



# '21

# ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД

год. 62

бр. 5 (новембар)

YU ISSN 04406826  
UDC 54.011.93



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

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

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

**Први доктори  
хемије у Србији**

# ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД CHEMICAL REVIEW



Годиште 62

број 5  
новембар

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

Volume 62  
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  
Јелена Радосављевић, Наталија Половић и Воин Петровић

УРЕЂИВАЧКИ ОДБОР

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

Годишња чланарина, укључује часопис „Хемијски преглед“, за 2021. годину износи:  
- за све запослене и студенте докторских студија ..... 2.500,00  
- за професоре у основним и средњим школама .....1.400,00  
- за пензионере, студенте основних и мастер студија,  
ђаке и незапослене.....1.200,00  
- претплата за школе и остале институције..... 5.000,00  
- за чланове и институције из иностранства. .... € 70

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

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

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

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

## САДРЖАЈ

### ЧЛАНЦИ

Андреј КУКУРУЗАР, Иван ГУТМАН  
*Andrej KUKURUZAR, Ivan GUTMAN*

ФОСФИН НА ВЕНЕРИ  
*PHOSPHINE ON VENUS* ..... 102

Миљан БИГОВИЋ, Марија КАЛУЂЕРОВИЋ,  
Јована ЈОВАНОВИЋ, Јелена ЧАМЏИЋ,  
Дамњан НУЏУЛОВИЋ  
*Miljan BIGOVIĆ, Marija KALUĐEROVIĆ,  
Jovana JOVANOVIĆ, Jelena ČAMDŽIĆ,  
Damnjan NUCULOVIĆ*

ШИФОВЕ БАЗЕ – СТРУКТУРА, СИНТЕЗА И ПРИМЈЕНА  
*SHIFF BASES - STRUCTURE, SYNTHESIS AND APPLICATION* 104

Вера ОБРАДОВИЋ  
*Vera Obradović*

МЕХАНИЧКА СВОЈСТВА АРАМИДНИХ КОМПОЗИТА  
*MECHANICAL PROPERTIES OF ARAMID COMPOSITES* ... 111

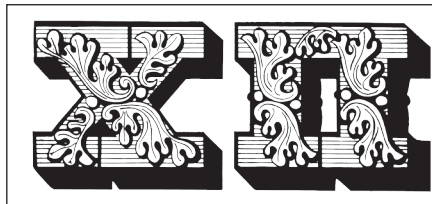
Милан БЈЕЛИЦА, Марко МАРКОВИЋ,  
Мирјана СИМИЋ-ПЕЈОВИЋ, Никола ЦВЈЕТИЋАНИН  
*Milan BJELICA, Marko MARKOVIĆ,  
Mirjana SIMIĆ-PEJOVIĆ, Nikola CVJETIĆANIN*

КОМПЈУТЕРИЗОВАНИ СИСТЕМ ЗА  
ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКА МЕРЕЊА  
*COMPUTER-AIDED SYSTEM FOR  
ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS* ..... 117

### ВЕСТИ из / за ШКОЛЕ

Авнија У. ВЕЈСЕЛИ  
*Avnija U. Vejseli*

ПИСАНА ПРИПРЕМА ЗА ЧАС ХЕМИЈЕ - КАРБОНИЛНА  
ЈЕДИЊЕЊА (ПРИРОДА КАРБОНИЛНЕ ГРУПЕ,  
ДЕФИНИЦИЈА И НОМЕНКЛАТУРА)  
*LESSON PLAN FOR CHEMISTRY CLASS - CARBONYL  
COMPOUNDS (NATURE OF CARBONYL GROUP, DEFINITION  
AND NOMENCLATURE)* ..... 121



## УВОДНИК

Недавно откриће да атмосфера планете Венере садржи мале количине фосфина,  $\text{PH}_3$ , представља велико изненађење за астрономе. У немогућности да се нађе објашњење за ову појаву, разматрана је могућност да на Венери постоји неки облик живота, потпуно различит од земаљског. У чланку **Андреја КУКУРУЗАРА** (Хемијски факултет, Београд) и **Ивана ГУТМАНА** (Природно-математички факултет, Крагујевац), под насловом „Фосфин на Венери“, аутори су описали најважније хемијске аспекте ове проблематике.

\* \* \*

Под одговарајућим условима амонијак или примарни амини могу реаговати са алдехидима или кетонима, формирајући имине. Имини представљају азотне аналоге кетона и алдехида, у чијим молекулима уместо карбонилне групе постоји двострука веза угљеник – азот, која је преко атома азота повезана са алкил- или арил- групом, што ова једињења чини изузетно стабилним. Имини је први пут синтетисао италијански научник немачког порекла Хуго Шиф (Hugo Schiff) 1864. године, због чега цела ова класа једињења по њему носи назив Шифове базе. То је веома распрострањена група једињења, која настају кондензацијом карбонилних једињења (алдехида или кетона) са амонијаком или примарним аминима. Њихова синтеза је релативно једноставна па се ова једињења због тога све чешће синтетишу, а примену налазе у различитим областима науке (хемија, биохемија, медицина, материјали). С обзиром на то да су електрон- доноси, тј. да по Луисовој теорији спадају у базе, веома су погодни за грађење комплексних једињења са јонима прелазних метала, а та једињења показују висок степен антиоксидативне, антитуморске и антимицробне активности. Шифове базе имају велики значај у фармацији и медицини због широког спектра биолошких активности. Имају велики потенцијал да постану алтернатива за лечење разних болести за које до сада не постоји адекватна терапија. Због релативно једноставне синтезе, ова једињења су све интересантнија и све се чешће користе. Податак о ими- нима у чланку под насловом „Шифове базе – *структура, синтеза и примена*“ описали су **Миљан БИГОВИЋ** (Природно-математички факултет Универзитета Црне Горе), **Марија КАЛУЂЕРОВИЋ**, (Металуршко-технолошки факултет Универзитета Црне Горе), **Јована ЈОВАНОВИЋ**, **Јелена ЧАМЦИЋ** и **Дамњан НУЏУЛОВИЋ** (сво троје са Медицинског факултета Универзитета Црне Горе).

\* \* \*

Апсорбовање и брзо расипање енергије удара дефинишу балистичка својства материјала. Жилавост влакана и њихово издужење при лому представљају најважнија својства текстилне заштитне опреме. У ову групу спадају влакна као што су полиарамиди (*Kevlar, Twaron, Kolon, Technora*), полиетиленска влакна великих перформанси (*Dyneema, Spectra*), поли (пиробисимидазол), (*M5*), и поли (бензобисоксазол), (*Zylon*).

Основна функција панцир прслука је да заустави пројектил. Веома је важно његово апсорбовање енергије удара у виду расејања укупне кинетичке енергије тако да се мали део преноси на тело. Кинетичка енергија је дефинисана масом пројектила и његовом брзином. Већа кинетичка енергија узрокује већу деформацију тканине. Ако брзина метка прелази допуштenu границу, тада долази до пробоја тканине. Зато је потребно да се унапреде различите струк-

туре тканина у циљу заустављања пројектила када његова кинетичка енергија прелази границу апсорбовања енергије слојева тканина. О материјалима у виду тканина, који садрже влакна велике жилавости и користе се у антибалистичкој заштити због своје мале густине, велике отпорности на удар и високог капацитета апсорбовања енергије удара, **Вера ОБРАДОВИЋ** (Иновациони центар Технолошко-металуршког факултета у Београду) је написала чланак под насловом „*Механичка својства арамидних композиција*“.

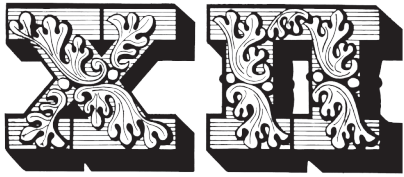
\* \* \*

Умрежавање лабораторијске инструментације у нашој научној заједници и даље представља егзотични изазов, а не правило. Из искуства можемо потврдити да у највећем броју случајева крајњи корисници уређаја гледају на њихово повезивање с рачунаром као на нешто нејасно и споредно. Ако и постоји функционалност умрежавања, не улази се у то шта је и како је подешено, већ се прећутно, и веома доследно, спроводи принцип неталасања, јер би се у супротном нешто могло покварити. Посебан проблем представљају инструменти који су софтверском лиценцом везани за конкретан рачунар чији је радни век доста краћи од радног века инструмента. Тако се долази у парадоксалну ситуацију да инструмент постаје непогодан за коришћење због рачунара који му деградира перформансе. Додамо ли томе и недоступност драјвера за инструменте старије генерације, јасно је да немали број уређаја због проблема с умрежавањем има значајно умањену употребну вредност. **Милан БЈЕЛИЦА**, **Марко МАРКОВИЋ**, **Мирјана СИМИЋ-ПЕЈОВИЋ**, (сво троје са Електротехничког факултета, Универзитет у Београду) и **Никола ЦВЈЕТИЋАНИН** (Факултет за физичку хемију Универзитет у Београду) описали су у раду под насловом „*Компјутеризовани систем за електрорхемијска мерења*“, своја искуства у решавању поменутог проблема. Поред изузетне подршке за математичка израчунавања и графички приказ резултата, слободни софтверски алат Python пружа и могућност за слање и читање података са свих актуелних рачунарских интерфејса. То га чини нарочито занимљивим за управљање лабораторијским инструментима и аутоматизацију мерних процедура.

\* \* \*

У рубрици Хемија из/за школе **Авнија У. ВЕЈСЕЛИ** (професор хемије у Економско-туристичкој школи, Драгаш) припремио је за професоре хемије чланак „*Писана историја за час хемије - карбонилна једињења*“. У овој писаној припреми акценат је на изгледу табле и подршци процесу учења коју може да пружи добро планирано и организовано записивање на табли. Процес учења обухвата и слушање излагања наставника, читање информација које наставник записује на табли, записивање истих у свеску, као и анализирање садржаја записаног на табли у завршном делу часа (јер слика говори хиљаду речи). Информације које су записане на табли, формуле, слике, скице, таблице, требало би да олакшају разумевања наставне јединице. Све оно што наставник записује на табли током обраде наставне јединице написано је у припреми писаним словима (италиком). Изузетак су формуле које се на табли пишу, то јест цртају. У прилогу, на крају припреме, дата је слика која приказује планирани изглед табле.

**Ратко М. ЈАНКОВ**



## ЧЛАНЦИ



Андреј КУКУРУЗАР, Хемијски факултет, Београд  
(e-mail: [andrejkukuruzar.so@gmail.com](mailto:andrejkukuruzar.so@gmail.com))

Иван ГУТМАН,  
Природно-математички факултет Крагујевац,  
(email: [gutman@kg.ac.rs](mailto:gutman@kg.ac.rs))

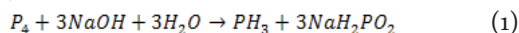
### ФОСФИН НА ВЕНЕРИ

Недавно откриће да атмосфера планете Венере садржи мале количине фосфина,  $\text{PH}_3$ , представља велико изненађење за астрономе. У немогућности да се нађе објашњење за ову појаву, разматрана је могућност да на Венери постоји неки облик живота, потпуно различит од земаљског. У овом чланку описујемо најважније хемијске аспекте ове проблематике.

#### ФОСФИН

Фосфин је безбојан гас, једињење фосфора и водоника, формуле  $\text{PH}_3$ . Мирис му је крајње непријатан, и подсећа на бели лук (или, по другима, на трулу рибу). Изузетно је отрован. За човека је смртоносан у концентрацији од 1000 ppm у ваздуху, током 5 минута.

Фосфин се на уобичајени начин добија реакцијом белог фосфора са раствором натријум-хидроксида:



Иако се у уџбеницима често наводи да је спонтано запаљив, доказано је да је чист фосфин стабилан. С друге стране, при реакцији (1), у траговима се ствара и нестабилни дифосфан,  $\text{P}_2\text{H}_4$ , од кога потиче запаљивост, али и непријатан мирис. Фосфин се веома слабо раствара у води (0,3 g/l). Водени раствор нема ни изразито базан, ни кисео карактер. По томе се разликује од амонијака,  $\text{NH}_3$ , фосфину сродног хидрида азота, који се у води веома добро раствара и даје базну реакцију.

Фосфин није често коришћен у хемијским лабораторијама и мали број хемичара се током свог рада сусреће са овом супстанцом. Углавном се више примењују деривати фосфина, где су атоми водоника замењени неким другим атомима или групама. На пример, трифенилфосфин је чест реагенс у хемијским реакцијама. Фосфин највећу примену налази као пестицид, на пример за директно запрашивање штеточина из одеће, или као родентицид – отров за глодаре.

За уништавање пацова не користи се сам фосфин, већ фосфида метала – соли изведене из фосфина – који хидролизом, разлагањем у воденом раствору киселине, ослобађају фосфин. Фосфида цинка или алуминијума ( $\text{Zn}_3\text{P}_2$ ,  $\text{AlP}$ ) се највише користе, а због њихове велике реактивности не постоји опасност да се штетно дејство пренесе на друге животиње или човека. За случај да друге животиње, или људи, случајно прогутају препарат, треба употребити једињења антимоноа која изазивају брзу реакцију повраћања, чиме је онемогућено ослобађање фосфина у желудачној киселини. Разлог зашто и пацови или други глодари неће повратити отров, лежи у њиховој физиолошкој немогућности да повраћају.

#### ВЕНЕРА

Венера је друга (по близини Сунцу) планета сунчевог система, док је Земља трећа. Она је нама најближа планета. После Месеца, она је најсјајнији објекат на ноћном небу. Има језгро од гвожђа око којег је кора састављена од силикатних минерала. Површина Венере има температуру око  $400^\circ\text{C}$ , што значи да на њој не може бити течне воде. Притисак на површини износи 93 bar, што је око сто пута више него на Земљи. Самим тим, атмосфера Венере је око сто пута гушћа него Земљина. Атмосфера Венере, која нас у овом чланку највише занима, састоји се од 96,5% угљен-диоксида и 3,5% азота, док су у малим количинама присутни оксиди сумпора, угљен-моноксид и гасови 18. групе периодног система (највише аргон). Садржај водене паре је незнатан, само 0,0020%. Већи део планете је стално прекривен облацима који се углавном састоје од сумпорне киселине.

Читаоци заинтересовани за више података о Венери могу да их потраже у некој књизи о астрономији,<sup>2,3</sup> и свакако да погледају на интернету.

## ОТКРИЋЕ ФОСФИНА У АТМОСФЕРИ ВЕНЕРЕ

Као што смо у уводу већ рекли, група астронома коју је предводила Џејн Гривс

(Jane Greaves) са Универзитета у Кардифу и Кембриџу, са сарадницима из Велике Британије, САД и (једним) из Јапана, открила је трагове фосфина у атмосфери Венере.<sup>1</sup> Они су снимали спектар електромагнетног зрачења Венере у милиметарском опсегу таласних дужина и регистровали линију која потиче од фосфина, тачније од његовог ротационог спектра.

На основу обраде резултата у оригиналном раду, закључено је да је фосфин присутан у концентрацији око 20 ppb (делова на милијарду). Касније је, као одговор на примедбе друге групе, поновљена обрада резултата и концентрација PH<sub>3</sub> је исправљена на вредност 1-5 ppb. До овога је дошло јер је опсерваторија у којој је снимљен спектар направила грешку у обради сирових података. Једно од објашњења „детекције“ линије фосфина је да се заправо уочава линија која потиче од молекула SO<sub>2</sub>, који је доста заступљен састојак атмосфере Венере.<sup>4</sup> Ова могућност је доста разрађена и има своје присталице, али су аутори оригиналног рада остали при мишљењу да се сигнал не може приписати молекулу SO<sub>2</sub>.

Подсећамо да фосфин постоји на планетама са редуktivном атмосфером и температурама довољно високим (више од 800 K) да његово стварање буде термодинамички фаворизано. Тада фосфин практично представља укупну количину фосфора у атмосферама џиновских планета.<sup>5</sup> Такве су гасовите џиновске планете Сунчевог система, Јупитер (4,8 ppm PH<sub>3</sub>) и Сатурн (15,9 ppm). На стеновитим планетама, као што је Венера, фосфин се не може добити неким до сада предложеним механизмом у концентрацијама довољно високим да би био детектован. На Земљи се фосфин јавља као индустријски загађивач, али и као производ анаеробне микробне активности, због чега је предложено да може бити индикатор постојања организама који га производе на егзопланетама.

Важно је напоменути да је фосфин непостојан у атмосфери, јер се разлаже под утицајем ултраљубичастог сунчевог зрачења, било директном фотодеградацијом или у реакцији са другим молекулима катализованом светлосћу. Да би концентрација фосфина била довољно висока да се он може детектовати, неопходно је да се фосфин стално обнавља (ако му се концентрација не мења, значи да су брзине настајања и нестајања једнаке). Други могући извори фосфина (геохемијски и фотохемијски), на основу досадашњих сазнања, не могу стварати фосфин довољном брзином.

## ЖИВОТ НА ВЕНЕРИ ???

Фосфор је један од елемената неопходних за живот каквим га познајемо на Земљи. Налази се у живим организмима у релативно великим количинама. Између осталог, улази у састав молекула нуклеинских киселина, ДНК и РНК, који чине гене и носе наследне информације. Такође, важан је део фосфолипида – молекула који изграђују биолошке мембране. У наведеним примерима, као и у већини других биомолекула који га садрже, фосфор се налази у највишем оксидационом стању (+5), у облику фосфата. Неоргански фосфати су најзаступљенији облик фосфора у Земљиној кори, а код кичмењака костима дају чврстоћу. Позната су једињења фосфора у нижим оксидационим стањима, међу којима је фосфин (PH<sub>3</sub>) „најредукованији” облик, али она немају иоле значајнију улогу у биохемијским процесима (у земаљским организмима).

Аутори рада<sup>1</sup> помињу као једно могуће објашњење постојања фосфина у атмосфери Венере деловање некаквих живих организама. То је, разуме се, изазвало велику пажњу јавности, и о томе су писали и говорили, како они који знају тако и они који појма немају. Ми се у овом чланку „држимо по страни“ односно, избегавамо спекулације.

Атмосфера Венере је екстремно кисела и сува због великих количина CO<sub>2</sub> (главни састојак) и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Због велике количине угљен-диоксида и других гасова стаклене баште, површина Венере има температуру око 700 K (430°C). Просечна атмосферска влажност на Венери износи око 0,002%, што је мање од најнижих вредности влажности ваздуха забележених на Земљи. Како је за живот сличан оном на нашој планети неопходна вода, проблем је очигледан. Предложено је да би се микроорганизми могли развијати у капима које формирају облаке у атмосфери Венере на висини од око 55 km, где је температура оптимална за развој живота (око 30°C). Не треба се заварати – ово нису капи воде, већ би се боље могле описати као капи сумпорне киселине у којима је растворена нека мања количина воде. Фосфин је детектован баш у овом појасу атмосфере. Недостатак ове теорије је то што се капи временом повећавају док не достигну неку критичну масу, када почињу да „тону” под утицајем гравитације. Како се капи спуштају, температура расте и оне испаравају пре него што достигну површину планете. Предлог који би решио овај проблем јесте да се у капима стварају исушени, заштићени облици микроорганизма, својеврсне споре, које би биле отпорне на високу температуру и ношене конвекцијом ка вишим слојевима атмосфере, где би се око њих формирале нове капи, након чега би наставиле физиолошку активност.<sup>6</sup>

Да би се присуство фосфина у атмосфери Венере потврдило, потребно је коришћење телескопа који се налази у свмиру, што ближе самој планети, а најбоље би било слање летелица које ће узорковати и непосредно анализирати атмосферу планете. NASA већ планира нова истраживања која ће обухватити овакве подухвате. Иако би постојање живота на суседној планети било невероватно откриће, много је вероватније да ћемо доласком до нових података открити досад непознат механизам по коме долази до стварања фосфина, или ће бити утврђено да фосфина заправо нема. Док чекамо расплет ове приче, нама остаје само да маштамо о могућностима постојања живота ван граница плаве планете. Ове мисли би нас посебно могле обузети када на ноћном небу угледамо сјајну Венеру или можда неку далеку галаксију.

### ВРАТИМО СЕ У СТВАРНОСТ.

Када се разматра идеја да на Венери постоји неки облик живота, ваља се подсетити „Принципа Шерлока Холмса“: *Када елиминирате оно што је немогуће, што је од преостане, без обзира колико изгледало невероватно, мора бити истинито.*

Чувени детектив (да је данас међу нама) рекао би: *„Нема ваљаног доказа о животи на Венери, пре- да даље истраживајте.“*

### ABSTRACT

#### PHOSPHINE ON VENUS

Andrej Kukuruzar, University of Belgrade, Faculty of Chemistry

Ivan Gutman, University of Kragujevac, Faculty of Science

A recent discovery that the atmosphere of planet Venus contains minor amounts of phosphine is briefly presented, together with basic data on phosphine and on Venus. Some scholars expressed the opinion that phosphine on Venus is being produced by some sort of life forms. This hypothesis is discussed. Our opinion is that more research and more data are needed before any conclusion on this matter can be reached.

### LITERATURA

1. J. S. Graeves i 18 koautora, Phosphine gas in the cloud decks of Venus, *Nature Astronomy* 5 (2021) 655-664.
2. V. Vujanović, *Astronomija, Školska knjiga, Zagreb, 1989.*
3. M. Knežević, *Astronomija, Spremo, Novi Sad, 2009.*
4. A. P. Lincowski i 9 koautora, Claimed detection of PH<sub>3</sub> in the clouds of Venus is consistent with mesospheric SO<sub>2</sub>, *Astrophys. J. Lett.* 908 (2021) L44.
5. C. Visscher, K. Lodders, B. Fegley, Atmospheric chemistry in giant planets, Brown dwarfs, and low-mass dwarf stars II. Sulfur and phosphorus, arXiv:astro-ph/051136v2 (2006).
6. S. Seager i 6 koautora, The Venusian lower atmosphere haze as a depot for desiccated microbial life: A proposed life cycle for persistence of the Venusian aerial biosphere, *Astrobiology* 21 (2021) <http://doi.org/10.1089/ast.2020.2244>



Милјан БИГОВИЋ<sup>1</sup>, Марија КАЛУЂЕРОВИЋ<sup>2</sup>, Јована ЈОВАНОВИЋ<sup>3</sup>,  
Јелена ЧАМЦИЋ<sup>3</sup>, Дамњан НУЏУЛОВИЋ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Природно-математички факултет Универзитета Црне Горе, Црња Вашингтона бб, 81 000, Подгорица), <sup>2</sup>Металуршко-технолошки факултет Универзитета Црне Горе, Црња Вашингтона бб, 81 000, Подгорица, <sup>3</sup>Медицински факултет Универзитета Црне Горе, Крушевац бб, 81 000, Подгорица (miljan@ucg.ac.me, marijakaludjerovic.9@gmail.com, jokicajoka1212@gmail.com, jelenaa.camdzic@gmail.com, nuculovic9@gmail.com)

## ШИФОВЕ БАЗЕ – СТРУКТУРА, СИНТЕЗА И ПРИМЈЕНА

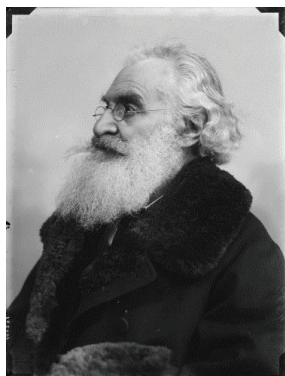
Шифове (Schiff) базе су веома распрострањена група једињења, која настају кондензацијом карбонилних једињења (алдехида или кетона) са амонијаком или примарним аминима. Њихова синтеза је релативно једноставна па се ова једињења због тога све чешће синтетишу, а своју примјену налазе у различитим областима науке (хемија, биохемија, медицина, материјали). С обзиром на то да су елек-

трон донори, тј. да по Луисовој (Lewis) теорији спадају у базе, јако су погодне за грађење комплексних једињења са јонима прелазних метала, а та једињења показују висок степен антиоксидативне, антигуморске и антимиљробне активности. И саме Шифове базе имају велики значај у фармацији и медицини због широког спектра биолошких активности које посједују. Имају велики потенцијал

да постану алтернатива за лијечење разних болести за које до сада не постоји адекватна терапија. Због релативно једноставне синтезе, ова једињења су све интересантнија и све се чешће користе.

## УВОД

Имине је први пут синтетисао италијански научник њемачког поријекла Хуго Шиф (Hugo Schiff) 1864. године, због чега цијела ова класа једињења по њему носи назив Шифове базе (Слика 1). Под одговарајућим условима, амонијак или примарни амини могу реаговати са алдехидима или кетонима формирајући имине. Имини представљају азотне аналоге кетона и алдехида, гдје је умјесто карбонилне групе заступљена двострука веза угљеник – азот, која је преко атома азота повезана са алкил- или арил- групом, што ова једињења чини изузетно стабилним. [1]



Слика 1. Хуго Шиф (1834-1915)

[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hugo\\_Schiff\\_04.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hugo_Schiff_04.jpg)

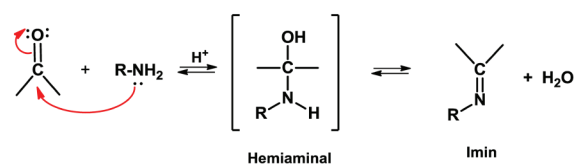
За имине је карактеристично да садрже азотинску ( $-C=N-$ ) функционалну групу која се понаша као Луисова (Lewis) база. Њихово истраживање, првенствено због једноставног начина синтезе, врло је динамично. Општа формула Шифових база је  $RN = CR'R''$ , при чему  $R$ ,  $R'$  и  $R''$  могу да буду алкил-, арил-, хетероарил-, циклоалкил-групе и слично. Електрофилни угљеник и нуклеофилни азот у иминској групи омогућавају везивање за различите нуклеofile или електрофиле, при чему може да дође до инхибиције циљаних болести, ензима, ДНК репликације и слично. [1,2]

## ШИФОВЕ БАЗЕ – СИНТЕЗА И РЕАКЦИОНИ УСЛОВИ

Синтеза Шифових база из алдехида једноставнија је него из кетона због мањих стерних сметњи (мањи стерни захтјеви, уз стереоелектронске ефекте су, уједно, и разлог веће реактивности алдехида у односу на кетоне). Шифове базе се најчешће добијају мијешањем еквимоларних количина алдехида или кетона и примарног амина у присуству по-

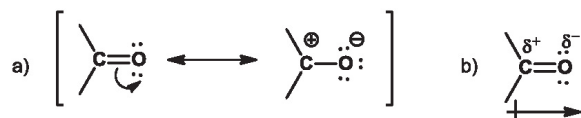
годног поларног протичног растварача. Реакција добијања Шифових база припада класи реакција које се називају нуклеофилне адисије. Реакција је реверзибилна и може се одигравати уз загријавање у киселој или базној средини. [3] Као и амини, и имини посједују базне особине.

Формирање имина је примјер реакције кондензације, чији је општи облик приказан на слици 2. Под реакцијом кондензације се подразумијева спајање два или више молекула, уз одузимање малих молекула попут воде, алкохола, хлороводоника или сирћетне киселине. У биолошким реакцијама се издваја најчешће вода. [4]



Слика 2. Реакција кондензације

Важно је истаћи да је сама карбонилна група стабилизована резонанцијом, а да се у њој, усљед различитих електронегативности атома који је чине, врши раздвајање наелектрисања (шаржи) па тако угљеников атом постаје парцијално позитиван (електрофилан), док је кисеоников атом парцијално негативан (нуклеофилан, слика 3):



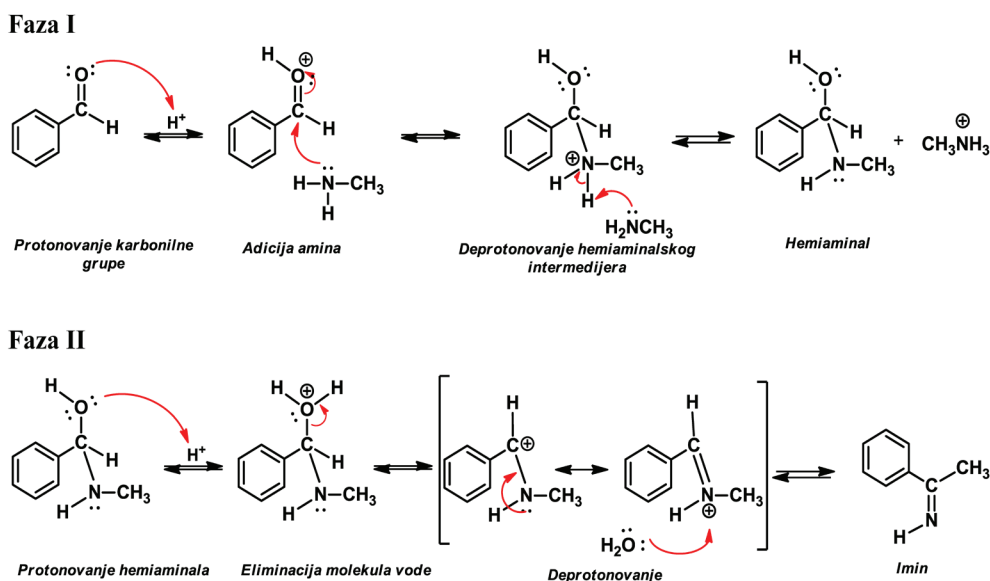
Слика 3. а) Резонанциона стабилизација; б) поларизација карбонилне групе

На примјеру синтезе метил-имина бензалдехида објаснићемо детаљан механизам ове реакције, као и утицај рН-вриједности средине на ток саме реакције. Реакција се одвија у двије фазе (слика 4).

Механизам настајања имина започиње нуклеофилним нападом аминског азота на парцијално позитиван електрофилни угљеников атом карбонилне групе. Након тога долази до депротонавања атома азота из хемиминалног интермедијера помоћу новог молекула полазног амина, што доводи до настајања нестабилног једињења које спада у класу хемиаминала (хемиаминал је тип хемијског једињења који има хидроксилну и амино-групу везане за исти атом угљеника)<sup>1</sup> [1]

Друга фаза започиње протонавањем хемиаминала. Елиминацијом молекула воде, интермедијерни хемиаминал (преко резонанционо стабилизова-

<sup>1</sup> Већина органских једињења која за исти С-атом имају везане двије исте или међусобно различите функционалне групе су нестабилна (хемиаминали, еноли, геминални диоли и сл), док су нека, попут amino- или хидроксикиселина прилично стабилна.

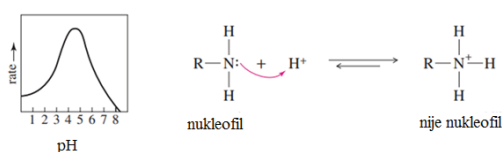


Слика 4. А – Кисело-катализована адисија амино-групе на карбонилну групу.

Б – Кисело-катализована дехидратација

ног карбокатјонског интермедијера) се депротонује и прелази у имин (долази до формирања двоструке везе). Корак који одређује брзину и степен одигравања реакције је дехидратација интермедијарног хемиаминала.[3]

Оптимална средина за успјешно извођење реакција грађења Шифових база је благо кисела. Шта би се десило када би средина постала превише кисела? Пошто су амини једињења, у случају високе концентрације  $H^+$ -јона дошло би до њиховог протоновања. Протонован амин више није нуклеофилан и на тај начин је први корак синтезе блокиран. Уколико је рН-вриједност раствора нешто већа, концентрација протона је ниска да би се омогућило протоновање  $OH^-$ -групе и стварање добре одлазеће групе (воде) у кораку дехидратације. [5] Киселина (додата у каталитичкој количини) је потребна за други корак, али смо видјели да може да омета први. Јасно је да неки компромис мора да постоји. Без киселог катализатора реакција је веома спора, иако у неким случајевима може и даље да се одвија. Показало се да је формирање имиња најбрже у интервалу рН-вриједности 4–6 (слика 5).



Слика 5. Оптимална рН-вриједност за синтезу имиња

Све чешће се за синтезу имиња користе протични растварачи због већег приноса, али и због добијања чистијих производа.[6]

Настајање имиња је реверзибилно (повратно), и већина имиња се може хидролизovati назад у амин и полазно карбонилно једињење. По принци-

пу микроскопске реверзибилности можемо рећи да је механизам хидролизе имиња обрнут механизму њиховог настајања. [1]

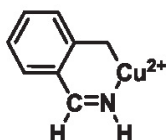
У општем случају, имини су довољно стабилни да би били изоловани само ако угљеник или азот иминске двоструке везе имају за себе везан ароматични супституент.[5] Код неких Шифових база установљено је да хидролитичко раскидање азометинске групе може бити спрјечено ако азот из иминске групе учествује у формирању водоничних веза. Слично томе, координација азометинског азота са металним јонима значајно омета хидролитичку разградњу.[7]

Имини који настају у реакцији карбонила са амонијаком су веома нестабилни, али се могу детектовати у раствору. Имин метанала ( $CH_2=NH$ ), на примјер, разлаже се на температурама изнад  $-80^\circ C$ , док је имин бензалдехида стабилан и може се детектовати UV-спектроскопијом. Имини у којима је за азот везана нека електронегативна група су углавном стабилни: ови примјери укључују оксиме, хидразоне и семикарбазоне као специфичне деривате амонијака. [5] Шифове базе ароматичних карбонилних једињења су знатно стабилније и лакше се синтетишу од оних које настају реакцијом алифатичних алдехида и кетона. Узрок томе је релативна нестабилност као и способност полимеризације Шифових база алифатичних карбонилних једињења за разлику од ароматичних које су стабилније услед конјугације и термодинамичке стабилности ароматичног прстена (бензеновог или хетероцикличног). Присуство ароматичног језгра на атомима из двоструке везе угљеник-азот у значајној мјери доприноси употреби Шифових база у области фармакологије, органске, неорганске и аналитичке хемије. [3]



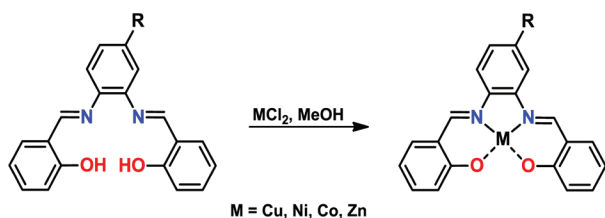
## КОМПЛЕКСИ СА ШИФОВИМ БАЗАМА

Лиганди са азотом, сумпором и кисеоником (као донорима електрона) су један од главних центара истраживања координационе хемије. Шифове базе су једињења која су такође позната по томе што са јонима прелазних метала граде координациона (комплексна) једињења. Присуство слободног електронског пара у  $sp^2$ -хибридизованој орбитали азота имино-групе доприноси њиховој хелирајућој способности. Могу бити бидентатни, тридентатни и полидентатни лиганди и градити комплексе са свим металима d-блока и лантаноидима. Сулфонамидске Шифове базе и њихови метални комплекси заузимају значајно мјесто у медицинској хемији због својих разноврсних биолошких својстава.[7] Међу првим синтетисаним комплексима је био дис(салицилалдимино) - комплекс бакра (II), приказан на слици 6. Послије тога је Schiff синтетисао фенил- и арил-деривате. [8]



Слика 6. Бис (салицилалдимино) комплекс  $Cu(II)$

Додатно повећање биолошке активности у рокује додавање електронима богатих атома или атомских група (-OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH...) које се налазе у одговарајућем положају и које додатно доприносе координацији (слика 7) [9]. Ова особина им омогућава да налазе потенцијалну примјену у разним гранама индустрије. Многи од ових комплекса су биолошки активни, а има једињења са каталитичком активношћу, нека се чак користе као боје. [10] Једињења Шифових база са јонима прелазних метала потенцијално се могу користити као лекови за циљање ћелија рака као и у производњи агрохемикалија. [11]

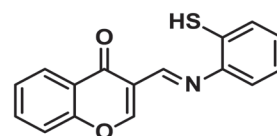


Слика 7. Примјер синтезе комплекса Шифове базе са јонима прелазних метала

Иако је азот из иминске групе и сам способан да дјелује као Луисова база (донор електрона) металним јонима, стабилна координација се обично постиже када се метални јон координује са другим електрон донорским групама молекула лиганда на начин да формира стабилан (обично) хелатни прстен од 5 или 6 чланова. [7]

Токсичност комплекса је обрнуто пропорционална радијусу металног јона, јер смањење поларибилности метала, може повећати липофилност и пропустљивост комплекса кроз мембрану што може да доведе до ометања нормалних процеса у ћелији. [12]

Велики број студија истиче да метални комплекси посједују већу биолошку активност него слободне Шифове базе. [13] На примјер, резултати једне студије у којој су синтетисани и окарактерисани лиганди и комплекси 3-формил хромона (1,4-бензопирона, слика 8) са  $Co^{2+}$  показују да сви  $Co(II)$  комплекси имају бољу антимикуробну активност од лиганата [14].



Слика 8. Шифова база дериват хромона

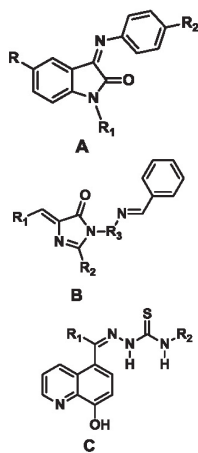
Координација/хелирање металног јона смањује његову поларност, највише због парцијалног дијелења његовог позитивног наелектрисања са донорским групама у хелатном комплексу. Због тога се повећава липофилност централног металног јона, што олакшава његову пропусност кроз липидни слој мембране бактерије и тако повећава истовремено и његову активност. Ови комплекси ометају процес ћелијског дисања и тако блокирају синтезу протеина, што онемогућава даљи раст организма. Осим тога, многи други фактори као што су растворљивост, диполни моменат и проводљивост комплекса могу бити разлог њихове значајне антимикуробне активности. [14]

## БИОЛОШКИ ЗНАЧАЈ

Шифове базе су једињења која настају у живим организмима као међупроизводи бројних ензимима катализованих реакција. Те реакције су већином трансминације, трансалдолазне реакције, деградације и синтезе аминокиселина. Помажу приликом откривања структуре биомолекула и у разумијевању биолошких процеса у живим организмима. Могу се користити за имобилизацију ензима. Због добре биолошке активности и мало изражене токсичности код виших кичмењака и људи, Шифове базе су веома занимљиве за истраживање. [11] Последњих година, резистенција бактерија на антибиотике представља све већи проблем и због тога су нам неопходни нови антимикуробни лијекови. Такође, учесталост канцера и метаболичких болести, као што је дијабетес, све је већа. За многе од ових болести не постоји још увијек ефикасна терапија. Шифове базе су због тога јако значајне,

јер показују широк спектар активности због којих би могле постати потенцијални кандидати за алтернативне лекове, али још увијек нису адекватно испитане у том смислу. [15] Постоји велики број истраживања која се баве њиховим антиинфламаторним, аналгетичким, антимикробним, антиконвулзивним, антитуберкулозним, антиканцерогеним, антихелминтичким, антиоксидативним и другим ефектима. Атом азота из азометинске групе може да омета нормалне ћелијске процесе тако што формира водоничне везе са активним центрима разних ћелијских конституената. Бројне студије сугеришу да инкорпорација прстенова који садрже хетероатоме у близини азометинске групе, повећава потенцијал Шифових база у њиховој анти туморској, антималярној, антимикробној, антивиралној, антипролиферативној и антинеопластичној активности. [16]

Нпр. деривати изатина познати су као потенцијални антиконвулзиви, а деривати оксазолинона и имидазолинона имају антимикробно дејство на врсте *B. subtilis*, *K. pneumoniae* те гљивицу *C. albicans* (Слика 9). Такође, добре антиоксидативне способности показале су Шифове базе хитозана и карбоксиметил-хитозана. Нитро- и фенил- деривати Шифових база имају знатно бољу антибактеријску способност од несупституисаних Шифових база, али слабију активност од неких комерцијалних лекова. Антимикробне и анканцерогене активности откривене су код нитро- и халоген-деривата Шифових база. [11]



Слика 9. А- Schiff – ове базе деривати изатина ( $R = \text{Br}$ ,  $\text{NO}$ ;  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{COCH}_3$ ;  $R_2 = \text{NO}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ ) Б- деривати оксазолинона и имидазолинона ( $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $R_2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $R_3 = \text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) С- тиосемикарбазони ( $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $R_2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{ciklo} - \text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $R_3 = \text{H}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ )

Једињења која имају широки спектар активности су и тиосемикарбазони. Њихови деривати су карактеристични по својим антимикробним, антималаријским и антиканцерогеним активностима. Истраживања деривата хинолина такође показују

да ова једињења посједују антимикробна, антималаријска, антивирусна, антиканцерогена, имуномодулацијска, антиаритмијска и противупална дјеловања. [11]

## АНТИОКСИДАТИВНА АКТИВНОСТ

Оксидација органских материја се не може избјећи због њиховог постојања у атмосфери која је богата кисеоником и најчешће се јавља као спонтан процес посредован слободним радикалима, односно процес аутооксидације. [17] У природи, али и у индустријској производњи или лабораторији, најефективнији и најпогоднији начин да се заштити супстрат од оксидације је коришћење антиоксиданаса. Антиоксиданси дјелују тако што одлажу, успоравају или инхибирају процес аутооксидације. [17] На ефикасност антиоксиданса утиче велики број фактора, као што су њихове структурне карактеристике, концентрација, температура, врста супстрата који се оксидује, присуство про-оксиданаса, односно супстанци које убрзавају процес аутооксидације тако што исцрпљују антиоксидансе или убрзавају стварање слободних радикала. [18]

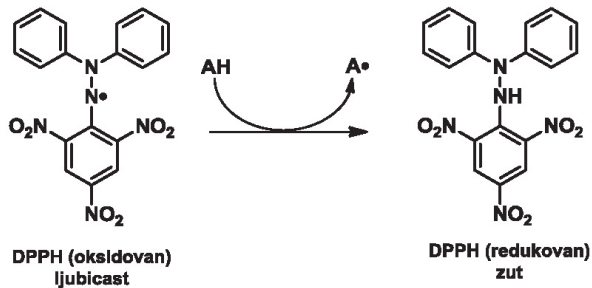
DPPH тест спада у групу индиректних метода за испитивање антиоксидативне активности. Заснива се на употреби обојеног и постојаног слободног радикала, који испитивани потенцијални антиоксиданси редукују, при чему долази до промјене боје раствора. Осим DPPH теста, у индиректне методе спадају и TEAC Тест (Trolox-Equivalent Antioxidant Capacity), Galvinoxyl тест и слично. [17]

DPPH је 2,2-дифенил-1-пикрилхидразил и представља  $\pi$ -радикал који је, за разлику од осталих, значајно стабилан и интензивно обојен, због чега има веома широку примјену. DPPH радикал се слабо раствара у неполарним растварачима, док у разним поларним органским растварачима показује значајну растворљивост. [19] DPPH тест се најчешће изводи у метанолном или етанолном раствору и оба функционишу подједнако добро.

DPPH радикал је стабилан радикал због делокализације електрона преко цијелог молекула. Стабилност DPPH радикала примарно потиче од стерних сметњи око двовалентног атома азота, али и (у мањој мјери), од ефекта који потиче од електрондонорске дифениламино-групе и од електронацепторске пикрил- групе. [19] Због делокализације електрона кроз цијели молекул, DPPH радикал не димеризује као већина осталих слободних радикала. [20] У раствору, као и у чврстом облику, радикал је присутан само у слободној мономерној форми. [19]

Делокализација узрокује љубичасту боју са апсорбацијом на 520 nm у раствору етанола. [20] Када дође до редукције DPPH радикала у присуству

H-донора (антиоксиданс), формира се DPPH-H хидразин и боја раствора прелази из љубичасте у свијетло жуту. (слика 10) Што је свјетлија боја раствора, испитивана супстанца поседује боља антиоксидативна својства. Уколико раствор остане љубичаст значи да није дошло до неутралисања DPPH радикала, што нам говори да испитивана супстанца не поседује антиоксидативну способност или је дошло до неких сметњи. Ова реакција се због тога може лако пратити уз помоћ UV-видљиве спектроскопије. [19]



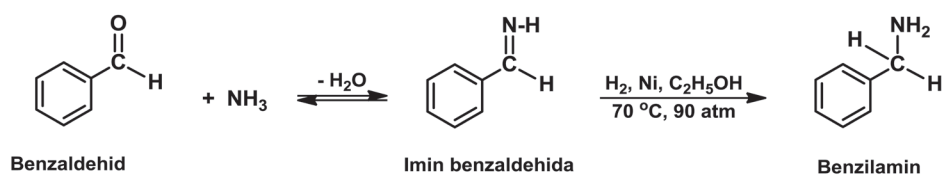
Слика 10. Схематски приказ реакције DPPH и антиоксиданса (AH) уз промјену боје раствора из љубичасте у жуту

Ова метода је брза, једноставна, јефтина и јако широко се користи за испитивање антиоксидативних својстава хране. Такође се користи за квантификовање антиоксиданса у комплексним биолошким системима, за чврсте и течне узорке. DPPH тест се сматра тачном методом и економски исплативом јер је радикал стабилан и није га потребно регенерисати. Ефикасност антиоксидативне активности се мјери на собној температури, због чега је ризик за термалну деградацију тестираних молекула елиминисан. [20]

## ОСТАЛЕ ПРИМЈЕНЕ

Имини су значајни и као прекурсорни за добијање једне важне класе органских једињења – амина. Наиме, једноставним експерименталним техникама се најприје синтетишу имини, који се потом редукују до амина (најчешће водоником у присуству адекватног катализатора или хидридним реагенсима). Ова секвенца реакција представља редуктивно аминавање, као што је приказано на слици 11. [1]

Занимљива је и чињеница да се Шифове базе користе и као инхибитори корозије због њихове



Слика 11. Редуктивно аминавање

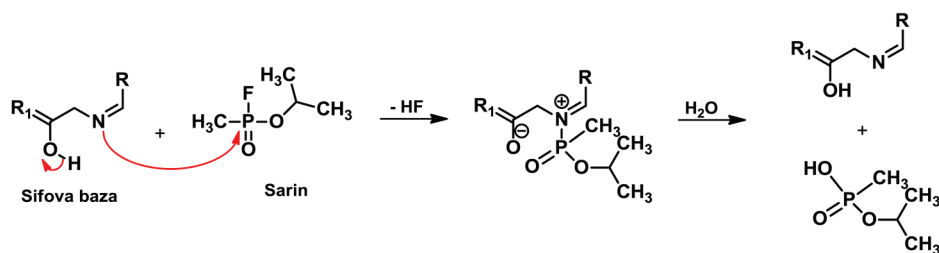
способности да формирају слој на површини материјала који је неопходно заштити. Многи комерцијални инхибитори укључују алдехиде или аmine, али због C=N-везе, Шифове базе су се показале ефикасније у многим случајевима. Молекул инхибитора треба да има центре способне за формирање везе са металном површином преношењем електрона. У таквим случајевима метал дјелује као електрофил, а инхибитор дјелује као Луисова база. Нуклеофилни центри, попут атома кисеоника или азота, заштитног једињења имају слободне електронске парове који заједно са атомима бензенских прстенова омогућавају стабилно формирање монослоја. [21]

Истражена је и примјена посебно дизајнираних Шифових база за сузбијање ефекта бројних хемијских токсичних супстанци које се користе као хемијско оружје. На примјер, сарин, који је орфаносфорно једињење означено као оружје за масовно уништење, напада нервни систем живих бића. Дат је општи механизам детоксикације помоћу Шифових база на слици 12, у коме се наводи да је исти механизам примјенљив и са другим Шифовим базама које садрже атом који је акцептор електрона, у близини атома азота из имино-групе. Слично томе, одлазећа група токсичног агенса (у овом случају сарина) може бити халогенид, као и тиолат, амин, алкохол, перфлуороалкилсулфонат, тозилат или цијанид. Дакле, разни хемијски токсини могу се неутралисати и учинити неефикасним управо помоћу Шифових база. [22]

Поред биолошких активности, Шифове базе се такође користе као катализатори, интермедијери у органским синтезама, боје, пигменти, стабилизатори полимера. [13]

## ЗАКЉУЧАК

Шифове базе су познате су по томе што се лако синтетишу из јефтиних, комерцијално доступних полазних материјала. Ово је важна група органских једињења која има широку примјену у хемији материјала, индустрији, а нарочито у области медицинске хемије, гдје показују широк спектар биолошких активности (антитуморске, антиоксидативне, антимицробне). У том смислу су се посебно добри показали комплекси Шифових база са јонима прелазних метала. Једна од значајних



Слика 12. Механизам детоксикације помоћу Шифових база

особина Шифових база и њихових комплекса је посједовање антиоксидативне активности. DPPH тест је метода која се често користи за испитивање антиоксидативне способности супстанци. Спада у групу индиректних метода које подразумевају употребу обојених и постојаних слободних радикала, које испитивани потенцијални антиоксиданси редукују, при чему долази до промјене боје раствора. Стога, и базе и комплекси са прелазним металима имају потенцијал да постану алтернатива за лијечење разних болести.

## ABSTRACT

### SHIFF BASES - STRUCTURE, SYNTHESIS AND APPLICATION

Miljan BIGOVIĆ<sup>1</sup>, Marija KALUĐEROVIĆ<sup>2</sup>, Jovana JOVANOVIĆ<sup>3</sup>, Jelena ČAMDŽIĆ<sup>3</sup>, Damijan NUCULOVIĆ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Faculty for Natural sciences and Mathematics, University of Montenegro, George Washington street nn, 81 000, Podgorica; <sup>2</sup>Faculty for Technology and Metallurgy, University of Montenegro, George Washington street nn, 81 000, Podgorica; <sup>3</sup>Faculty for Medicine, University of Montenegro, Krusevac nn, 81 000, Podgorica (miljan@ucg.ac.me, marija-kaludjerovic.9@gmail.com, jokicajoka1212@gmail.com, jelena.čamdžić@gmail.com, nuculovic98@gmail.com)

Schiff bases are very common compounds, which are formed by condensation of carbonyl compounds (aldehydes or ketones) with ammonia or primary amines. Their synthesis is relatively simple, so these compounds are therefore increasingly synthesized, and find their application in various fields (chemistry, biochemistry, medicine, materials sciences). Given that electron donors, ie. that according to Lewis' theory they belong to bases, they are very suitable for the construction of complex compounds with transition metal ions, and these compounds show a high degree of antioxidant, antitumor and antimicrobial activity. Schiff's bases themselves are of great importance in pharmacy and medicine due to the wide range of biological activities they possess. They have great potential to become an alternative for the treatment of various diseases for which there is no adequate therapy. Due to the relatively simple synthesis, these compounds are becoming more and more interesting and are being used more and more often.

## ЛИТЕРАТУРА:

- [1] L.G. Wade, (2013). Organic chemistry, Pearson; p. 18-16; p.12-1 – 12-10
- [2] Vollhardt, K. and Schore, N., Organska hemija, struktura i funkcija, Data Status, Beograd, 2004.
- [3] Brkić D, Sinteza, struktura i svojstva Šifovih baza izatina [doktorska disertacija], Beograd, Univerzitet u Beogradu 2018.
- [4] Reakcija kondenzacije. Wikipedia [https://sr.wikipedia.org/wiki/Reakcija\\_kondenzacije](https://sr.wikipedia.org/wiki/Reakcija_kondenzacije)
- [5] Clayden J, Greeves N, Warren S, (2001) Organic chemistry, 2nd edition, Oxford
- [6] Mirković M, Sinteza novih alifatičnih diiminodioksima i diamino – dioksima i njihovih helatnih kompleksa sa prelaznim i radioaktivnim metalima: potencijalna primena u medicine [doktorska disertacija], Beograd, Univerzitet u Beogradu, 2014. <http://nardus.mpn.gov.rs/bitstream/handle/123456789/5991/Disertacija3900.pdf?sequence=4&isAllowed>
- [7] Hameed, A., al-Rashida, M., Uroos, M., Abid Ali, S. and Khan, K.M. (2016). Schiff bases in medicinal chemistry: a patent review (2010-2015). Expert Opinion on Therapeutic Patents, 27(1), pp.63–79.
- [8] Stevanović N, Polidentatne Šifove baze i njihovi Cu(II) kompleksi : Lipofilnost i biološka aktivnost, [doktorska disertacija], Beograd, Univerzitet u Beogradu, 2018 <http://nardus.mpn.gov.rs/handle/123456789/16159>
- [9] U. Patil, M. Mandewale, B. Thorat, A. Nagarsekar, R. Yamgar, Transition Metal Tetrahydro-Salophen Type Complexes: Synthesis, Characterization and Antitubercular Studies, Asian Journal of Research in Chemistry, 2016, 9(9):425.
- [10] Mađari J, Sinteza, strukturalna, fizičko - hemijska i biološka karakterizacija novih N – heterocikličnih lžiganada i njihovih kompleksa sa jonima prelaznih metala, [doktorska disertacija], Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu, 2018 <http://nardus.mpn.gov.rs/handle/123456789/10007>
- [11] Božić M, Schiffove baze – istraživanje kompleksa s ionima prijelaznih metala 3d skupine [diplomski rad], Rijeka, Sveučilište u Rijeci 2019.
- [12] Bonaccorsa C, Marzo T, La Mendola D; Biological Applications of Thiocarbohydrazones and Their Metal Complexes: A Perspective Review, 2019; <https://www.mdpi.com/1424-8247/13/1/4/html>
- [13] Kajal, A., Bala, S., Kamboj, S., Sharma, N. and Saini, V., Schiff Bases: A Versatile Pharmacophore. Journal of Catalysts, [online] 2013, pp.1–14.
- [14] Kavitha, P., Rama Chary, M., Singavarapu, B.V.V.A. and Laxma Reddy, K., Synthesis, characterization, biological

- activity and DNA cleavage studies of tridentate Schiff bases and their Co(II) complexes. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2016, 20(1), pp.69–80.
- [15] Teran, Guevara, Mora, Dobronski, Barreiro-Costa, Beske, Pérez-Barrera, Araya-Maturana, Rojas-Silva, Poveda and Heredia-Moya Characterization of Antimicrobial, Antioxidant, and Leishmanicidal Activities of Schiff Base Derivatives of 4-Aminoantipyrine. *Molecules*, 2019, 24(15), p.2696.
- [16] Gümüş, A., Okumuş, V. and Gümüş, S., Synthesis, biological evaluation of antioxidant-antibacterial activities and computational studies of novel anthracene- and pyrene-based Schiff base derivatives. *Turkish journal of chemistry*, 2020, 44(4), pp.1200–1215.
- [17] Amorati, R. and Valgimigli, L., Advantages and limitations of common testing methods for antioxidants. *Free Radical Research*, 2015, 49(5), pp.633–649.
- [18] Shahidi, F. and Zhong, Y. (2015). Measurement of antioxidant activity. *Journal of Functional Foods*, [online] 18, pp.757–781. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1756464615000511>.
- [19] Foti, M.C., Use and Abuse of the DPPH•Radical. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(40), pp.8765–8776.
- [20] Kedare, S.B. and Singh, R.P., Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay. *Journal of Food Science and Technology*, [online] , 2011, 48(4), pp.412–422.
- [21] New\_Schiff\_Bases\_as\_Inhibitors\_for\_Brass\_Corrosion\_and\_Bacterial\_Growth [https://www.researchgate.net/publication/311304741\\_Synthesis\\_Identification\\_and\\_Study\\_of\\_Some](https://www.researchgate.net/publication/311304741_Synthesis_Identification_and_Study_of_Some)
- [22] Hameed A, Rashida M, Uroos M, Ali A.S, Khan M.M, Schiff bases in medicinal chemistry: a patent review (2010-2015) <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/13543776.2017.1252752> [42].



**Вера Обрадовић,**  
Иновациони центар Технолошко-металуршког факултета у Београду доо,  
Карнегијева 4, 11120 Београд  
(e-mail: [vobradovic@tmf.bg.ac.rs](mailto:vobradovic@tmf.bg.ac.rs))

## МЕХАНИЧКА СВОЈСТВА АРАМИДНИХ КОМПОЗИТА

### ИЗВОД

Материјали у виду тканина које се производе од влакана велике жилавости користе се у антибалистичкој заштити због своје мале густине, велике отпорности на удар и великог капацитета апсорбовања енергије. Последњих година пара-арамидне тканине (ламине) имају велику примену у формирању композитних структура које се користе за производњу заштитне опреме за тело. Њихова изванредна механичка својства потичу од дугачких, правих поли (парафенилен терефталамид) влакана.

Повећање модула складиштења или чврстоће полимера у композиту постиже се додавањем ојачања. Различити параметри ојачања се узимају у обзир при њиховом одабиру за успешну реализацију у композиту. Угљеничне наноцеви (енгл. Carbon nanotubes – CNT) представљају одличан избор код одабира ојачања за полимерне композите због њиховог великог односа дужина/пречник (који је око 132000000), велике чврстоће, малих димензија и масе, и велике проводљивости.

### ВЛАКНА И МАТРИЦЕ У АНТИБАЛИСТИЧКОЈ ЗАШТИТИ

Апсорбовање и брзо расипање енергије удара дефинишу балистичка својства материјала.

Жилавост влакана и њихово издужење при лому представљају најважнија својства текстилне заштитне опреме. Основна функција панцир прслука је да заустави пројектил, и веома је битно његово апсорбовање енергије удара у виду расејања укупне кинетичке енергије код које би се мали део пренео на тело. Кинетичка енергија је дефинисана масом пројектила и његовом брзином. Већа кинетичка енергија узрокује већу деформацију тканине и ако брзина метка прелази допуштену границу, тада долази до пробоја тканине. Неопходно је унапредити различите структуре тканина у циљу заустављања пројектила када његова кинетичка енергија прелази границу апсорбовања енергије слојева тканина [1,2].

У том погледу се материјали у виду тканина које садрже влакна велике жилавости користе у антибалистичкој заштити због своје мале густине, велике отпорности на удар и високог капацитета апсорбовања енергије удара. Последњих година дошло је до значајног развоја структура материјала мале тежине код заштитне опреме за тело као и код лаке опреме за ваздухоплове и возила. За израду ове опреме употребљавају се тканине које су плетене од полимерних влакана велике чврстоће и велике отпорности на удар. У ову групу спадају влакна као што су полиарамиди (Kevlar, Twaron, Kolon, Technora), полиетиленска влакна великих перформанси (Dyneema, Spectra), поли (пиридобиси-

мидазол), (M5), и поли (бензобисоксазол), (Zylon) [3]. Поред изванредних механичких својстава влакана, на апсорбовање енергије удара заштитне тканине (у виду вишеслојних ламина) утиче и структура ткања, број слојева ламина, површинска густина и третирање површине влакана. Балистичка отпорност зависи и од других фактора који се не односе на тканине, већ на кретање пројектила и то укључује његову брзину удара, угао удара, облик, итд. [4]. Заштитна опрема за тело се најчешће користи како би се спречиле смртоносне повреде торза и главе. Око 20 до 50 слојева Кевлар тканина је неопходно за задржавање метка који је испаљен хицем из пиштоља. Развој материјала мале тежине који би произвео бољу отпорност на удар представља велики изазов у истраживању заштитне опреме за тело јер употреба више слојева Кевлар тканина чини заштитну опрему тешком и крутом и смањује њену флексибилност и мобилност [5].

Препрег је композитни материјал код кога су ојачавајућа влакна импрегнисана са терморективном или термопластичном матрицом полимера. Препрег стиче јединствена својства након пресовања под великим притиском и на високој температури. На бази препрега се најчешће производе композитни балистички шлемови и друга заштитна опрема. Као влакна за ојачавање се углавном користе арамидна, стаклена, најлон и полиетиленска влакна велике молекулске масе. Терморективне смоле које се најчешће користе за израду балистичких композита су епокси смоле, фенолне смоле и полиестерске смоле, док се од термопластичних смола углавном употребљавају полипропилени, полифенилен сулфиди и полиуретани. Обе врсте смола одликује добра отпорност на удар са добрим пригушивањем вибрација [6].

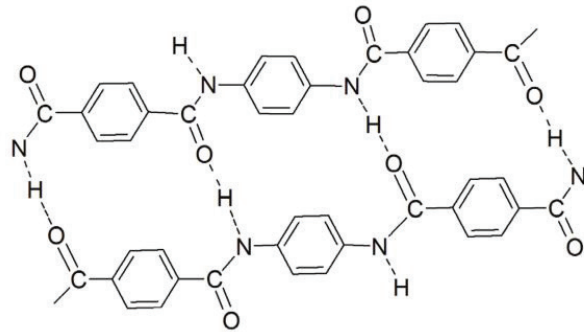
Поли (винил бутирал), PVB, представља популарни термопластични полимер са великом применом због својих изузетних својстава. У та својства се убрајају: жилавост, отпорност на удар, добра адхезивна својства на многим супстратима, умрежавање са фенолима и епокси смолама, добра растворљивост у алкохолима и другим органским растварачима, транспарентност и отпорност на светлост [7,8]. PVB има функцију везивног средства за арамидне ламине које се користе за антибалистичку заштиту у виду панцир прслука, шлемова и заштитних панела. Twaron/PVB термопластични панел велике температурне отпорности је производ Тејјин компаније који се користи у антибалистичкој заштити [9].

#### Пара-арамидна влакна

Изванредна својства као што су топлотна и хемијска стабилност, мала запаљивост, велика

затезна чврстоћа и велики модул еластичности су одлике пара-арамидних влакана. Пара-арамидне тканине (ламине) чине пара-арамидна влакна чији је однос чврстоће према тежини пет пута већи у поређењу са челиком исте масе. Поред тога, њих одликују и велика термичка отпорност и одлична механичка својства. Више слојева пара-арамидних тканина су део панцир прслука, шлемова и оклопних возила и имају функцију заштите од муниције и експлозивних средстава. Пара-арамидне ламине имају велику примену у формирању различитих композитних структура које се користе за антибалистичку заштитну опрему за тело [10,11].

Кевлар® је ароматични полиамид и по својој хемијској структури представља поли (п-фенилен-терефталамид), односно PPTA. Термин „пара“ означава амидне групе (NH) које се налазе на супротним странама прстена бензола [12], што је приказано на Слици 1.



Слика 1. Структурна формула поли (п-фенилентерефталамида) [13]

Америчка научница пољског порекла Стефани Кволек (1923-2014), запослена у DuPont компанији, открила је 1965. године веома јака синтетичка, полимерна влакна која би могла да зауставе челичне метке. Она је уочила да се структура полиамидних молекула уређује и прави раствор течног кристалног полимера велике снаге и чврстоће. Ово откриће је било пресудно за стварање индустријских влакана која су у функцији заштитне опреме. Најважнија међу њима су управо Кевлар® влакна која су пет пута јача од челика исте масе, при чему су лакша од стаклених влакана и имају велику топлотну отпорност. Данас се Кевлар® користи у производњи више стотина различитих производа као што су панцир прслуци, шлемови, заштитне рукавице, гуме и свемирски бродови [14].

Кевлар® је регистровани заштитни знак за пара арамидна влакна DuPont компаније. Изванредна својства овог материјала потичу од великог степена уређености поли-п-фенилен-терефталамидних ланаца у његовој структури. У та својства се убрајају: велики однос чврстоће наспрам тежине, велика затезна чврстоћа, велики модул

еластичности, велика жилавост, мало издужење при лому, велика хемијска отпорност и отпорност на запаљивост. Раних 1970-их година се овај материјал користио као замена за челичне жице код гума тркачких аутомобила, док се касније примењивао за заштитну опрему мале тежине. Поред бројних предности, Кевлар® ипак не пружа довољан комфор због своје мале флексибилности. Прслуке и шлемове направљене од Кевлар КМ2 влакана одликује унапређена отпорност на метке и већи комфор. Због своје изузетне термичке стабилности при екстремним температурама, водоотпорности и отпорности према нафтним производима ова влакна имају примену у војсци. Кевлар® 29 и Кевлар® 129 су влакна велике жилавости која се користе за лаку заштитну опрему у виду панцир прслука, као и за друге варијанте тешке заштитне опреме у виду шлемова и балистичких покривача [15,16].

Twaron® тип пара-арамидног влакна сличан Кевлару усавршила је Akzo Nobel (сада Teijin Twaron) компанија. Twaron® тканину чини велики број одличних микровлакна добре топлотне отпорности и велике затезне чврстоће и та структура повећава њен капацитет да апсорбује удар у заштитној опреми. Teijin компанија производи и Technora® пара-арамидно влакно велике чврстоће, хемијске и топлотне отпорности и отпорности на замор. Technora® влакна се користе за израду каблова и канапа, поред примене у антибалистичкој заштити [16].

Heraclon® арамидно влакно је производ корејске компаније Kolon Inc. и има примену у балистици због своје велике чврстоће, хемијске и топлотне отпорности. Усавршавање Heraclon технологије са 25 регистрованих патената је трајало у периоду од 1979. до 1994. године. Комерцијализација Heraclon® влакана у свету је почела 2005. године [15].

Табела 1. Својства влакана која се користе у антибалистичкој заштити [15,17]

Врста влакана	Влакно	Густина (g/cm <sup>3</sup> )	Модул еластичности (GPa)	Затезна чврстоћа (MPa)
Арамид	Technora	1,39	70	3000
	Twaron	1,45	121	3100
	Heraclon	1,44	80	2800
	Kevlar 29	1,44	70	2965
	Kevlar 129	1,44	96	3390
	Kevlar 49	1,44	113	2965
	Kevlar КМ2	1,44	70	3300

У Табели 1 су приказана физичко-механичка својства арамидних влакана која се користе у антибалистичкој заштити.

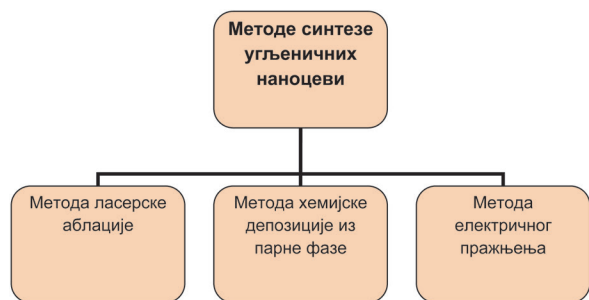
## УГЉЕНИЧНЕ НАНОЦЕВИ

Угљеничне наноцеви (енгл. Carbon Nanotubes, CNT) представљају алотропску модификацију угљеника цилиндричне наноструктуре. Угљеничне наноцеви се одликују изванредним физичко-механичким својствима, поседују велику електричну и топлотну проводљивост. Веза угљеник-угљеник у графиту представља једну веома јаку структуру, можда и једну од најјачих структура која је икада произведена јер је њена затезна чврстоћа већа од челика, али је шест пута лакша [18,19]. Додавање угљеничних наноцеви у виду ојачања у полимерне композите може значајно да унапреди механичка својства композита због њиховог великог односа дужине наспрам пречника (однос дужина/пречник може достићи вредност од чак 13200000/1), велике чврстоће, малих димензија, мале густине и велике проводљивости [18,20,21].

Хемијском модификацијом вишеслојних угљеничних наноцеви постиже се њихова компатибилност са полимерном матрицом. Ове наноцеви карактерише веома велика тврдоћа, отпорност према корозији и у великој мери адсорбују водоник сулфид, сумпор диоксид, хлорине, флуорине, амонијак, итд. Њиховим додавањем у полимерним композитима побољшава се чврстоћа композита. Угљеничне наноцеви имају веома велику примену у различитим гранама индустрије - од електронике до свемирске индустрије, медицине и грађевинарства. Могу се употребљавати за сензоре, литијум јонске батерије, горивне ћелије, медицинске имплантанте, итд. [22].

## МЕТОДЕ ДОБИЈАЊА УГЉЕНИЧНИХ НАНОЦЕВИ

Три основне методе за синтезу наноцеви су: лучно или електрично пражњење (енгл. arc discharge), ласерска аблација (енгл. laser ablation) и хемијска депозиција из парне фазе (енгл. Chemical Vapour Deposition - CVD), Слика 2. Мале количине чистих наноцеви се производе ласерском аблацијом и методом лучног пражњења. Методом хемијске депозиције из парне фазе се најчешће производе вишеслојне или једнослојне угљеничне наноцеви у индустрији [23]. Код процеса синтезе угљеничних наноцеви веома је важан избор параметара процеса који утичу на величину наноцеви и њихов пречник. У те параметре се убрајају: температура, притисак, састав и удео катализатора и извор угљеника [24].



Слика 2. Основне методе добијања угљеничних наноцеви

## МОЛЕКУЛСКА СТРУКТУРА УГЉЕНИЧНИХ НАНОЦЕВИ

Угљеник има четири електрона у валентном нивоу са конфигурацијом  $2s^2 2p^2$ . Две кристаличне форме чистог угљеника у природи представљају дијамант и графит. Код дијаманта су атоми угљеника  $sp^3$  хибридувани, и њихове четири везе формирају правилан тетраедар. Троструминална мрежа дијаманта је екстремно крута, што јесте један од узрока његове велике тврдоће. Код графита је присутна  $sp^2$  хибридизација где је сваки атом угљеника повезан са три друга атома угљеника (под углом од  $120^\circ$ ) у ху равни са слабом  $\pi$  везом дуж  $z$ -осе.  $sp^2$  структура везе формира хексагоналну структуру једног слоја графита која представља графен.  $p_z$  орбитала је нормална на равни  $sp^2$  орбитала и одговорна је за постојање слабе Ван дер Валсове силе. Слободни електрони који се налазе у  $p_z$  орбитали делокализовано се крећу у оквиру облака који праве орбиталу тако да они не припадају неком одређеном атому. Због ове појаве графит се понаша као електрични проводник. Код дијаманта су сви електрони локализовани у оквиру  $sp^3$  веза, и то га чини изолатором.

Једнослојне угљеничне наноцеви (енгл. Single Walled Carbon NanoTubes, SWCNT) представљају цилиндричне молекуле који се састоје од атома угљеника повезаних у хексагоналну структуру која настаје увијањем графенског листа. Код вишеслојних угљеничних наноцеви (енгл. Multi Walled Carbon NanoTubes, MWCNT), вишеслојни увијени графитни слојеви праве концентричне цеви [25]. MWCNT могу бити дужине од 3  $\mu\text{m}$  до 30  $\mu\text{m}$  са спољашним пречником од 13 nm до 18 nm и чистоћом која је већа од 99 мас.% [18].

Једнослојне угљеничне наноцеви се добијају увијањем графенског листа на више начина. Параметар који одређује начин увијања је хирални вектор  $\mathbf{r}$ , који се може изразити као линеарна комбинација базе решетке ( $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$ )

$$\mathbf{r} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b} \quad (3)$$

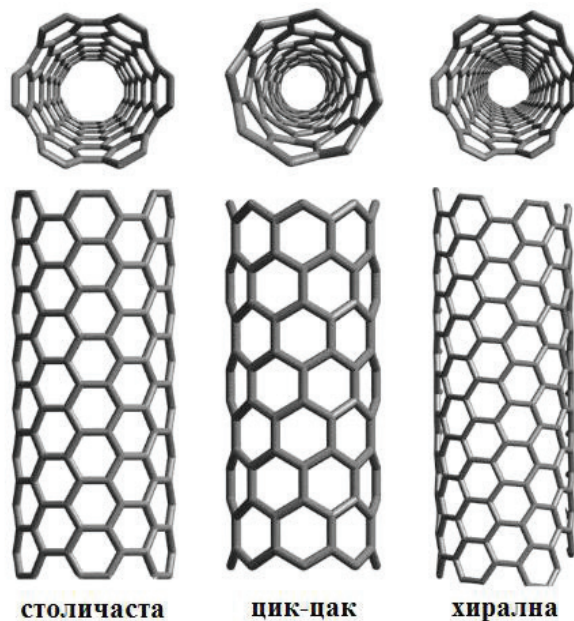
Пар ( $n$ ,  $m$ ) одређује конформацију једнослој-

них угљеничних наноцеви тако да је угљенична структура за

$n=m$  - Столичаста (енгл. arm-chair), када су C-C везе на супротним странама хексагоналног прстена нормалне на осу цеви

$m=0$  - Цик-цак (енгл. zig-zag), када су C-C везе на супротним странама хексагоналног прстена паралелне у односу на осу цеви,

друге вредности - Хирална (енгл. chiral), када C-C везе на супротним странама хексагоналног прстена леже под неким другим углом у односу на осу цеви (Слика 3), [26].



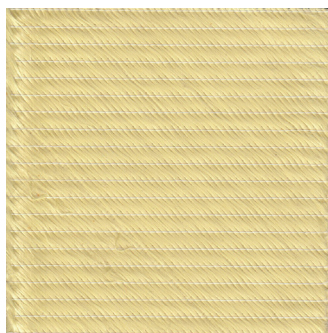
Слика 3. Молекулске структуре једнослојних угљеничних наноцеви различите хиралности [18]

## ДИНАМИЧКО-МЕХАНИЧКА СВОЈСТВА АРАМИДНИХ КОМПОЗИТА ОЈАЧАНИХ УГЉЕНИЧНИМ НАНОЦЕВИМА

Механичка својства пара-aramидних композита су била испитивана помоћу динамичко-механичке анализе. Код тих експеримената је шест узорка пара-aramидних мултиаксијалних тканина са полиуретаном (Колон тканине произвођача Martin Ballistic Mat, Ultratex, Србија) било импрегнисано поли (винил бутирал) (PVB)/етанол раствором са различитим концентрацијама вишеслојних угљеничних наноцеви (MWCNT). Сви композитни узорци су се састојали од четири комада импрегнисаних тканина које су биле пресоване у N 840 D Нix дигиталној преси (Нix, Corp.,USA) у трајању од пола сата, на температури од  $170^\circ\text{C}$  и под притиском од 3 бара. Удео MWCNT/PVB био је 0, 0,1 и 1 мас.%. Три узорка са различитом концентрацијом угљеничних наноцеви су била импрегнисана  $\gamma$ -аминопропилтриетоксисилан (AMEO силан,



(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>) / етанол раствором због површинске модификације тканина. У овом истраживању су чисте вишеслојне угљеничне наноцеви употребљене са циљем да се додатно унапреде механичка својства материјала за антибалистичку заштиту.

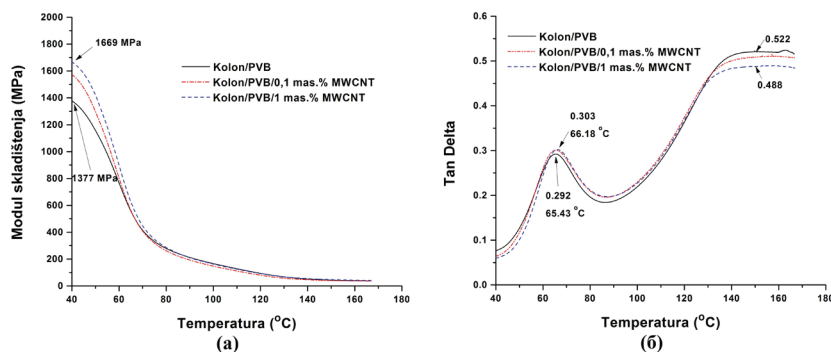


Слика 4. Изглед мултиаксијалне Колон ламине

Модул складиштења ( $E'$ ) и фактор губитка ( $\tan \delta$ , тј.  $\tan \delta$ , представља однос модула губитка са модулом складиштења) за све узорке у експериментима су се одређивали помоћу динамичко-механичке анализе (ДМА, на уређају Q800 TA Instruments, USA) која се изводила употребом конзоле на савијање.

Из Табеле 2 и са дијаграма на Сlici 5 се може уочити да се модул складиштења повећавао са додатком угљеничних наноцеви. Вредности модула складиштења на температури од 40°C за Kolon/PVB узорак и Kolon/PVB/1 мас.% MWCNT узорак су биле 1377 МПа и 1669 МПа, редом, односно са додатком од 1 мас.% MWCNT постигнуто је повећање модула од 21% у односу на композит без ојачања.

Висока вредност  $\tan \delta$  ових композита указује на већу вредност модула губитка и стално кретање полимерних макромолекула. Први пик на дијаграму  $\tan \delta$ -температура односи се на температуру остакљивања PVB-а,  $T_{g1}$ , док други пик на ~150 °C представља температуру остакљивања полиуретана у Колон тканинама. Код Kolon/PVB композита  $\tan \delta$  је имао најмању вредност (0,292) чиме је показано да су се у том узорку формирале најјаче везе између PVB-а и тканине.



Слика 5. Дијаграм зависности (а) модула складиштења од температуре и (б)  $\tan \delta$  од температуре за Kolon/PVB узорке са различитом концентрацијом MWCNT

Међутим, код истог узорка,  $\tan \delta_2$  је имао највећу вредност на температури од 150 °C (0,522) што је показало да су поменуте хемијске везе биле најслабије (Табела 2, Слика 5).

Табела 2. ДМА резултати Kolon/PVB композита са различитим садржајем MWCNT

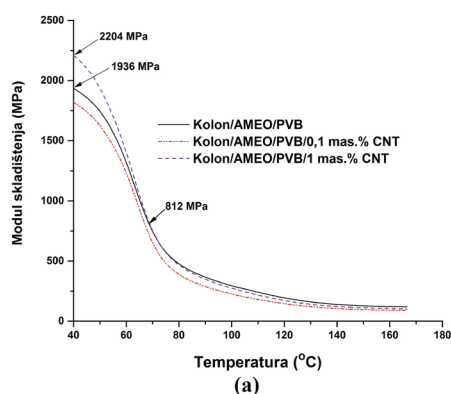
Композит	$E'$ (МПа, 40 °C)	$T_{g1}$ (°C)	$\tan \delta_1$ ( $T_{g1}$ )	$\tan \delta_2$ (150 °C)
Kolon/PVB	1377	65,43	0,292	0,522
Kolon/PVB/0,1 мас.% MWCNT	1576	65,51	0,301	0,509
Kolon/PVB/1 мас.% MWCNT	1669	66,18	0,303	0,488

Импрегнисање Колон тканина АМЕО силаном је допринело повећању модула складиштења за све узорке због веза које су формирале ове површински модификуване тканине са поли (винил бутиралом) са једне стране и добро диспергованих угљеничних наноцеви са PVB полимерном матрицом са друге стране. Kolon/АМЕО/PVB/1 мас.% MWCNT узорак је имао за око 14% већу вредност модула складиштења (2204 МПа) од Kolon/АМЕО/PVB узорка (1936 МПа), док су имали исту вредност модула - 812 МПа, на температури остакљивања PVB-а, (Табела 3, Слика 6).

Температура остакљивања свих композита који су били модификовани са АМЕО силаном је била већа у односу на оне који нису били модификовани, што је допринело њиховој термичкој стабилности. Примера ради, вредност за  $T_{g1}$  код Kolon/PVB/0,1 мас.% MWCNT композита је била 65,51 °C, док је за исти АМЕО модификовани композит температура остакљивања била једнака 69,92 °C (Табела 3, Слика 6), [27].

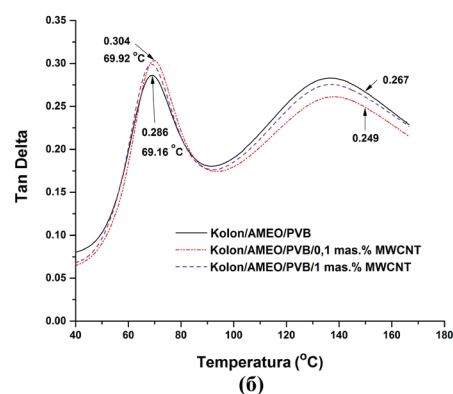
Табела 3. ДМА резултати Kolon/AMEO/PVB композита са различитим садржајем MWCNT

Композит	E' (MPa, 40 °C)	Tg1 (°C)	tan δ1 (Tg1)	tan δ2 (150 °C)
Kolon/AMEO/PVB	1936	69,16	0,286	0,267
Kolon/AMEO/PVB/0,1 мас.% MWCNT	1818	69,92	0,304	0,249
Kolon/AMEO/PVB/1 мас.% MWCNT	2204	68,85	0,299	0,261



Materials in the form of fabrics made of high tenacity fibers are used in antiballistic protection due to their low density, high resistance and high energy absorption capability. In recent times, para-aramid fabrics have had a wide range of applications in the construction of composite structures for the production of the antiballistic body armour protection. Their excellent mechanical properties originate from the long, straight fibers of poly (paraphenylene terephthalamide).

The increase of the storage modulus or the stiffness of polymers can be achieved by adding reinforcement. Carbon nanotubes (CNT) present a perfect choice



Слика 6. Дијаграм зависности (а) модула складиштења од температура и (б) Tan Delta од температуре за Kolon/AMEO/PVB узорке са различитом концентрацијом MWCNT

## ЗАКЉУЧАК

Арамидне тканине се у великој мери користе при изради различитих композитних структура код заштитне опреме за тело и возила. Њихова изванредна својста потичу од дугачких поли (парафенилен терефталамид) влакана.

У раду је представљено истраживање употребе, у виду ојачања, вишеслојних угљеничних наноцеви у пара-арамидним композитима за антибалистичку заштиту. Са додавањем угљеничних наноцеви у различитим концентрацијама у поли (винил бутирал)/етанол раствор који је служио за импрегнасање пара-арамидних ламина постигнуто је побољшање механичких својстава композита.

## ЗАХВАЛНИЦА

Средства за реализацију истраживања обезбедило је Министарство просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије ( уговор бр. 451-03-9/2021-14/200287).

## ABSTRACT

MECHANICAL PROPERTIES OF ARAMID COMPOSITES

Vera Obradović, Innovation Center of Faculty of Technology and Metallurgy LTD. in Belgrade, Karnegijeva 4, 11120 Belgrade

as reinforcement in polymer composites because of their high aspect ratio (length/diameter ratio, around 132000000), great stiffness, small size, small mass and high conductivity.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] M. Karahan, A. Kus, R. Eren, An investigation into ballistic performance and energy absorption capabilities of woven aramid fabrics, *International Journal of Impact Engineering* 35 (2008) 499-510.
- [2] R. Aleksić, I. Živković, *Dinamičko-mehanička svojstva balističkih kompozitnih materijala*, TME, Beograd, 2009.
- [3] M. Grujicic, W. C. Bell, G. Arakere, T. He, X. Xie, B. A. Cheeseman, Development of a meso-scale material model for ballistic fabric and its use in flexible-armor protection system, *Journal of Materials Engineering and Performance* 19 (2010) 22-39.
- [4] V. B. C. Tan, V. P. W. Shim, X. Zeng, Modelling crimp in woven fabrics subjected to ballistic impact, *International Journal of Impact Engineering* 32 (2005) 561-574.
- [5] A. Srivastava, A. Majumdar, B. S. Butola, Improving the impact resistance performance of Kevlar fabrics using silica based shear thickening fluid, *Materials Science and Engineering A* 529 (2011) 224-229.
- [6] <http://eprints.ugd.edu.mk/11193/>
- [7] F. A. Alzarrag, D. B. Stojanovic, V. Obradovic, A. Kojovic, M. Rajilic-Stojanovic, P. S. Uskokovic, Multiscale characterization of antimicrobial poly (vinyl butyral)/titania nanofibrous composites, *Polymers for Advanced*

- Technologies 28(7) (2017) 909-914.
- [8] A. M. Torki, I. Živković, V. R. Radmilović, D. B. Stojanović, V. J. Radojević, P. S. Uskoković, R. R. Aleksić, Dynamic mechanical properties of nanocomposites with poly (vinyl butyral) matrix, *International Journal of Modern Physics B* 24 (2010) 805-812.
- [9] <https://www.materialstoday.com/composite-applications/news/teijin-aramid-launches-twaron-pvb-prepreg/>
- [10] D. B. Stojanović, M. Zrilić, R. Jančić-Heinemann, I. Živković, A. Kojović, P. S. Uskoković, R. Aleksić, Mechanical and anti-stabbing properties of modified thermoplastic polymers impregnated multiaxial p-aramid fabrics, *Polymers for Advanced Technologies* 24 (2013) 772-776.
- [11] A. M. Torki, D. B. Stojanović, I. D. Živković, A. Marinković, S. D. Škapin, P. S. Uskoković, R. R. Aleksić, The viscoelastic properties of modified thermoplastic impregnated multi-axial aramid fabrics, *Polymer Composites* 33 (2012) 158-168.
- [12] A. M. Torki, Dynamic mechanical properties of hybrid nanocomposite materials, PhD Thesis, University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, 2012.
- [13] [https://www.edinformatics.com/inventions\\_inventors/kevlar.htm](https://www.edinformatics.com/inventions_inventors/kevlar.htm)
- [14] <http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/women-scientists/stephanie-kwolek.html>
- [15] L. A. Utracki, *Rigid Ballistic Composites*, NRC Publications Archive: Canada, 2010.
- [16] L. Wang, S. Kanesalingam, R. Nayak, R. Padhye, Recent trends in ballistic protection, *Textiles and Light Industrial Science and Technology* 3 (2014) 37-47.
- [17] [www.lapinusfibres.com](http://www.lapinusfibres.com)
- [18] M. Terrones, Science and technology of the twenty first century: Synthesis, properties and applications of carbon nanotubes, *Annual Review of Materials Research* 33 (2003) 419-501.
- [19] A. Fakhru'l-Razi, M. A. Atieh, N. Girun, T. G. Chuah, M. El-Sadig, D. R. A. Biak, Effect of multi-wall carbon nanotubes on the mechanical properties of natural rubber, *Composite Structures* 75 (2006) 496-500.
- [20] L. D. Perez, M. A. Zuluaga, T. Kyu, J. E. Mark, B. L. Lopez, Preparation, characterization, and physical properties of multiwall carbon nanotube/elastomer composites, *Polymer Engineering & Science* 49 (2009) 866-874.
- [21] V. Obradović, D. B. Stojanović, I. Živković, P. S. Uskoković, R. Aleksić, Dynamic mechanical properties of aramid fabrics impregnated with multiwalled carbon nanotubes, *Zaštita materijala (Materials Protection)*, 14 (2) (2013) 141-145.
- [22] M. M. Tomishko, O. V. Demicheva, A. M. Alekseev, A. G. Tomishko, L. L. Klinova, O. E. Fetisova, Multiwall carbon nanotubes and their applications, *Russian Journal of General Chemistry* 79 (2009) 1982-1986.
- [23] J. M. Cvetičanin, Funkcionalizovani materijali na bazi ugljeničnih nanocevi, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, 2013.
- [24] Z. S. Veličković, Modifikacija i primena višeslojnih ugljeničnih nanocevi za izdvajanje arsena iz vode, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, 2013.
- [25] Peter J. F. Harris, *Carbon nanotube and related structures*, Cambridge University Press, 1999.
- [26] R. S. Ruoff, D. Qian, W. Kam Liu, Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements, *Comptes Rendus Physique* 4 (2003) 993-1008.
- [27] V. Obradović, D. Stojanović, M. Grković, I. Živković, V. Radojević, P. Uskoković, R. Aleksić, Dynamic mechanical properties of aramid fabrics impregnated with carbon nanotube/poly (vinyl butyral)/ethanol solution, *Proceedings & Book of Abstracts, 1st MME SEE 2013, Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe, Belgrade, 2013, 406-413.*



Милан БЈЕЛИЦА, Универзитет у Београду – Електротехнички факултет,  
milan@etf.rs

Марко МАРКОВИЋ, Универзитет у Београду – Електротехнички факултет,  
mm213044m@student.etf.bg.ac.rs

Мирјана СИМИЋ-ПЕЈОВИЋ, Универзитет у Београду – Електротехнички факултет,  
mira@etf.rs

Никола ЦВЈЕТИЋАНИН, Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију,  
nikola.cvj@flh.bg.ac.rs

## КОМПЈУТЕРИЗОВАНИ СИСТЕМ ЗА ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКА МЕРЕЊА

### УВОД

Поред тога што има изузетну подршку за математичка израчунавања и графички приказ резултата, слободни софтверски алат Python пружа и могућност за слање и читање података са свих актуелних рачунарских интерфејса, што га чини нарочито занимљивим за управљање лабораторијским инструментима и аутоматизацију мерних процедура.

Умрежавање лабораторијске инструментације у нашој научној заједници и даље представља егзотични изузетак, а не правило. Из искуства можемо потврдити да крајњи корисници уређаја на њихово повезивање с рачунаром у највећем броју случајева гледају као на нешто нејасно и споредно; ако и постоји функционалност умрежавања, не улази се у то

шта је и како је подешено, већ се прећутно – и веома доследно – спроводи принцип неталасања, јер би се у супротном нешто могло покварити. Посебан проблем представљају инструменти који су софтверском лиценцом везани за конкретан рачунар: пошто је ранији век потоњег доста краћи од радног века инструмента, долази се у парадоксалну ситуацију да инструмент постаје непогодан за коришћење због рачунара који му деградира перформансе. Додамо ли овоме и недоступност драјвера за инструменте старије генерације, јасно је да имамо немали број уређаја који због проблема с умрежавањем имају значајно умањену употребну вредност.

У једном од ранијих бројева „Хемијског прегледа“ [1], указали смо на могућност коришћења софтверског алата Python за управљање лабораторијским инструментима. Он не само да спада у категорију слободног софтвера, већ кроз бројне модуле (библиотеке) има изузетно разрађену подршку за математичка израчунавања и графички приказ резултата. Посебно наглашавамо могућност слања и читања података са свих интерфејса рачунара који се могу употребити за повезивање лабораторијских инструмената – серијског (RS-232), USB, Ethernet/LAN – без додатних драјвера, што отвара врата за градњу аутоматизованих мерних система, у којима рачунар управља мерењем и преузима резултате у дигиталном облику ради даље обраде и приказа.

У тексту који следи, описаћемо реализацију оваквог мерног система за лабораторијски уређај старије генерације, на Факултету за физичку хемију у Београду.

## ПОСТАВКА ПРОБЛЕМА

Уређај PAR 273 (Слика 1) у своје време – средином осамдесетих година прошлог века – био је, по свему судећи, револуционаран: циљано је конципиран тако да се користи уз рачунар и извршава напредна електрохемијска мерења у великом броју тачака (типично око хиљаду), што би уз мануелно опслуживање практично било немогуће извести.



Слика 1: Потенциостат/галваностат EG&G PAR 273.

На Факултету за физичку хемију постоје заправо два оваква уређаја: старији, у основној варијанти (273) и новији, у унапређеној (273А). Потоњи је добро документован и са сајта произвођача могу се преу-

зети корисничко упутство [2] и упутство за програмирање [3]; надати се да се она могу применити и на старију варијанту.

Наведени инструменти представљају илустративан пример раскорака између употребне и књиговодствене вредности лабораторијске опреме: иако не изгледају естетски атрактивно попут модернијих, у метролошком погледу сасвим су коректни; додатно, пошто се ради о изузетно робусним уређајима, има их смисла интензивно користити у раду са студентима. Старији уређај ради уз аналогни x-y писач (плотер), док за новију варијанту постоји власничко (proprietary) софтверско решење, које не одговара у потпуности потребама корисника – на пример, сваки график се исцртава у засебном прозору, што онемогућава поређење резултата при модификовању улазних параметара експеримента. Када би био могућ приступ програмском коду, отклањање овога проблема било би крајње једноставно; овако, оба инструмента су идеални кандидати за нискобуџетно модуларно решење на принципу слободног софтвера.

Занимљиво је приметити да је повезивање овога лабораторијског уређаја с рачунаром – и аутоматизација припадајућих мерних процедура – тема неколико радова који су објављени у часописима с JCR листе [4-6]. Ово нам је указало на нетривијалност проблема, али нас није обесхрабрило у раду.

## ОПИС РЕШЕЊА

За илустрацију изводљивости и оправданости умрежавања инструмената и старије генерације, реализовали смо рачунарски програм за цикличну волтаметрију<sup>1</sup> на старијој варијанти уређаја (273). Највећи проблем у раду представљали су нам за данашње појмове стран стил расположиве документације, као и неуобичајена интерна организација меморије инструмента. Емпиријски смо, методом покушаја и грешака, констатовали пар синтаксних разлика у командама између документоване новије и радне старије варијанте. Инструменту се приступа преко серијског (RS-232) интерфејса, који је конфигурисан тако да проток буде 9600 b/s, уз јединицу података дужине 8 b, без паритетног бита и с једним „стоп“ битом. Овакав формат комуникације донекле одступа од препорученог, али је истовремено и компромис према данашњим рачунарима; свакако најважније је то да га је модел 273 прихватио без икаквих проблема.

Прототипски програм је реализован у два варијанта – као .ру скрипта, која може да се извршава на сваком рачунару који има инсталиран Python 3 и потребне модуле и као *standalone* .exe програм.

<sup>1</sup> Енглески израз *voltammetry* код нас се традиционално преводи као „волтаметрија“. Обратимо пажњу на то да се *am* у њему односи на мерну јединицу ампер (нпр. *ammeter* = амперметар); мисли се, заправо, на „волтампетрију“. Пошто је волтампетер (VA) у електротехници јединица за привидну снагу, а овде се ради о симултаном мерењу напона и јачине струје, најбоље би било рећи „волтампетрија“.

## ШТА ЈЕ ЦИКЛИЧНА ВОЛТАМЕТРИЈА?

У електрохемијској методи цикличне волтаметрије [7, 8] користи се троелектродна ћелија, која се састоји од радне, помоћне и референтне електроде. Потенцијал радне електроде се мери у односу на референтну, а струја у раствору – електролиту у коме се изводи експеримент – тече између радне и помоћне електроде. Радна електрода је обично метална и на њеној граничној површини с примењеним раствором се одвијају реакције редукције и оксидације електроактивних врста које постоје у томе раствору. Редукција и оксидација или редокс-процеси се у општем случају дешавају на различитим потенцијалима, што зависи од природе електроактивних врста. Помоћна електрода је најчешће платинска или графитна. Референтне електроде имају познат потенцијал који се изражава у односу на таблицу стандардних електродних потенцијала. У воденим растворима, обично се користе каломелска и Ag/AgCl референтна електрода, које су комерцијално доступне.

Потенцијал радне електроде се мења на тај начин што се она прво поларизује катодно (или анодно), константном брзином до задате вредности потенцијала, а затим се потенцијал враћа на почетну вредност. Струјни одговор који се добија приликом редукције или оксидације је функција која има изражен екстремум, тзв. струјни пик. Реакција редукције електроактивне врсте која се дешава приликом катодне, тј. негативне поларизације радне електроде, праћена је појавом струјног пика на негативним вредностима струје. При повратној, анодној поларизацији, струја прелази из негативне у позитивну и реакција оксидације је праћена појавом пика на позитивним вредностима струје. Важна величина је вредност потенцијала максимума пика. С порастом брзине поларизације расту вредности катодне и анодне струје. Редокс-процеси се сматрају за реверзибилне или иреверзибилне у зависности од тога остаје ли растојање између максимума катодног и максимума анодног пика (енгл. peak-to-peak separation) исто, или расте с порастом брзине поларизације. У оба случаја, максимум пика зависи линеарно од корена брзине поларизације, али је нагиб различит.

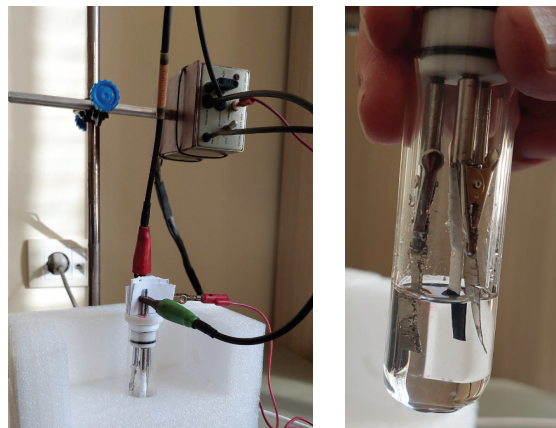
У програму је примењена терминалска интеракција. На очеку се од кориснице (или корисника) тражи да унесе назив серијског интерфејса по коме ће се одвијати комуникација. Уколико се инструмент буде одазвао на упит, прећи ће се на задавање параметара, а у супротном ће се констатовати грешка и корисница ће се упутити да је отклони.

Параметри чије се вредности задају редом су: почетни потенцијал, преломни потенцијал, завршни потенцијал, брзина скенирања, трајање кондиционирања, мерни опсег јачине струје, коришћење нискофреквенцијског (НФ) филтра и број понављања експеримента. Број тачака постављен је на 1020. Програм потом рачуна укупан опсег потенцијала који се скенира, трајање скенирања и потребну вредност временске базе инструмента, те временски и напонски корак скенирања и прегледно их приказује у виду табеле. Уколико се корисница слаже с унетим вредностима, отпочеће експеримент, при чему се мерна ћелија кондиционира почетним потенцијалом током задатог времена. Прикупљени резултати се графички

приказују после сваког понављања, на истом координатном систему. На крају, графици се могу сачувати у форматима png и pdf.

## ТЕСТИРАЊЕ СИСТЕМА

Због занимљивости (и актуелности) проблематике литијум-јон батерија<sup>2</sup>, за извођење цикличне волтаметрије коришћена је троелектродна ћелија. За њену помоћну и референтну электроду употребљена је фолија од металног литијума, исечена у траку, док је за радну электроду примењена Ti/TiO<sub>2</sub> електрода, Слика 2. Ti/TiO<sub>2</sub> електрода је формирана анодном оксидацијом металног титана (Ti), при чему се на његовој површини формирао титан(IV)-оксид (TiO<sub>2</sub>) у облику низова наноцевчица (енгл. TiO<sub>2</sub> nanotube arrays или скраћено TiO<sub>2</sub> NTA) [9]. Одгревањем на температури од 400°C, аморфни TiO<sub>2</sub> прелази у кристалну форму анатаса, а управо је TiO<sub>2</sub> - анатас интересантан као електродни (анодни) материјал за литијум-јон батерије. Као електролит је коришћен 1M раствор LiClO<sub>4</sub> у пропилен карбонату (4-метил-1,3-диоксолан-2-он). Ћелија је склопљена у посебној комори, у атмосфери аргона чистоће 99,999% .



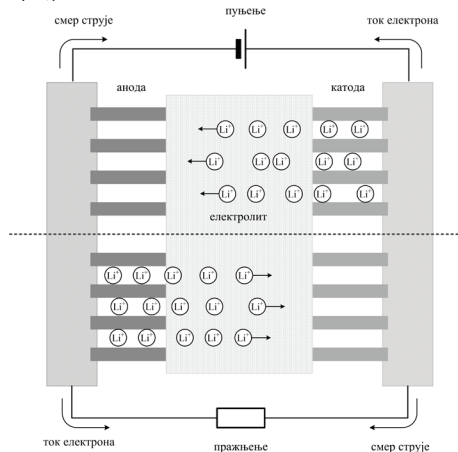
Слика 2: Тестирање система – мерна поставка (лево) и детаљ троелектродне ћелије (десно).

Поред галваностатског циклирања различитим струјама, што одговара условима реалне експлоатације, материјали за литијум-јон батерије се тестирају и цикличном волтаметријом. Главни редокс-процеси приликом пуњења и пражњења ових батерија не дешавају се на површини, већ у унутрашњости електроде. Јони литијума (Li<sup>+</sup>), наиме, могу да дифундују у електродни материјал и смештају се у одговарајуће позиције у његовој кристалној решетци, што се назива интеркалацијом; обрнут процес је деинтеркалација. Приликом интеркалације/деинтеркалације

<sup>2</sup> Литијум-јон батерије су секундарни електрохемијски извори, што значи да се могу пунити и празнити више пута. За аноде ових батерија се користи графит, а у новије време и материјали базирани на силицијуму, док се за катоду користе оксиди и фосфати прелазних метала. Типична литијум-јон батерија 18650 има напон од 3,7 V и капацитет до 4400 mAh. Серијским и паралелним повезивањем појединачних литијум-јон батерија могу се добити врло моћни акумулатори напона 800 V и снаге 200 kW.

$\text{Li}^+$  - јона, кристална решетка прима/отпушта одређени број електрона, тако да њена електронеутралност остаје очувана.

Приликом пражњења батерије,  $\text{Li}^+$  - јони деинтеркалирају из аноде и интеркалирају у катоду. Смер кретања електрона у спољашњем електричном колу при томе је исти као смер кретања  $\text{Li}^+$  - јона у електролиту. Приликом пуњења батерије, кретање наелектрисања се одиграва у супротном смеру, што је илустровано на Слици 3.

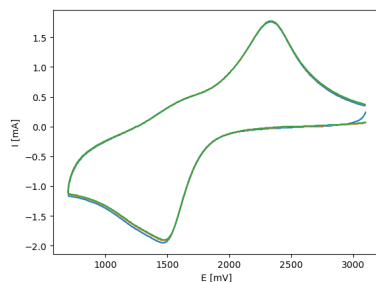


Слика 3: Процеси приликом пуњења и пражњења литијум-јон батерије.

Параметри експеримента наведени су у Табели 1, а резултати су дати на Слици 4.

Табела 1: Параметри експеримента

Параметар	Вредност
Почетни потенцијал	3100 mV
Преломни потенцијал	700 mV
Завршни потенцијал	3100 mV
Укупни скенирани опсег	4800 mV
Брзина скенирања	50 mV/s
Трајање скенирања	96 s
Број тачака	1020
Временска база	11,7 ms
Временски корак	93,6 ms
Напонски корак	4,7 mV
Трајање кондиционирања	0 s
Опсег јачине струје	20 mA
НФ филтар	Искључен
Број понављања	3



Слика 4: Резултати мерења.

Приликом цикличне волтаметрије,  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$  радна електрода се најпре поларизује катодно, односно негативно, у односу на равнотежни потенцијал на почетку експеримента. Потенцијал се мења од 3100 mV ка мањим вредностима, мерен у односу на  $\text{Li}/\text{Li}^+$  референтну электроду. Катодни пик који показује екстремум струје на око 1480 mV одговара интеркалацији  $\text{Li}^+$  - јона, при чему се  $\text{Ti}^{4+}$  редукује до  $\text{Ti}^{3+}$ . После достизања крајњег потенцијала од 700 mV, смер промене

потенцијала се мења и радна електрода се анодно поларизује ка већим вредностима потенцијала, а струја се мења из негативне у позитивну. Анодни пик, с максимумом на приближно 2340 mV, одговара деинтеркалацији  $\text{Li}^+$  - јона, при чему се  $\text{Ti}^{3+}$  оксидује до  $\text{Ti}^{4+}$ . Део струје катодног и анодног пика може потицати од капацитивне струје која се јавља због формирања двоструког електричног слоја, а допринос те струје укупној струји је већи код већих брзина поларизације. Преклапање цикличних волтамограма након снимања више циклуса говори о стабилности електроде приликом процеса интеркалације/деинтеркалације  $\text{Li}^+$  - јона, што се може запазити и на Слици 4.

Електроде за литијум-јон батерије које имају наноморфологију омогућавају постизање већих капацитета и већих брзина пражњења и пуњења због краћег дифузионог пута литијума у структуру електродног материјала. Капацитивна струја је такође већа код ових материјала због веће стварне (а не геометријске) површине електроде која је у контакту с електролитом.

## ЗАКЉУЧАК

Пажљивим праћењем расположиве документације и применом слободних софтверских алата, успели смо да умрежимо лабораторијски уређај старије генерације и формирамо функционалан мерни систем, који у потпуности реализује захтеве крајњег корисника. На тај начин, књиговодствено амортизираном инструменту дали смо нову употребну вредност, што може бити од нарочитог значаја за наше образовне и истраживачке установе.

## ABSTRACT

### COMPUTER-AIDED SYSTEM FOR ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS

Milan BJELICA, University of Belgrade – School of Electrical Engineering, milan@etf.rs  
 Marko MARKOVIĆ, University of Belgrade – School of Electrical Engineering, mm213044m@student.etf.bg.ac.rs  
 Mirjana SIMIĆ-PEJOVIĆ, University of Belgrade – School of Electrical Engineering, mira@etf.rs  
 Nikola CVJETIĆANIN, University of Belgrade – Faculty of Physical Chemistry, nikola.cvj@flh.bg.ac.rs

The Python programming language supports not only mathematical calculations and plotting but also data transfer via standard computer interfaces, and this property makes it particularly interesting for instrument control. In this paper, an automated cyclic voltammetry system is described. It uses an older-generation instrument (EG&G PAR 273), which – when coupled with a computer – offers a significantly richer feature set than in a standalone operation. This demonstrates that a book value of a laboratory instrument does not necessarily correspond to its use value.

## ЛИТЕРАТУРА:

- [1] М. Бјелица, П. Пејовић, Хемијски преглед, 57 (2016) 164.
- [2] Model 273A Potentiostat/Galvanostat User's Manual, Advanced Measurement Technology, Inc, 2002; доступно на <https://www.ameteksi.com/support-center/princeton-applied-research/product-manuals>
- [3] Model 273A Potentiostat/Galvanostat Command Set Handbook, Advanced Measurement Technology, Inc, 2003; доступно на <https://www.ameteksi.com/support-center/princeton-applied-research/product-manuals>
- [4] T. Nyokong, M. J. Stillman, J. Automat. Chem, 8 (1986) 122.
- [5] A. Carpenter, J. J. McCarthy, W. C. Purdy, Computers Chem, 14 (1990) 37.
- [6] S. P. Kounaves, D. Daojing Lu, Computers Chem, 16 (1992) 29.
- [7] A.L. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1980.
- [8] S. Mentus, Elektrohemija, Fakultet za Fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1999.
- [9] M. Bratić et al., J. Alloys Compounds, 712 (2017) 90.



## ВЕСТИ ИЗ ШКОЛЕ ЗА



Авнија У. ВЕЈСЕЛИ,  
професор хемије у Економско-туристичкој школи, Драгаш  
E-mail: [avnijavejseliets@gmail.com](mailto:avnijavejseliets@gmail.com)

# ПИСАНА ПРИПРЕМА ЗА ЧАС ХЕМИЈЕ - КАРБОНИЛНА ЈЕДИЊЕЊА (ПРИРОДА КАРБОНИЛНЕ ГРУПЕ, ДЕФИНИЦИЈА И НОМЕНКЛАТУРА)

## УВОД

Саставни део писане припреме наставника за час хемије је и планирани изглед табле. Информације које су записане на табли, формуле, слике, скице, табеле треба да буду у функцији олакшаног разумевања изложене наставне јединице. Под учењем се не подразумева само пуко слушање, а затим читање лекције из основног уџбеника. Процес учења обухвата и слушање излагања наставника, читање информација које наставник записује на табли, записивање истих у свеску, као и анализирање садржаја записаног на табли у завршном делу часа (јер слика говори хиљаду речи). У овој писаној припреми акценат је на изгледу табле. Све оно што наставник записује на табли током излагања наставне јединице написано је писаним словима (италиком) у припреми. Изузетак су формуле које се на табли пишу, то јест цртају. У прилогу, на крају припреме, дата је слика која приказује планирани изглед табле.

Наставни предмет: Хемија

Разред: Трећи разред гимназије природно-математичког смера

Назив теме: Карбонилна једињења (алдехиди и кетони)

Назив наставне јединице: Карбонилна једињења - природа карбонилне групе, дефиниција, подела и номенклатура

Тип часа: Обрада новог градива

Циљеви часа: Овладавање основама научног метода у хемији и схватање хемијског експеримента као примарног извора знања и основног метода сазнања у хемији; разумевање природе карбонилне групе, усвајање дефиниције, поделе и номенклатуре карбонилних једињења.

Облик наставног рада: Фронтални

Наставне методе: монолошка, дијалогска, демонстрациона

Наставна средства: супстанце, лабораторијски прибор и посуђе, табла, креда

Структура часа и садржај рада:

1. уводни део часа (трајање 12 минута)

- уписивање часа и евидентирање ученика

- обнављање претходног градива

- означавање наставне јединице

- извођење демонстрационог огледа

2. главни део часа (трајање 25 минута)

- објашњавање природе карбонилне групе

- дефиниција карбонилних једињења, хомологни низ и подела

- номенклатура карбонилних једињења

3. завршни део часа (трајање 8 минута)

- резиме

- питања за проверу степена усвојености знања

о природи карбонилне групе, дефиницији карбонилних једињења, хомологом низу и њиховој подели

## УВОДНИ ДЕО ЧАСА

Наставник (у даљем тексту Н): Како се органска једињења могу поделити на основу тога да ли у састав њихових молекула улазе само атоми угљеника и водоника или и хетероатоми као што су атоми кисеоника, азота и сумпора?

Ученик (у даљем тексту У): На основу тога који атоми улазе у састав органских молекула разликујемо угљоводонике, кисеонична, сумпорна и азотна органска једињења.

Н: Шта су алкохоли?

У: Алкохоли су органска једињења која у молекулу садрже хидроксилну групу  $-OH$  директно везану за атом угљеника из угљоводоничног низа  $R-$ . Општа формула алкохола је  $R-OH$ .

Н: Како алкохоли добијају називе према IUPAC-овој номенклатури?

У: Према IUPAC-овој номенклатури, назив алкохола се изводи из назива алкана са једнаким бројем  $C$ -атома, тако што се на назив алкана дода наставак  $-OL$  (из назива алкохол).

Н: Како се алкохоли могу поделити према врсти атома угљеника за који је везана хидроксилна група?

У: Алкохоли се према врсти атома угљеника за који је везана хидроксилна група деле на примарне, секундарне и терцијарне. Ако је угљеников атом за који је везана хидроксилна група у директној вези само са још једним атомом угљеника реч је о примарном алкохолу. Ако је угљеников атом за који је везана хидроксилна група везан за још два атома угљеника тај алкохол је секундаран. Терцијарни алкохоли су они алкохоли у чијим молекулима је хидроксилна група везана за атом угљеника који је везан са још три атома угљеника.

Н: Како се алкохоли могу поделити према броју хидроксилних група у молекулу?

У: Према броју хидроксилних група у молекулу, алкохоли се деле на монохидроксилне (алкохоли у чијим молекулима постоји само једна хидроксилна група) и полихидроксилне (алкохоли са две или више хидроксилних група у молекулу).

Н: Наведите физичка својства алкохола.

У: Монохидроксилни алкохоли који у молекулу садрже до 12 атома угљеника су при стандардним условима безбојне супстанце течне агрегатне стање, док су монохидроксилни алкохоли са већим бројем атома угљеника при истим условима у чврстом агрегатном стању. Нижи чланови хомологног низа монохидроксилних алкохола имају оштар мирис, средњи чланови хомологног низа алкохола су непријатног мириса, док су виши чланови без мириса. Растворљивост монохидроксилних алкохола у води опада са порастом броја атома угљеника у молекулу.

Н: Наведите најчешће хемијске реакције којима алкохоли подлежу.

У: Хемијске реакције којима алкохоли најчешће подлежу су: сагоревање (оксидација), оксидација, дехидратација, естерификација, реакција замене хидро-

ксилне групе атомом халогена,  $-X$  и реакција са изразитим металима.

Н: Имајући у виду који атоми улазе у састав молекула алкохола, у коју групу органских једињења бисте сврстали алкохоле?

У: У молекулима алкохола поред атома угљеника и водоника налази се и атоми кисеоника, стога се алкохоли сврставају у групу кисеоничних органских једињења.

Н: Још једна група кисеоничних органских једињења су карбонилна једињења и њих ћемо почети да проучавамо на овом часу. У следећем огледу добићемо ова једињења оксидацијом алкохола. У већу епрувету ћу сипати 5  $cm^3$  хромне смеше која се добија мешањем 4  $cm^3$  10 %-постотног раствора калијум-дихромата и 1  $cm^3$  разблажене сумпорне киселине. Затим додајем 1  $cm^3$  етанола и епрувету пажљиво загревам на пламену шпиритусне грејалице. Боја раствора се мења од наранџасте до зелене. Алкохолни мирис ишчезава, а осећа се мирис алдехида етанола.

## ГЛАВНИ ДЕО ЧАСА: КАРБОНИЛНА ЈЕДИЊЕЊА - ПРИРОДА КАРБОНИЛНЕ ГРУПЕ, ДЕФИНИЦИЈА, ПОДЕЛА И НОМЕНКЛАТУРА

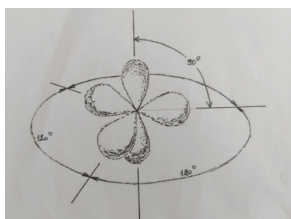
### а) Природа карбонилне групе

Сада ћемо размотрити настанак двоструке везе између атома угљеника (тзв. карбонилни угљеников атом) и атома кисеоника. Експериментално је утврђено да се у једној равни налазе карбонилни угљеников атом и атом кисеоника, као и остала два атома која су везана за карбонилни угљеников атом. Растојање између атома угљеника и атома кисеоника у молекулу карбонилног једињења је 123  $pm$ , дакле нешто краће од њиховог међусобног растојања у молекулу алкохола, које износи 143  $pm$ . Теорија о хибридацији атомских орбитала омогућава да се објасне ове експерименталне чињенице.

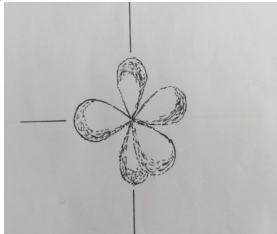
И карбонилни атом угљеника и атом кисеоника су  $sp^2$  хибридовани. Три  $sp^2$  хибризоване орбитале атома угљеника, са по једним неспареним електроном у свакој, леже у једној равни и угао између њих је  $120^\circ$ . Преостала нехибридована  $2p_z$  орбитала (садржи један неспарен електрон) штрчи под правим углом на ту равни и то својим једним делом „осмице“ изнад, а другим делом испод те равни, као што је приказано на слици 1.

Три  $sp^2$  хибризоване орбитале атома кисеоника (у једној  $sp^2$  хибризованој орбитали налази се један неспарен електрон, а у друге две  $sp^2$  хибризоване орбитале по један слободан електронски пар) леже у једној равни, а угао између њих је  $120^\circ$ . Преостала нехибридована  $2p_z$  орбитала (која садржи један неспарен електрон) штрчи под правим углом на ту равни и то својим једним делом „осмице“ изнад, а другим делом испод те равни, као што је приказано на слици 2.



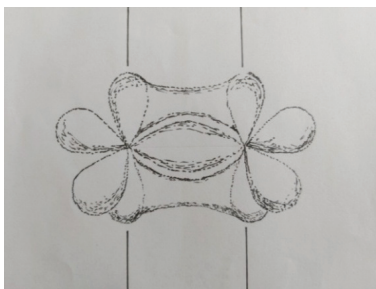


Слика 1. Три  $sp^2$  хибридлизоване орбитале атома угљеника и једна нехибридлизована  $p_z$  орбитала



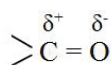
Слика 2. Три  $sp^2$  хибридлизоване орбитале атома кисеоника и једна нехибридлизована  $p_z$  орбитала

Уздужним преклапањем једне  $sp^2$  хибридлизоване орбитале атома угљеника (садржи један неспарен електрон) са једном  $sp^2$  хибридлизованом орбиталом атома кисеоника (садржи један неспарен електрон) долази до спаривања њихових електрона и настанка  $\sigma$  (сигма) молекулске орбитале, односно  $\sigma$  везе (C-O). У исто време бочним преклапањем  $2p_z$  атомске орбитале угљениковог атома (садржи један неспарен електрон) са  $2p_z$  атомском орбиталом кисеониковог атома (садржи један неспарен електрон), у положају када су међусобно паралелне, долази до спаривања њихових електрона и настанка  $\pi$  (пи) молекулске орбитале, односно  $\pi$ -везе (C=O). Облак електрона у  $\pi$  молекулској орбитали се простире изнад и испод равни  $\sigma$  везе и представља један крут систем који онемогућава слободну ротацију око  $\sigma$  везе, као што је приказано на слици 3.



Слика 3. Формирање  $\sigma$  и  $\pi$  везе између атома угљеника и атома кисеоника

Двострука веза C=O формирана је између атома различите електронегативности. Због тога су електрони из  $\pi$  везе више померени према електронегативнијем атому кисеоника. Зато је атом кисеоника делимично негативно наелектрисан, означава се са  $\delta^-$  (делта минус), а атом угљеника делимично позитивно наелектрисан, означава се са  $\delta^+$  (делта +):

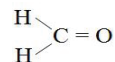


На овај начин настаје функционална група, са специфичном електронском расподелом, која се у хемији зове карбонилна група.

#### δ) Дефиниција и подела карбонилних једињења

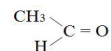
*def.* Карбонилна једињења су она кисеонична органска једињења која у молекулу садрже карбонилну групу,  $>\text{C}=\text{O}$ , и имају општу молекулску формулу  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ .

Први члан хомологног низа карбонилних једињења у молекулу садржи један атом угљеника, два атома водоника и један атом кисеоника. Молекулска формула овог једињења је  $\text{CH}_2\text{O}$ , а његова структурна формула је:



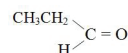
метанал (формалдехид)

Други члан хомологног низа карбонилних једињења у молекулу садржи два атома угљеника, четири атома водоника и један атом кисеоника и има молекулску формулу  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ . За карбонилни угљеников атом везан је један атом водоника и једна метил-група:



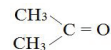
етанал (ацеталдехид)

Трећи члан хомологног низа карбонилних једињења у молекулу садржи три атома угљеника, шест атома водоника и један атом кисеоника, а молекулска формула овог једињења је  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ . За карбонилни атом угљеника везан је један атом водоника и једна етил група:



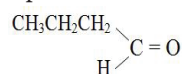
пропанал (пропионалдехид)

Међутим, за карбонилни угљеников атом, у једињењу исте молекулске формуле, могу бити везане и две метил-групе:

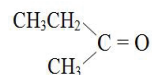


пропанон (диметил-кетон, ацетон)

Четврти члан хомологног низа карбонилних једињења у молекулу садржи четири атома угљеника, осам атома водоника и један атом кисеоника,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ . И у овом случају постоје две могућности за везивање атома угљеника за карбонилни атом угљеника:



бутанал



бутанон(етил-метил-кетон)

Ако упоредимо написане формуле карбонилних једињења, разврстане у две колоне (левој и десној), можемо да уочимо да је у молекулима чије су формуле приказане у левој колони карбонилни атом угљеника директно везан са само једним атомом угљеника (док другу везу карбонилни атом угљеника остварује са атомом водоника). У молекулима чије су формуле приказане у десној колони карбонилни атом угљеника гради везе са два атома угљеника. Стога се карбонил-

на једињења у левој колони називају алдехиди, а у десној кетони. Алдехиди и кетони се приказују следећим општим формулама:



алдехиди



кетони

Дакле, алдехиди су она карбонилна једињења која настају када се на једну од преосталих двеју веза на карбонилном угљениковом атому веже водоник, а за другу угљоводонични остатак R- (тј. нека алкил-група). Кетони су она карбонилна једињења која настају када се за сваку од двеју преосталих веза на карбонилном атому угљеника веже по једна алкил-група, које могу бити исте (R,R) или различите (R, R').

Подела: Угљоводонични остаци који су везани за карбонилни угљеников атом могу бити алифатични и ароматични. Према томе, и алдехиди и кетони се могу поделити на алифатичне и ароматичне, док се алифатични у зависности од типа ковалентне везе између атома угљеника могу поделити на засићене и незасићене.

Из свега овога произилази да ће алдехиди и кетони бити међусобно врло слични и по физичким и по хемијским својствима. Зато се за обе класе ових једињења употребљава заједнички назив - карбонилна једињења.

#### в) Номенклајтура алдехида и кетона

Називи алдехида - За алдехиде су углавном у употреби старији називи, изведени најчешће из назива соли карбоксилне киселине која има једнак број C-атома као тај алдехид. На пример, формалдехид (формијат = со мравље киселине), ацеталдехид (ацетат = со сирћетне киселине). Даљи чланови се називају тако што се на корен латинског имена киселине у коју се алдехид оксидује дода реч алдехид, нпр. пропионалдеhid. Међутим, по усвојеној IUPAC-овој номенклаури, назив алдехида се изводи из назива алкана са једнаким бројем C-атома тако што се називу алкана дода завршетак -ал, који треба да подсети да је у питању Алдехид. Тако су називи алдехида, чије су формуле изнад приказане, метанал, етанал, пропанал и бутанал.

Називи кетона - Уобичајени старији називи кетона, који су још увек у употреби, састављени су на тај начин што се испред речи КЕТОН пишу називи R- остатака који се налазе и са једне и са друге стране карбонилне групе. На пример, називи прва два члана хомологног низа кетона су диметил-кетон (познатији под именом ацетон) и етил-метил-кетон. По IUPAC-овој номенклаури назив кетона се изводи из назива алкана са једнаким бројем C- атома на тај начин што се називу алкана дода завршетак -он, који треба да подсети да је у питању кетОН. При томе се положај карбонилне групе, која може бити на ма којем месту дуж угљоводоничног низа (за разлику од алдехида, где карбонилна група може бити само на почетку низа), означава редним бројем од оног краја којем је карбонилна група најближа. Тако су називи кетона, чије су формуле приказане изнад, 2-пропанон и 2-бутанон. Тачније, у овим случајевима наглашавање броја 2 није неопходно, јер ниједан други положај за карбонилну групу није могућ за кетоне који у молекулу садрже три, односно четири атома угљеника.

#### Завршни део часа

- Резиме наставне јединице
- Питања за проверу степена усвојености знања о природи карбонилне групе, дефиницији, подели и номенклаури алдехида и кетона

#### ABSTRACT

#### LESSON PLAN FOR CHEMISTRY CLASS - CARBONYL COMPOUNDS (NATURE OF CARBONYL GROUP, DEFINITION AND NOMENCLATURE)

Avnija U. Vejseli, chemistry teacher at the School of Economics and Tourism, Dragaš

The chemistry lesson plan dedicated to Carbonyl compounds - nature of carbonyl group, definition and nomenclature is presented in the article. The special attention in this lesson plan is focused on the content planned for writing on the blackboard.

Прилог: Планирани изглед табле

КАРБОНИЛНА ЈЕДИЊЕЊА - ПРИРОДА КАРБОНИЛНЕ ГРУПЕ, ДЕФ. ПОДЕЛА И НОМЕНКЛАТУРА

а) ПРИРОДА КАРБОНИЛНЕ ГРУПЕ

→ Експериментални подаци:

- У једној вези налазе се C, O и једна два атома ВЕЗАНЕ ЗА C-АТОМ
- РАСТОЈАЊЕ ИЗМЕЂУ C и O-АТОМА ЈЕ 123 pm (C-OH 143 pm)

→ ОБИЛИКЕ:

- Три су хибридније орбитале атома УГЉЕНИКА и атома КИСЛОРОГА ЛЕЖЕ У ЈЕДНОЈ РАВИНИ.

- РАСТОЈАЊЕ ИЗМЕЂУ C и O-АТОМА ЈЕ КРАЋЕ ЗАБЕЛАЗИТИ ВЕЉЕ

C=O  
КАРБОНИЛНА ГРУПА

б) ДЕФИНИЦИЈА И ПОДЕЛА КАРБОНИЛНИХ ЈЕДИЊЕЊА

\* деф. КАРБОНИЛНА ЈЕД. САДРЖИ КАРБОНИЛНУ ГРУПУ, C=O  
ОПШТЕ ФОРМУЛЕ C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O

CH <sub>2</sub> O	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$	МЕТАНАЛ (ФОРМАЛДЕХИД)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$	ЕТАНАЛ (АЦЕТАЛДЕХИД)
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$	ПРОПАНАЛ
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$	БУТАНАЛ
	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$	АЛДЕХИДИ
	$\begin{array}{c} \text{R}' \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{R} \end{array}$	КЕТОНИ

\* ПОДЕЛА - АЛИФАТИЧНИ И АРОМАТИЧНИ - ЗАСИЋЕНИ И НЕЗАСИЋЕНИ

в) НОМЕНКЛАТУРА

\* АЛДЕХИДИ - СТАРИЈИ НР. ФОРМУЛЕТА, АЦЕТАЛДЕХИД  
IUPAC-ом - АЛ - ОА АЛДЕХИД

\* КЕТОНИ - СТАРИЈИ НР. АЛКИЛНА-КЕТОН  
IUPAC-ом - ОН ОА КЕТОН