дужа временска покривеност друштвено-научних часописа оправдава се тиме што научне информације у тим областима застаревају спорије него у другима. На то је реаговао аутор ове белешке (Б.Ј.Д.) изражавајући с тим тврђењем своје неслагање [1].

Застарелост или старост (енг. *obsolescence, age*) литературе један је од библиометријских индикатора. Рачуна се на више начина, али скоро искључиво на основу старости референци, односно цитата. Опште је познато да су те вредности веће у друштвеним него у природним наукама. У табели 1 то је илустровано резултатима једне од новијих обимних анализа [2]. Из табеле је видљиво да су за друштвене науке, укључујући економију и психијатрију/психологију, добијене знатно веће вредности него за физику и хемију, и то на сва три коришћена показатеља. У вези са тумачењем тих резултата не би смело да буде недоумица: што је добијена вредност за одређену област већа, то радови (налази, информације, сазнања) у тој области застаревају спорије. Јасно да јасније бити не може.

Зашто је то тако, овде није битно. Ипак, и сасвим узгредно, у основи су вероватно различити спољни фактори, од броја активних истраживача у појединим областима, преко броја часописа, периода латенције објављивања у тим часописима, интензитета активности на тзв. истраживачком фронту, до потреба друштва и, у вези с тим, величине фондова за поједине врсте истраживања. Свакако да учествују и чиниоци који су иманентни природи, предмету и методу појединих наука. У сваком случају, многи ће хемичар или физичар брже застаревање у својој области разумети као израз надмоћи природних наука, као доказ да се оне развијају брже, да се на нове налазе који ће заменити старе, превазиђене, чека мање времена. Зашто је Б.Ј.Д., стојећи на бранику тих двеју дисциплина, разумео нашу реченицу као нешто угрожавајуће, као да желимо рећи да су друштвене

науке вредније, да су ту налази солиднији па зато дуже опстају (или шта већ), немогуће је докучити.

Није грех не размести нешто изван сопствене компетенције. Међутим, у настојању да покаже оправданост свог неслагања Б.Ј.Д. чини озбиљну грешку, хвата се квазинаучног метода, пренебрегава пропозиције опште методологије науке којима би морао да влада сваки истраживач. Грешка се састоји у томе што наше тврђење негира навођењем неколико хотимично одабраних радова из области хемије и физике који су објављени давно, углавном пре више деценија, а и данас се обилато цитирају. Ово је познато као "грешка бербе вишања" [3]. Аутор је, као што се то чини у Гроцкој, одабрао најзрелије плодове. "Поступци селективног одабира између конкурентних доказа да би се истакли резултати који подржавају дату позицију, а игнорисали или одбацили налази који је не подржавају, јесте пракса позната као "берба вишања" и заштитни знак лоше науке, односно псеудонауке." [4].

Уместо да се обрати статистичким подацима, он се користи појединачним случајевима, тј. анегдотским налазима. Тиме игнорише правило да тамо где постоје научна средства, експеримент, мерење, статистика, анегдотама нема места. Анегдотама се ништа не доказује, само илуструје. Иза овог начела стоје томови методолошке литературе. Ја волим Лакатоша [5], али је и Википедија сасвим довољна [6]. "Метод" којим се Б.Ј.Д. служи своди се на следеће: Неко је научним средствима нешто показао, рецимо то да су Срби виши од Кинеза. На то се он оглашава да би изразио своје неслагање. У образложењу наводи да постоји Кинез који се зове Јао Минг и који је висок 229 цм. Прилаже слику на којој Минг стоји поред висиномера у својој кошаркашкој свлационици. Употпуњује своју аргументацију тако што наводи име човека који живи у удаљеној кинеској провинцији, тој и тој, и за кога локални учитељ тврди да је виши и од самог Минга.

Табела 1. Показатељи застаревања литературе по научним областима (према *Sjöberg* [2])

	полуживот референци		полуживот цитата		Прајсов индекс	
	год	ранг	год	ранг	%	ранг
Имунологија	5.8	1	6.1	1	41.9	1
Молекларна биологија и генетика	6.2	2	6.7	2	29.3	13
Астрономија	6.3	3	6.8	3	40.1	2
Фармакологија	6.3	3	6.9	4	36.2	4
Биологија и биохемија	6.5	7	6.9	4	35.3	6
Микробиологија	6.3	3	7.2	7	35.3	5
Клиничка медицина	6.7	8	7.0	6	36.5	3
Хемија	6.4	6	7.6	9	33.7	7
Неуронауке и понашање	6.9	11	7.6	9	33.3	9
Физика	6.8	9	7.7	11	33.6	8
Мултидисциплинарне науке	6.8	9	7.8	12	33.1	10
Рачунарске науке	7.4	14	7.5	8	31.7	11
Инжењерство	7.2	13	8.3	13	29.7	12
Окружење/Екологија	7.4	14	8.4	15	26.5	17
Науке о материјалима	7.1	12	8.8	17	28.7	14
Пољопривредне науке	7.5	16	8.7	16	25.5	19
Друштвене науке - опште	8.1	17	8.3	13	27.9	15
Науке о биљкама и животињама	8.4	18	9.2	18	26.4	18
Психијатрија/психологија	9.0	20	9.2	18	25.0	20
Геонауке	8.8	19	9.5	21	27.1	16
Економија и бизнис	9.9	22	9.2	18	24.8	21
Математика	9.5	21	9.8	22	23.9	22

полуживој референци = медијан старости референци у радовима објављеним у часопису одређене године;

полуживој цитатаи = медијан старости радова датог часописа цитираних од стране других часописа у току одређене године;

Прајсов индекс = проценат референци цитираних у часопису одређене године које нису старе више од пет година

Можда би то прошло без реакције да аутор није себи допустио малициозност где не би смео. Тобоже узгред он износи две тобоже минорне, али у ствари компромитујуће опаске на рачун СЦИИндекса:

(1) У вези с нашом констатацијом да је СЦИИндекс, приликом његовог иницијалног формирања, придружена у целини једна база за друштвене науке (СоциоФакт), он поставља питање "да ли има смисла прекопирати једну базу података да би се направила друга". Ово се мора разумети као алузија на то да је СЦИИндекс производ неке импровизације, а можда и етички спорне манипулације.

Најпре, ту полуреченицу ауторову не би похвалио многи наставник логике. Како се то копирањем прави нешто друго? Шта ту може бити резултат, ако не то исто, оно прво? Такође, из те опаске види се непознавање једне области технолошког развоја у коју се Б.Ј.Д. упуће. Свако упућен у ту област препознаће да иза нашег

описа и термина "придружити" стоји једна важна и захтевна технологија: интеграција база података. Интеграција база је све пре него банална операција, далеко од сваког копирања. Из контекста се види да је реч о два различитим базама које покривају различите временске периоде, а тематски се делом прекривају. Када су и платформа и модел, односно структура података у два база хетерогени, а то се види из описа двеју база [7,8], њихово обједињавање представља сложен технолошки захват. Ако се нечим у вези са СЦИИндексом можемо похвалити онда је то његова висока интегрисаност с другим изворима, која је без премца. Од домаћих извора то су, нпр. Виртуелна библиотека Србије и Репозиторијум НБС, а од међународних неколико најважнијих библиографских база укључујући *Chem-Port*. Како је наш критичар, хемичар, могао то да не уочи, ако већ није бацио поглед на наслове радова који сведоче о томе да је интеграција СЦИИндекса предмет

нашег континуираног настојања [9-11]? Како то да се није запитао да ли је то зато да бисмо се ми, ето, нечим бавили или можда зато да бисмо обезбедили СЦИИндексу као евалуативној алатки највећу могућу тачност, робусност и интегритет података, недостижан другим националним цитатним базама?

Алузијом на аутоплагирање, Б.Ј.Д. дира у једну осетљиву тачку, што му верујем и није била намера. Наиме, СоциоФакт није развијан средствима из јавних извора. Створен је и одржан дуги низ година искључиво волонтерским радом и личним улагањима његових аутора. Придружујући га СЦИИндексу они су се одрекли права на накнаду у корист припадника научне заједнице Србије, укључујући наравно и Б.Ј.Д. Јасно је да он до тог "поклона" не држи ни најмање. Није га ни примио, он СЦИИндекс не користи и открио га је сасвим случајно. Каже: "Листајући тако електронске базе података пут ме је навео на Српски цитатни индекс". СЦИИндекс има око 15.000 регистрованих корисника, више него Србија истраживача. Има између 5 и 10 хиљада посета дневно, изузетно много. Индексира радове објављене у свим домаћим хемијским часописима, укључујући и радове и цитате Б.Ј.Д. Реиндексира их у *Google Scholar*, захваљујући чему обезбеђује српским ауторима већу видљивост на Интернету него што је имају истраживачи знатно развијенијих средина. Користи се у систему одлучивања о истраживачима Србије запосленим у јавном сектору. За тај и такав извор Б.Ј.Д., запослен на једном државном институту, није чуо, већ га открива пуким случајем. То, наравно, није зато што он не користи Интернет, на против, већ зато што је СЦИИндекс слабо видљив, безначајан, некористан.

(2) Аутор такође замера СЦИИндексу што "неке радове који би у тој бази требали да буду индексирани [није] нашао". Притом ни не наговештава који би то радови имали бити. Зашто то не каже, барем у једној реченици? Зар је простор у часопису тако скуп? Зар није био ред да се читаоцима саопшти о каквим је радовима реч, па нека они сами оцене да ли је то мањкавост са становишта сваког од њих појединачно? И шта значи "требало да буду"? Надам се не према његовом очекивању, укусу или потреби, већ према дефиницији садржаја базе и критеријума за цитабилност радова, пошто је реч о цитатном индексу. Ако је тако како би морало да буде, онда аутор белешке тврди да СЦИИн-

декс није комплетан, да су неки радови намерно или омашком изостављени? И заиста, при одржавању библиографских база дешавају се пропусти, у неким случајевима масовно. За изворе попут база важи исто што и за сагове: ниједан не ради сасвим тачно, али је сваки бољи него никакав. Како другима, тако се омашке догађају и нама, у СЦИИндексу. Једина разлика је у томе што се оне нама дешавају ређе. Ево понуде аутору белешке: Ако научним средствима, дакле у оквиру студије која може да издржи репликацију, покаже да у СЦИИндексу има више недостајућих радова него у било ком другом цитатном индексу, укључујући и оне најскупље (*WoS* и *Scopus*), издавач СЦИИндекса ће му надокнадити сав труд по цени човек-дана која се користи на његовом институту, увећаној за 100%. Не мислимо да је оваква понуда неозбиљна, нити без преседана. Мислимо да би министарство надлежно за науку као финансијер одржавања СЦИИндекса веома поздравило те резултате и да би их радо објавило мноштво уредника, не само домаћих часописа.

Тиме не желим да кажем да је СЦИИндекс савршен. Да тако мислимо ми у ЦЕОН-у не бисмо радили на његовом унапређењу, што управо чинимо. Аутор ове белешке могао је СЦИИндексу да нађе многе реалне мањкавости, а да бисмо му на томе били захвални. За тако нешто није неопходно да буде информатолошки експерт. Довољно би било да је као обичан корисник показао да СЦИИндексу недостаје нешто што је потребно њему и његовим колегама, истраживачима из области хемије. Могао је да буде користан и у супротном смеру, да с ослоном на информације из СЦИИндекса покаже шта недостаје радовима у области хемије. Толико тога би могло бити боље, а види се из показатеља у Библиометријском извештају о часописима (<http://scindeks-bic.ceon.rs>), који су изведени из СЦИИндекса. То је могао да учини користећи управо показатељ који га узбуђује, старост литературе у домаћим хемијским часописима, а која је упола већа него у светским часописима (табела 2). Уместо да уради било шта од тога, он је одлучио да на СЦИИндексу тренира своју строгост. Одабрао је један од најмање важних детаља да би у њему препознао фиктивну претњу за ширу област науке којој припада. Бранећи је од ветрењача, опазио је и неке слабости СЦИИндекса које само за њега постоје.

Табела 2. Старост литературе у домаћим часописима разврстаним у области Хемија и Материјали и хемијске технологије (према [12])

	полуживот референци	
	год	ранг
Рециклажа и одрживи развој	4.20	1
Текстилна индустрија	5.26	2
Наука безбедност полиција	7.18	3
Ecologica	7.62	4
J Min & Metal B Metallurgy	7.90	5

Zb Tehnol fak Leskovac	8.10	6
J Med Biochemistry	8.20	7
MATCH	8.23	8
J Technology & Plasticity	8.36	9
Техника	8.51	10
CI & CEQ	8.59	11
Acta periodica technologica	8.64	12
Tribology in Industry	9.00	13
Вода и санитарна техника	9.14	14
Хемијска индустрија	9.15	15
Бакар	9.17	16
J Serb Chem Society	9.66	17
Nucl Techn&Radiat Protect	9.80	18
Science of Sintering	10.21	19
Proc Appl Ceram	10.47	20
Sci Tech Rev	10.62	21
Металургија	10.77	22
Заштита материјала	12.53	23
Хемијски преглед	14.56	24
Kragujevac J Science	16.42	25

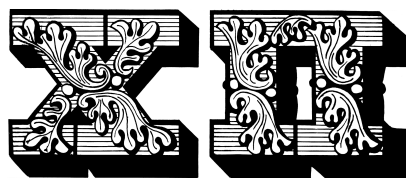
Свако има право на научну критику. Нигде не стоји да критика мора да буде добронамерна. Још мање се захтева да аутор има неко формално покриће за мандат критичара, неки доказ о експертизи, докторат из области, било шта слично. Може да буде саркастичан колико му драго. Међутим, мора, док је реч о науци, да се служи научним методом и научном аргументацијом. Изнад свега, мора да разуме меритум ствари. Што мање разуме, нека гледа да буде то смернији. Молијер је рекао: "То мора да је чаробно, не разумем то ни најмање". За то је добио бројне цитате, па и у научној литератури. Да је казао супротно, и уместо "чаробно" употребио, рецимо, "ужасно" или "глупо", не верујем да би то ико забележио.

ЛИТЕРАТУРА

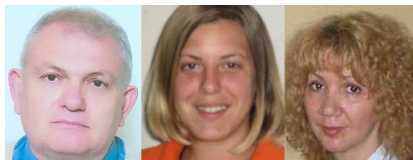
1. Drakulić, B.J., Srpski citatni indeks – pitanja i odgovori, *Hemijski pregleđ*, ovaj broj
2. Sjøberg, D.I.K., Confronting the myth of rapid obsolescence in computing research, *Communications of the ACM*, **53** (2010) 62-67
3. Lakatos, I., Science and pseudoscience. U *Philosophical Papers*; Worrall, J., Currie, G., Ur., Cambridge University Press: Cambridge, UK, **1** (1978)
4. Anecdotal evidence. *Wikipedia, the free encyclopedia* [online], http://en.wikipedia.org/wiki/Anecdotal_evidence, preuzeto 23.08.2012.
5. Cherry picking (fallacy). *Wikipedia, the free encyclopedia* [online], [http://en.wikipedia.org/wiki/Cherry_picking_\(fallacy\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Cherry_picking_(fallacy)), preuzeto 23.08.2012.
6. Knappenberger P.C., Comments on the testimony of dr. Richard Somerville, *SPPI Original Paper* [online],

http://scienceandpublicpolicy.org/originals/comments_on_dr_richard_testimony.html, preuzeto 23.08.2012.

7. Kosanović B.; Šipka P., SocioFakt - Jugoslovenska baza za društvene činjeničke nauke. U *Merenje u psihologiji*; Kostić, P., Ur., IKSI i Centar za primenjenu psihologiju: Beograd, **2** (1996) 85-95
8. Šipka, P., The Serbian Citation Index: Context and content. U *Proceedings of ISSI 2005 - 10th International Conference of the Society for Scientometrics and Informetrics*, Stockholm, Sweden, July 24-28, 2005; ISSI and Karolinska Univ. Press: Stockholm, 2005; 710-711
9. Šipka, P., Integracija sistema naučnih informacija u nacionalnoj ravni: Povezivanje citatnog indeksa s bazom tekućih projekata, U *Zbornik radova SNTPI '06, Sistem naučno-tehničkih i poslovnih informacija*, Kutlača, Đ., Ur., Fruška Gora, Oktobar 12-14, 2006; Narodna biblioteka Srbije: Beograd; 35-41
10. Šipka, P., Integracija informacionih izvora namenjenih vrednovanju naučnog učinka, U *Zbornik radova SNTPI '09, Sistem naučno-tehnoloških i poslovnih informacija*; Kutlača, Đ., Ur., Beograd Jun 19-20, 2009; Fakultet informacionih tehnologija: Beograd, 2009; 27-31
11. Šipka, P.; Kosanović, B., The national citation index as a platform to achieve interoperability of a national journals repository [online]. U *Third International Conference on Open Repositories*, Southampton, United Kingdom, April 1-4, 2008, http://pubs.or-08.ecs.soton.ac.uk/60/1/submission_158.pdf, preuzeto 23.08.2012.
12. Centar za evaluaciju u obrazovanju i nauci (CEON/CEES). *Bibliometrijski izveštaj o časopisima* [online], <http://scindeks-bic.ceon.rs>, preuzeto 23.08.2012.



ВЕСТИ из ШКОЛЕ ВЕСТИ за ШКОЛЕ



Иван ГУТМАН¹, Јелена БУРЂЕВИЋ¹, Драгица ТРИВИЋ²

¹ Природно-математички факултет Крагујевац (gutman@kg.ac.rs, jddjurdjevic@gmail.com)

² Хемијски факултет Београд (dtrivic@chem.bg.ac.rs)

ЕФИКАСНОСТ НАСТАВЕ ХЕМИЈЕ - ИСТИНЕ И ЛАЖИ

У чланку описујемо резултате провере неких најосновнијих хемијских знања ученика основних и средњих школа, као и сјуденатија хемије. Намера нам није да изазовемо утисак на коме ће се све и завршити, него акцивноснои којима ће се сјање мењати.

ПОЧЕТНА БЛАМАЖА

Мотивација за истраживање о коме је у овом чланку реч, потекла је са једног предавања из Физичке хемије за студенте друге године хемије на Природно-математичком факултету у Крагујевцу. Ова предавања већ три деценије држи један од аутора овог чланка. У оквиру наставне јединице о изотопима, он је поменуо тешку воду, D₂O. Да би илустровао колико се тешка вода разликује од обичне, навео је да је њена температура топљења 3,8 °C. Онда је, на своју несрећу, упитао студенте: "Колика је температура топљења обичне воде?" У учионици је завладао мук. Да би избегао недоумице, питање је преформулисао овако: "На којој температури се топи лед?" Нико од петнаестак присутних студената није знао одговор.

Догодило се то у пролеће 2012. године.

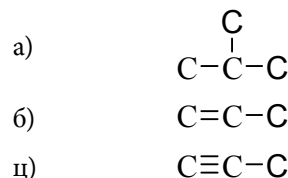
После овог непријатног искуства, одлучили смо да познавање основних хемијских чињеница проверимо на нешто већем "узorkу". Неке од резултата до којих смо дошли приказујемо у овом чланку.

ТЕСТ И ТЕСТИРАЊЕ

Саставили смо тест од следећих једанаест питања

- Колика је температура топљења воде?
- Заокружи тачан одговор. Атом је:
 - ненаелектрисан
 - позитивно наелектрисан
 - негативно наелектрисан
- Колико атома се налази у молекулу амонијака, NH₃?
- Која је разлика у хемијској структури између масти и уља?
- Шта су валентни електрони и шта они одређују у Периодном систему елемената?

- У датим структурним формулама допиши водоникове атоме:



- Процес који се изводи приликом печења ракије је (заокружи тачан одговор):
 - кристализација
 - сублимација
 - дестилација
 - филтрација
- У језгру атома се као елементарне честице налазе

- Колика је температура топљења леда?
- Повежи супстанце, које се користе у свакодневном животу, са одговарајућим хемијским формулама (испред хемијске формуле упиши одговарајуће слово):

a) кухињска со	_____ NaOH
b) креда	_____ NaHCO ₃
c) ракија	_____ CaCO ₃
d) жива сода	_____ CH ₃ COCH ₃
e) есенција	_____ C ₂ H ₅ OH
f) сода-бикарбона	_____ HCl
g) ацетон	_____ NaCl
h) сона киселина	_____ CH ₃ COOH
- Одреди коефицијенте у хемијској једначини: H₂ + O₂ → H₂O

На наведена питања одговарали су ученици основних школа, средњих школа и студенти друге и четврте године хемије. Тестирање је извршено у три основне школе у Крагујевцу (са 59+52+50 ученика, укупно 161), у две основне школе у Београду (са 40+38 ученика, укупно 78), у две средње школе у Крагујевцу и једној у Београду (са 93+51+61 ученика, укупно 205), на Хемијском факултету у Београду (са 17 студената II године) и на Природно-математичком факултету у Крагујевцу (са 18

студената IV године), укупно 479 тестираних особа. Време за израду теста био је један школски час.

Тестови су били анонимни и апеловало се на ученике/студенте да не преписују. Из неких одговора се, ипак, јасно види да је преписивања било. Нешто много горе догодило се у основним школама у Београду, о чему ће бити више речи касније.

Из постављених питања јасно је какву врсту хемијског знања смо хтели да проверавамо. Иако би, стриктно говорећи, на сва постављена питања требало да знају одговор већ и основци, били смо свесни да ће нека питања за њих бити тешка (посебно 4, 6 и 10). Питање 1 може изазвати недоумицу, јер за лаике “вода” је синоним за течну воду. Зато смо исто питање формулисали и под бројем 9, где недоумице више не може бити. Ова два питања су у тесту намерно постављена далеко једно од другог.

РЕЗУЛТАТИ ТЕСТИРАЊА

Читаоце “Хемијског прегледа” не желимо да оптеретимо претераним статистичким детаљима, те зато у Табели 1 наводимо само проценте тачних одговора. Дајемо их одвојено за основце, средњошколце и студенте. Из разлога који ћемо убрзо видети, у Табели 1 су одвојено наведени резултати из две београдске основне школе.

Одвојено ћемо анализирати резултате тестирања за студенте, средњошколце и основце.

Студентски хемије

Оптимисти ће из Табеле 1 закључити да ситуација и није јако лоша. Импонује чињеница да су студенти стопостотно одговорили на два питања из непосредне праксе (7 и 10) и да задовољавајуће добро знају основне теоријске појмове опште (2,3,8) и органске хемије (6), макар на нивоу основне школе. Међутим, само две трећине студената зна разлику између уља и масти, а тек половина (!!!) температуру топљења леда. (У свим тестираним групама, знатно је већи број тачних одговора на питање 9 него на еквивалентно питање 1, што треба да буде поучно и за састављаче тестова. Питање треба да буде формулисано тако да ученика не доводи у недоумицу.) Чињеница да око 10% студената није тачно одговорило на питање 3, указује да и на овом нивоу

Табела 1. Процент тачних одговора у различитим групама испитаника.

питање	факултети	средње школе	основне школе КГ	основне школе БГ
1	23	16	6	94
2	97	80	89	97
3	89	77	66	94
4	69	15	7	68
5*	71	24	20	42
6	94	58	61	51
7	100	81	56	95
8	83	64	49	92
9	51	37	21	90
10	100	14	10	50
11	97	70	61	92

*Код питања број 5 прихватили смо и делимично тачне одговоре.

образовања код једног броја студената постоје проблеми у вези с квантитативним значењем хемијских формула. И о томе би требало размислити с обзиром да у хемији интезивно комуницирамо користећи се хемијским симболима, формулама и једначинама.

Средњошколци

Резултати које су постигли средњошколци очекивано су слабији од студентских. Не изненађује да су слабо одговорили на питање 10, али су зато већ добро упућени у технологију производње ракије. Већина разуме основне особине атома и молекула (2,3,8), али разлика између масти и уља (4) им је углавном нејасна.

Основци (без резултата из београдских школа)

Уз неколико часних изузетака (питања 2, 3, 6, 11), видимо да већина ученика основних школа има нејасна или никаква знања о основним хемијским појмовима. Тек половина од њих зна структуру атома (8), а сваки трећи није схватио појам молекула.

Запањујуће је да тек сваки трећи средњошколац и сваки десети (!!!) основац зна да се лед топи на нула степени. На овај и њему сличне недопустиве “рупе” у образовању грађана наше земље морала би се обратити пажња. Оне би се веома лако могле отклонити, вероватно још у нижим разредима основне школе (под условом да је некога брига за тако нешто).

Резултати шестна у две београдске школе

Из Табеле 1 се види да резултати тестирања ученика у два београдским основним школама значајно одступају од осталих. На многа питања ови ученици су “одговорили” боље од студената хемије, а углавном су били два, три, па и десет пута бољи од својих крагујевачких вршњака. Једино на питање 6 су одговорили слабије, а то је баш оно питање чије решење се не може “дошапнути” речима. Јасно је да је посредни превара, при чему је индикативно да је тестирање у обе школе извела иста особа, наставница хемије у тим школама. Закључке препуштамо читаоцима.

Када се варало на једном оваквом, анонимном и неслужбеном тестирању, можемо само слутити шта се чини у другим, важнијим приликама, рецимо код мале матуре.

Но, и то је слика данашње наставе хемије, и не само хемије, и не само наставе.

Abstract

EFFICIENCY OF TEACHING OF CHEMISTRY – TRUTH AND LIES

Ivan GUTMAN, Jelena ĐURĐEVIĆ, Dragica TRIVIĆ,
University of Kragujevac, Faculty of Science and Faculty
of Chemistry, University of Belgrade

University students of chemistry, as well as high school and elementary school students, were tested for knowledge

of basic chemical facts, that all are taught in elementary school. Whereas the majority of university students are familiar with these facts, the situation in secondary and especially elementary schools appears to be much worse. Ten percent of university chemistry students could not correctly determine the number of atoms in the molecule NH_3 . A quarter of secondary-school and a third of elementary-school students failed at the same task. A drastic example is that only every second chemistry student, every third secondary-school student, and every tenth elementary-school student knows at which temperature ice melts.



Александар ДЕКАНСКИ, Владимир ПАНИЋ, ИХТМ – Центар за електрохемију, Београд и
Драгана ДЕКАНСКИ, Галеника А.Д. - Институт, Земун
E-mail: aleksandar@dekanski.com, panic@ihtm.bg.ac.rs, ddekan@sezampro.rs

<http://www.researcherid.com>

Почаст и признање које смо добили у Уводнику претходног броја Хемијског прегледа представља велику част за нас те овим путем желимо да се захвалимо Уредништву часописа на томе.

Тих неколико редова нас је подсетило да смо први чланак под насловом **Хемија на Интернету**, објавили у броју 43(2), 2002 године. Након што смо рукопис послали Уредништву, оно нас је замолило да га претворимо у рубрику, што смо ми са задовољством прихватили. Рубрика је добила име по наслову тог првог чланка, и у њој је до данас објављено 38 чланака. Како је то у Уводнику прошлог броја назначено „*Ту рубрику смо зајочели онда кад нам је свима Интернет био нешто изузетно, ново и неизвесно*.“ Данас када нам је Интернет нешто свакодневно, уобичајено, па чак и неопходно, потреба за нашом рубриком је нестала, мало тога новог, занимљивог и непознатог бисмо могли открити већини читалаца Хемијског прегледа. Зато овај 39. наставак пишемо као опростажни, мислимо да би било лепо да се и официјелно опростимо од читалаца и закључимо рубрику. Чланак зато неће бити уобичајене дужине, а за тему смо изабрали један сервис **Thomson Reuters**-а за који сматрамо да није широко познат, а може бити користан свим истраживачима, од почетника до оних најутледнијих и најiskusнијих.

Сервис је потпуно бесплатан, под условом да корисник има приступ базама и сервисима Thomson Reuters-а, што и имају сви они који Интернету приступају са академске мреже Србије.

Након што се на основној страници пријавите, добићете свој ID број, који ће вам омогућити да креирате своје листе публикација, као и да направите свој беџ (*Badge*) и креирате мрежу својих сарадника (*Collaboration Network*) и аутора које сте цитирали у својим публикацијама (*Citing Articles Network*). Пре тога морате да унесете своје публикације у листу под именом **My Publications**.

Листа се формира помоћу пречице Додај (*Add*), а чланци се у њу могу унети на један од три начина:

- Претрагом Thomson Reuters-овог сервиса **Web of Knowledge** (односно Web of Science);
- Претрагом сервиса **EndNote Web**
- Слањем (upload) фајла у **RIS** формату (развијен од стране Research Information Systems). У питању је једноставан текстуални документ који садржи податке о цитираности публикације, у формату погодном за размену и коришћење у различитим базама. Овај формат подржава велики број цитатних индекса, као што су: Google Scholar®, Web of Knowledge®, Ovid®, Science Direct, OCLC®. Документ са подацима о цитираности могуће је експортирати из њих (детаљније информације су доступне на адреси: www.refman.com/support/risformat_intro.asp).

Једном креирана листа се може ажурирати помоћу опције *Manage*.

Податке из листе је могуће презентовати јавности креирањем беџа, у три брза корака, који резултирају ге-

нерисањем једноставног кода који се може интегрисати на вашу личну WEB страницу или WEB страницу ваше институције на којој сте представљени. Превлачењем миша преко беца појављује се пливајући прозор са основним подацима о вама (који ће се подаци, сем имена и вашег ID-а појавити одређујете сами – опција *Manage Profile*).

Како један такав бец изгледа можете видети на личној страници једног од аутора чланка: www.dekanski.com – горњи леви угао.

У дну беца налази се линк који отвара нови прозор са потпуним информацијама које сте учинили јавно доступним. Поред листе ваших публикација, могуће је

извршити преглед њихове цитираности (опција *Citation Metrics*) и аутоматски генерисаних *Collaboration Network* (списак до 20 коаутора са којима сте најчешће публиковали заједничке радове) и *Citing Articles Network* (списак до 20 аутора чије сте радове најчешће цитирали).

Поред основне листе публикација могу се креирати и додатне, за личне потребе или се учинити јавно доступним (опција *Publication Groups*).

Овај сервис ће вас ослободити сталног ажурирања ваше библиографије, она ће бити, уз само неколико кликова мишем, увек ажурна и на сваком компјутеру са Интернет конекцијом доступна.



ПРИКАЗ УЏБЕНИКА

Назив уџбеника: Експериментална катализа

Аутори: Ерне Е. Киш, Гизела А. Ломић, Радмила П. Маринковић-Недучин, Горан Ц. Бошковић, редовни професори Технолошког факултета у Новом Саду и Татјана Ј. Вулић, доцент Технолошког факултета у Новом Саду.

Издавач: Технолошки факултет, Универзитет у Новом Саду

Година: 2009.

CIP – Каталогизација у публикацији библиотеке Матице српске, Нови Сад

ИСБН 978-86-80995-71-7

Књига “Експериментална катализа” је писана као уџбеник за студенте основних, дипломских и докторских студија у области хемијског инжењерства, хемијске технологије, хемије и физичке хемије. Структура и садржај књиге су прилагођени овом основном циљу, али су аутори, кроз систематично и детаљно изложу материју усмерену на приказ најважнијих области експерименталне катализе, обухватили и додатне садржаје интересантне и корисне не само у образовном процесу него и у области примене истраживања различитих каталитичких феномена. Ова књига по свеобухватности приказане материје, значају и садржају знатно превазилази оквире уџбеничког материјала и представља допринос литератури на српском језику из значајне области катализе. Књига има 243 страна, састоји се од 13 поглавља + прилог.

У поглављу УВОД (поглавље 1) дати су; Општи појмови; Подела каталитичких реакција; Суштина каталитичког дејства; Компоненте хетерогених катализатора; Хемијска, термичка и механичка стабилност ка-

тализатора; Физичко-хемијске особине катализатора; Активност и селективност катализатора; чиме су дефинисане основни појмови у хетерогеној катализи. Из овог приказа читалац се уводи у детаљну проблематику књиге.

МЕТОДЕ СИНТЕЗЕ И ПРИПРЕМЕ КАТАЛИЗАТОРА (поглавље 2), обухватају све релевантне поступке који се користе у индустријској производњи али и у лабораторијској припреми катализатора. Описане су следеће методе хемијске припреме: Метода таложења, импрегнације, механичког мешања компонената; електролитичка и метода јонске измене. Поглавље обухвата и поступке који доводе катализатора до коначне активне форме: калцинацију и активацију катализатора, пасивирање, (стабилизација) и обликовање катализатора.

ТРАНСПОРТ, ЛАГЕРОВАЊЕ И ОДЛАГАЊЕ КАТАЛИЗАТОРА (поглавље 3), је описано кратко и језгровито. Ово поглавље је врло значајно за познавање, пре свега индустријске примене катализатора.

Познавање структуре каталитичких система је од велике важности како за примену тако и за развој нових активнијих катализатора. Ова проблематика је обухваћена у наредним поглављима. У поглављу ИСПИТИВАЊЕ СТРУКТУРЕ КАТАЛИЗАТОРА ПРИМЕНОМ X-ЗРАКА, (поглавље 4) описано је: Испитивање структуре катализатора применом X-зрака на кристалном праху у циљу идентификације компонената катализатора; и Примена дифракције X-зрака за одређивање величине кристалита катализатора.

Поред структурних особина неопходно је познавање и одређивање морфолошких својстава катализатора, те су у поглављу ИСПИТИВАЊЕ МОРФОЛО-

ГИЈЕ КАТАЛИЗАТОРА, (поглавље 5) детаљно описане најсавременије трансмисионе (ТЕМ) и сканирајуће електронске микроскопске методе (SEM).

ОДРЕЂИВАЊЕ ТЕКСТУРАЛНИХ СВОЈСТАВА КАТАЛИЗАТОРА (поглавље 6), обухвата: Карактеризацију текстуре катализатора; Одређивање укупне порозности катализатора; Одређивање привидне и стварне густине; Методе одређивања специфичне површине; Принципе одређивања количине адсорбованог гаса; Ленгмирову и ВЕТ-ову адсорпциону изотерму, Одређивање расподеле величине пора по пречницима применом Келвинове једначине.

У поглављу ИСПИТИВАЊЕ АКТИВНИХ ЦЕНТРА ХЕТЕРОГЕНИХ КАТАЛИЗАТОРА (поглавље 7), су обухваћене технике за мерење дисперзности и активне површине катализатора; Пулсна техника, Гасна титрација, Температурно програмирана редукција (TPR) и десорпција (TPD).

У поглављу 8 описана су КИСЕЛО-БАЗНА СВОЈСТВА ХЕТЕРОГЕНИХ КАТАЛИЗАТОРА. Дате су методе испитивања природе, количине и јачине кисело базних својстава катализатора.

ОДРЕЂИВАЊЕ ТЕРМИЧКИХ СВОЈСТАВА КАТАЛИЗАТОРА (поглавље 9), обухвата: Термогравиметријску анализу (TGA); Диференцијалну термогравиметрију (DTG); Диференцијалну термичку анализу (DTA); и Диференцијалну сканинг калориметрију (DSC). У књизи је указано на могућност примене термичких метода за одређивање механизма и кинетике физичких и хемијских трансформација, као и на могућност одређивања стабилности и регенерације катализатора.

За примену катализатора је од изузетног значаја познавање процеса ПРЕНОСА МАСЕ ДО ЗРНА И У ЗРНУ КАТАЛИЗАТОРА, што је кратко, али врло прегледно описано у поглављу 10.

МЕХАНИЧКА ОТПОРНОСТ КАТАЛИЗАТОРА (поглавље 11), је једна од најважнијих особина индустријских катализатора. Поглавље обухвата: Испитивање механичке отпорности катализатора у статичким и динамичким условима; Испитивање механичке от-

порности катализатора на притисак, удар и абразију са одговарајућим приказом резултата.

У поглављу 12. је описано ОДРЕЂИВАЊЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА. Дати су: Општи појмови; Дефиниција и мерење активности и селективности катализатора у шаржним и проточним условима. Као пример за каталитичку реакцију чврсто-гасовито дато је одређивање активности катализатора Pt/Cl-Al₂O₃ у изомеризацији n-хексана, а за каталитичку реакцију чврсто-течно изабрана је реакција за фотокаталитичку разградњу фенола у воденим растворима.

У поглављу 13, МИКРОСКОПСКЕ И СПЕКТРОСКОПСКЕ МЕТОДЕ, сажето су описане сложене инструменталне методе које се користе у фундаменталним испитивањима катализације. Већина ових инструменталних техника још увек није доступна у научним институцијама наше земље, али је информација о могућностима њихове примене у испитивању феномена катализације корисна као допуна општем знању о савременој методологији истраживања, а посебно у налажењу страних институција које располажу овим техникама као партнера заједничким истраживањима у Европском истраживачком простору (ERA) и глобалном окружењу.

У Прилогу књиге дати су основни појмови у области катализације којима се студенти сусрећу у уџбеничкој, стручној и научној литератури. Ови појмови су дати и на српском и на енглеском језику ради лакшег сналажења студената и других корисника овог уџбеника у читању литературе која је доминантно на енглеском језику.

Методе описане у књизи углавном се заснивају на примени експерименталних техника и на огледима који су извели аутори ове књиге у току својих истраживања, као и на дугогодишњем искуству у настави из области катализације на свим нивоима студија. Књига је писана латиничним писмом. Цртежи, слике и дијаграми су врло квалитетни.

Др Радослав МИЋИЋ



ВЕСТИ ИЗ СХД

УСПЕШНО ПРВО УЧЕШЋЕ СРБИЈЕ НА МЕЂУНАРОДНОЈ ХЕМИЈСКОЈ ОЛИМПИЈАДИ

Овог лета екипа Србије је први пут учествовала на Међународној хемијској олимпијади (IChO). 44. међународна хемијска олимпијада је одржана од 21. до 30. ју-

ла у Вашингтону. На такмичењу ученика средњих школа учествовале су екипе из 72 земље, укупно 283 ученика. Наш тим чинили су ученици који су освојили



Екипа Србије: Златко Јончев, Видак Раичевић, Филип Илић и Милица Лазаревић (слева надесно)

од 2. до 5. места на републичком такмичењу у категорији III и IV разред, будући да се првак државе определио да учествује на Међународној физичкој олимпијади: Златко Јончев (Медицинска школа „Др Андра Јовановић“, Шабац), Видак Раичевић (Гимназија „Исидора Секулић“, Нови Сад), Милица Лазаревић (XIII београдска гимназија) и Филип Илић (XIII београдска гимназија). Двонедељне припреме (максимална дужина према пропозицијама) одржане су на Природно-математичком факултету у Нишу, под руководством др Нике Радуловића, и на Хемијском факултету у Београду, под руководством др Душана Сладића, који су као ментори водили такмичаре на олимпијаду и учествовали у раду међународног жирија.

Прво учешће Србије на олимпијади је било успешно. Наши такмичари су се добро показали. Видак Раичевић је освојио бронзану медаљу са 68,16 (од максималних 100), а Златко Јончев са 65,55 поена похвалницу. Филипу Илићу са 63,08 поена је недостајало 1,87 поена за похвалницу. Победник је Флоријан Бергер из Немачке, другопласирани ученик је Мин-Ву Бае из Јужне Кореје, а трећепласирани Џих-Џинг Џанг из Кинеског Тајпеја. Иако такмичење није екипно, по броју освојених награда најуспешнија је била Јужна Кореја. Треба имати на уму да многи такмичари похађају школе које су специјализоване за наставу природних наука са врло обимним наставним програмом хемије.

Такмичење је одржано на Универзитету Мериленда (University of Maryland) у месту Колеџ Парк (College Park) у близини Вашингтона, док је завршна свечаност одржана у самом Вашингтону на Универзитету Џорџтаун (Georgetown University). Америчко хемијско друштво је као организатор уложило огромне напоре да успешно организује овако велику манифестацију. Ипак, било је извесних организационих пропуста, а највећи је био накнадно поништавање дела једног од

укупно два практична задатка, јер наведене концентрације раствора за титрацију нису, по свој прилици, биле тачне у свим лабораторијама.

Теоријски део такмичења носи максимално 60, а практични 40 поена. Теоријски део се састојао од 8 задатака. Први задатак се односио на хемију бора, његове хидриде и друга једињења. Други задатак је такође био из неорганске хемије и бавио се хемијом комплекса платине, изомеријом и кинетичким проучавањима супституционих реакција квадратно-планарних комплекса. Трећи задатак се односио на сложене равнотеже у растворима који садрже молибдатне и тиомолибдатне јоне, а четврти кристалном структуром и реакцијама керамичких материјала. Пети задатак је био из биоорганске хемије и односио се на реакције алкиловања дезоксирибонуклеинске киселине, реактивност и синтезу алкилујућих агенаса. Захтеви у

шестом задатку су били да се идентификују интермедијери и реагенси у органској синтези од 11 корака, при чему је било потребно и знање NMR спектроскопије. Седми задатак се односио на регио-, енандио- и дијастереоселективност Дилс-Алдрове реакције. Осми задатак је био из физичке хемије и тицао се енергетских нивоа полицикличних ароматичних угљоводоника, укључујући графене. Теоријски део такмичења је трајао пет сати. Практични део такмичења, који је трајао такође пет сати, састојао се од два задатка. Први задатак се односио на кинетику, изотопски ефекат и механизам јодовања ацетона под киселим условима. Требало је одредити ред реакције по сваком реактанту, константе брзине, деутеријумски кинетички изотопски ефекат, при чему се од такмичара очекивало да сами одаберу концентрације, и одатле извести закључке о механизму реакције. У другом задатку се од такмичара очекивало да синтетичу комплекс мангана(II) са бис(салицилиден)етилендиамином у што вишем приносу, и да провере чистоћу производа танкослојном хроматографијом. Одређивање оксидационог броја метала у приложеном узорку комплекса јодиметријском титрацијом је накнадно избачено из бодовања. Задаци и друге информације везане за олимпијаду се могу наћи на сајту www.icho2012.org.

Средства потребна за котизацију, припреме и путовање обезбедили су Српско хемијско друштво, факултети, IUPAC, Министарство просвете и науке и већи број домаћих фирми које се баве продајом хемикалија и лабораторијске опреме.

Треба очекивати да ће се успешни наступи такмичара из Србије наставити и наредних година. Следећа олимпијада је идућег јула у Москви.

Душан Сладић