

сигуран знак вештичарења. Корен мандрагоре има облик човечуљка, па му се обично за потребе обреда уграде и очи од драгог камења. Овакав човечуљак се богато обуче, чува и сваке недеље купа у вину. Тај се као дете годинама, а ако је власник добар, човечуљак од мандрагоре ће му наводно показати пут до закопаног блага. Састојци корена изазивају између осталог и звучне халуцинације, кому и смрт.

Након ренесансе праве се први покушаји схватања људске физиологије, појмова токсичности, лековитости и формирају се основе за развој наука које ће једног дана објаснити све те ствари које су изазивале страхопоштовање, уверавајући дете човечанства да „нема бабароге испод кревета“ и омогућавајући семену човекове ароганције да проклија.

Није лако обухватити једним прегледом све супстанце које су значајне у различитим културама. Наравно да свака култура има неке своје „боквице које се стављају на рану“ и неке своје „ченове белог лука против прехалде и вампира“ и „шљивовачу која лечи све“, али понешто од тога улази у домен етноботанике, која се бави културолошким аспектима биљака и гљива. Оно што обједињује све ове културе су основна човекова стремљења – да буде здрав, сит и ако је могуће, да му буде лепо. Иако само ретки остваре све ове циљеве, историја је показала да је природа створила супстанце које могу у многоме олакшати и улепшати наш боравак на планети.

Abstract

ETHNOPHARMACOLOGY – CHEMICAL FOLKLORE OF THE WORLD

Voin Petrović, Student of Biochemistry, Faculty of Chemistry, University of Belgrade

The text reviews the use of natural products by different cultures across the world for purposes of poisoning, healing, recreation or divination. Numerous examples from different continents show how the empirical practice has

given humans a wide range of substances that are still in use today, some as medication, others as illegal drugs. Physiologically active chemicals are ever present in nature, and centuries of experience have taught man to use them for his own purpose. Starting from the American continent, where the use of herbs as medicine or in religious rituals is widespread and very old, the text explains the use of Psilocybe mushrooms, mescaline-containing cacti, arrow poisons from South America and their use in hunting and warfare, the use of coca leaves and quinine to treat malaria and so on. In Africa, unique biodiversity has influenced the local culture, giving numerous spiritual cults, such as the Bwiti cult and the Religion of the Trees. Arrow poisons, medical and psychedelic herbs are also present. It is where the widespread use of coffee originated. Asia is the birthplace of the very popular Chinese herbal medicine, where the use of green tea, penicillin-containing molds and shiitake mushrooms arises. Indian medicine, the use of strychnine, and the production of opium and hashish are also described. In the Middle East there are numerous exotic spices in trade that have shaped the world economy for ages. Australia is the home to the little known “pituri” tree and some primitive, yet exotic forms of herbal medicine and religion. Finally in Europe, where most of the data about the pagan use of herbs has been wiped out by the Christian church, bits of information remain preserved in remote areas, embedded into folklore of people living there. Greek mythology gives us hints about the importance of natural products to mystic concoctions used by seers and witches. Some of this cultural heritage is still present among the neo-pagan cults.

ЛИТЕРАТУРА

Wasson R. Gordon, Stella Kramrisch, Jonathan Ott, Carl A. P. Ruck. “Persephone’s Quest: Entheogens and the Origins of Religion”. New Haven: Yale University Press, 1986.

Alexander Shulgin, Ann Shulgin. “Pihkal: A Chemical Love Story”. Berkeley: Transform Press, 1991.

Alexander Shulgin, Ann Shulgin. “Tihkal: The Continuation”. Berkeley: Transform Press, 1997.

Мирољуб Перовић, “Биљке моћи”. Партенон, Београд 1997.

Интернет презентација www.erowid.org

Интернет презентација www.maps.org



Милош К. МИЛЧИЋ и Снежана Д. ЗАРИЋ, Хемијски факултет, Студентски трг 12-16, Београд (e-mail: mmilicic@chem.bg.ac.rs)

КРИТЕРИЈУМИ ЗА КАРАКТЕРИЗАЦИЈУ АРОМАТИЧНОСТИ

У нашем првом тексту, објављеном у броју 4/2008 *Хемиској Прејледа*, посвећеном историјском развоју појма ароматичности нагласили смо да је ароматичност апстрактна величина која се не може квантитативно изразити нити директно експериментално измерити. У нашем другом тексту (у броју 5/2008) смо указали на постојање великог броја различитих „типова“ ароматичности. Тако да се сваки истраживач који се бави потенцијално ароматичним молекулима данас налази пред проблемом како недвосмислено одредити да ли је испитивано једињење ароматично или не.

У почетку су предлагани различити критеријуми које неко једињење треба да задовољи да би се сматрало ароматичним. Већина тих критеријума су били више одраз личних претензија аутора него неког општег погледа на природу феномена ароматичности. Тако су истраживачи који се баве синтезом и експериментом сматрали да су најважнији критеријуми реактивности и стабилности; док су они који се баве НМР спектроскопијом сматрали да су критеријуми засновани на Лондоновом дијамагнетизму најсигурнији показатељ ароматичности неког молекула; теоријски хемичари су,

Табела 1. Критеријуми за р-ароматичност и р-антиароматичност¹³⁴

особина	ароматични	олефински	антиароматични
(I) Електронска природа	$(4n+2)$ π -електрона циклична коњугација	нема цикличне коњугације	$(4n)$ π -електрона циклична коњугација
(II) Енергија циклична коњугација	стабилизација	стандардна	дестабилизација
делокализација	повећана	стандардна	смањена
НОМО-LUMO разлика	велика	стандардна	мала
(III) геометрија дужине веза	једнаке	неједнаке	неједнаке
(IV) магнетне особине			
анизотропија дијамагнетне сусцептибилности	повећана	–	мала
повећање сусцептибилности	високо	–	ниско
¹ H NMR помаци	ка већим δ	–	ка мањим δ
NICS	велика негативна	–	велика позитивна
(V) реактивност	електрофилна супституција	електрофилна адиција	адиција
(VI) спектроскопија			
УВ спектри	висока енергија прелаза	стандардни	ниска енергија прелаза
ИЦ/Рамански спектри	високо симетрични	–	ниско симетрични
фотоелектронски спектри	високе енергије јонизације	стандардни	ниске енергије јонизације

опет, веровали да само израчунати параметри као што су NICS, Δ , $\Delta\chi$ могу да одреде стварну природу испитиваног молекула.

Ба би данас могли да тврдимо за неко једињење да је ароматично потребно је да оно испуњава више различитих критеријума ароматичности. Једну од најпотпунијих листа критеријума предложио је Криговски (Krygowski)¹ с тим што су је модификовали Болдирев и Ванг (Boldyrev, Wang)². Ови критеријуми су оригинално предложени за π ароматичне и π антиароматичне органске системе, али се исто тако могу применити и на σ ароматичне и σ антиароматичне системе као и на ароматичне системе металних кластера. Криговскијевлева листа карактеристика ароматичних, неароматичних (олефинских) и антиароматичних молекула дата је у табели 1.

(I) ЕЛЕКТРОНСКА ПРИРОДА КАО КРИТЕРИЈУМ АРОМАТИЧНОСТИ

Израз „ароматични секстет“ су први увели још Армит и Робинсон³ (Armit, Robinson), а Хикел (Hückel) је на основу теоријских прорачуна поставио $4n+2$ електронско правило; тј. да ће циклични молекули са $4n+2$ делокализована електрона бити изузетно стабилни. Ово правило не важи за све ароматичне системе; тако код Мобијусове (Möbius) ароматичности имамо да су молекули са $4n$ делокализована електрона ароматични а молекули са $4n+2$ делокализована електрона антиароматични. Такође 3D-ароматични системи су најстабилнији ако имају $2(N+1)^2$ делокализованих електрона.

Ипак најчешћи ароматични системи – σ и π ароматични системи се понашају потпуно у складу са Хикеловим правилом. Да би неки систем био ароматичан или антиароматичан потребно је осим одговарајућег броја π електрона да постоји и циклична делокализација тих електрона у прстену. Уколико систем поседује π електроне, а нема цикличне делокализације, онда се такав систем зове олефински.

(II) ЕНЕРГЕТСКИ КРИТЕРИЈУМИ АРОМАТИЧНОСТИ

Енергетски критеријуми ароматичности се заснивају на чињеници да су молекули који имају цикличну коњугацију π електрона стабилнији од њихових нецикличних аналога. Када се користе енергетски критеријуми ароматичности уствари се одређује вишак стабилности у структури због цикличне делокализације електрона у односу на неки референтни систем у коме те делокализације нема. Најчешће коришћени енергетски критеријуми су резонанциона енергија (РЕ) и ароматска стабилизациона енергија (АСЕ). Вредности оба ова критеријума се могу одредити експерименталним путем или теоријским прорачунима, на веома пажљиво изабраним реакцијама и модел системима. Неке од реакција које су употребљене приликом одређивања РЕ и АСЕ бензена су приказане на слици 1. Ипак вредности АСЕ и РЕ је веома тешко одредити чак и за најједноставније системе; добијене вредности веома варирају у зависности од реакције која је употребљена, као и од избора референтног молекула.

Веома је тешко избалансирати напетост, хиперкоњугационе ефекте и разлике у типу веза и хибридика-

ција атома приликом одређивања АСЕ и РЕ. На пример, РЕ добијене на основу једначина (1) и (2) (Слика 1) се разликују за 14 kcal/mol. РЕ добијена једначином (1) је знатно нижа јер се у њој са леве стране налазе три циклохексена који су стабилизовани хиперкоњугацијом. Такве стабилизације нема на десној страни једначине (1) тако да не долази до потирања и израчуната резонанциона енергија (РЕ) је нижа. Разлика између РЕ и АСЕ је у томе што је РЕ тотална резонанциона енергија а АСЕ је само додатна стабилизација због цикличне делокализације. У добро изабраном модел систему АСЕ мора бити мање негативна од РЕ.

Разлика између вредности АСЕ одређене двама хомодезмотичким⁴ реакцијама (3) и (5) са слике 1 износи 13 kcal/mol. Ова разлика потиче од тога што је у реакцији (3) употребљен *s-trans*-бутадиен који је стабилнији за 3,6 kcal/mol од цисоидне структуре из реакције (5). Пошто се у бензену налазе само цисоидне компоненте, реакције (4) и (5) боље моделују АСЕ бензена од реакције (3). Детаљним проучавањем реакција за одређивање АСЕ параметра је установљено да је поузданије узети хомодезмотичку реакцију са цикличним референтним молекулима него са ацикличним, јер циклични референтни молекули боље балансирају напон у прстену и остале могуће грешке него ациклични.

Глобална тврдоћа η неког молекула се дефинише као разлика у самосвојственим вредностима LUMO и НОМО орбитале. Глобална трдоћа η је мера стабилности молекула преко принципа максималне тврдоће који је формулисао Пирсон⁵ (Pearson). Ароматични молекули имају велику разлику у енергији LUMO и НОМО орбитале док је код антиароматичних молекула та разлика веома мала.

(III) ГЕОМЕТРИЈСКИ КРИТЕРИЈУМИ АРОМАТИЧНОСТИ

Структурални или геометријски критеријуми ароматичности су засновани на веома важним манифестацијама ароматичности као што су изједначавање дужина веза, планарност прстена и симетрија молеку-

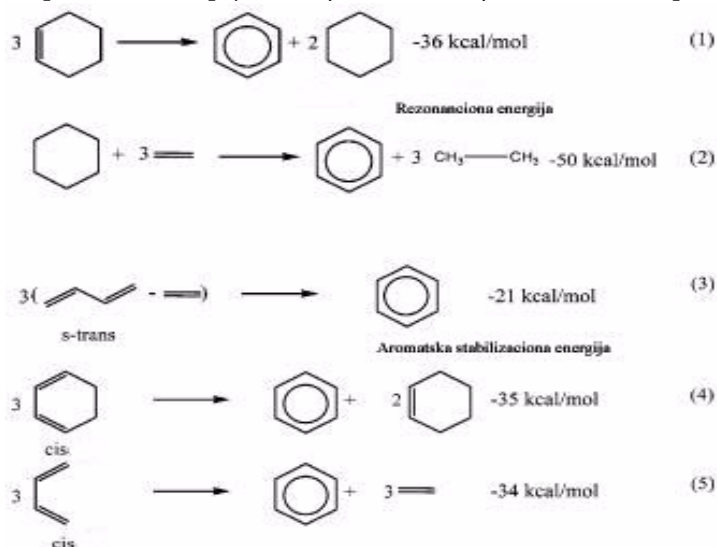
ла. Недавно је недвосмислено доказано на примеру молекула бензена да су за високосиметричну D_{6h} геометрију и подједнаке дужине веза одговорни σ - а не π -електрони молекула бензена.⁶ Шта више, π -електрони показују благу тежњу да смање симетрију молекула бензена и наруше једнакост дужина веза.

Параметри који квантитативно описују ове структурне ефекте у ароматичним молекулима се називају геометријски индекси ароматичности. Они су дефинисани на основу разлика у геометрији између молекула са потпуном електронском делокализацијом и моделом, односно неароматичном структуром са локализованим двоструким везама. Постоји велики број геометријских индекса ароматичности (A_i , I_G , VAC ...) али најпоузданији и најкоришћенији је модел ароматичности као хармонијског осцилатора или скраћено НОМА⁷ (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity). НОМА се разликује од свих осталих геометријских индекса јер узима другачију референтну дужину везе. Уместо средње дужине везе у НОМА модел је укључен концепт оптималне дужине везе.

$$НОМА = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum (R_{opt} - R_i)^2$$

У горњој једначини n представља број веза узетих у суми, а α је емпиријска константа изабрана тако да је НОМА=0 за хипотетичку структуру са свим двоструким везама локализованим и НОМА=1 за ароматични структуру са свим везама једнаким R_{opt} . Појединачне дужине веза су обележене као R_i . Вредност за R_{opt} је дефинисана као дужина угљеник-угљеник везе за коју је енергија (процењена помоћу хармонијског потенцијала) издуживања двоструке везе и сабијања једноструке везе у 1,3-бутадиену минимална.

Једна од предности НОМА индекса је што из њега могу да се добију и неки додатни детаљи. Модел омогућава раздвајање два независна параметра који описују различите доприносе смањивању ароматичности: (i) због издуживања везе-параметар назван EN; (ii) због



Слика 1. Реакције за одређивање РЕ (1 и 2) и АСЕ (3, 4 и 5) бензена

наизменичних дужих и краћих веза-параметар назван GEO.

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum (R_{opt} - R_i)^2 =$$

$$= 1 - \left[\alpha (R_{opt} - R_{av})^2 + \frac{\alpha}{n} \sum (R_{av} - R_i)^2 \right] = 1 - EN - GEO$$

У овој једначини R_{av} је средња дужина везе добије- на као $R_{av} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_i$. На основу ове једначине види се да се EN и GEO параметри могу израчунати по формули

$$EN = \alpha (R_{opt} - R_{av})^2 \quad GEO = \frac{\alpha}{n} (R_{av} - R_i)^2$$

Највећи проблем НОМА, као и осталих геометријских индекса, представља непоузданост молекулске геометрије. Иако различите експерименталне технике за одређивање геометрије молекула као што су електронска дифракција у гасној фази, микроталасна спектроскопија, дифракција X-зрака и неутронска дифракциона спектроскопија, дају различите молекулске геометрије, те разлике су исувише мале да би имале утицаја на геометријске индексе ароматичности. Други веома важан извор геометрија молекула су *ab-initio* израчунавања. У овом случају геометрија веома зависи од избора методе и базиса. Овакав недостатак геометрија добијених на овај начин се може делимично ублажити ако се геометрија референтног система оптимизује истом методом и базисом.

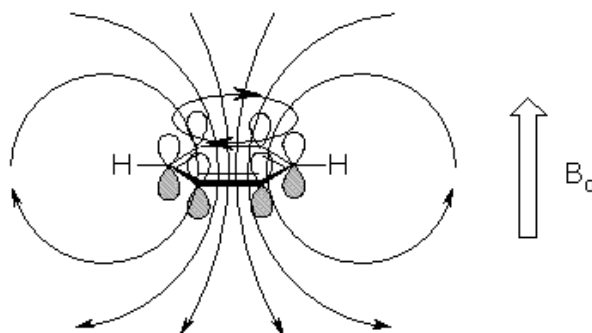
(IV) МАГНЕТНИ КРИТЕРИЈУМИ АРОМАТИЧНОСТИ

Магнетни критеријуми ароматичности се заснивају на специфичној реакцији ароматичних једињења у односу на спољашње униформно магнетно поље. Уколико се то спољашње магнетно поље примени под правим углом у односу на раван ароматичног прстена у самом прстену настаје кружна струја. Ова струја даље индукује секундарно магнетно поље, које је усмерено антипаралелно у односу на спољашње поље⁸ (Слика 2). Историјски гледано, повећање магнетне суспендибилности (Λ),⁹ анизотропија магнетне суспендибилности ($\Delta\chi$),¹⁰ као и карактеристични протонски ¹H-NMR хемијски помаци¹¹ су били веома значајни критеријуми, често коришћени како у експерименталним тако и у теоријским истраживањима. Данас, Шлајеров (Schleyer) критеријум, NICS (*Nucleus-Independent Chemical Shift*, хемијски помак независан од језгра)¹² је скоро једини магнетни критеријум у употреби, који се може одредити искључиво теоријским методама.

Повећање магнетне суспендибилности се дефинише као:

$$\Lambda = \chi_m - \chi_a$$

Величине χ_m и χ_a су измерене или израчунате укупне суспендибилности за дати циклични коњуговани систем и за хипотетички циклични систем са локализованим двоструким везама у коме нема кружних струја. Даубен (Dauben)⁹ је предложио употребу повећања дијамагнетне суспендибилности као основног критеријума ароматичности. Основна мана критеријума повећања магнетне суспендибилности је у томе што коначни резултат умногоме зависи од избора референтног модел система.



Слика 2. Спољашње магнетно поље B_0 индукује кружне струје у ароматичном прстену које затим индукују секундарно магнетно поље чије су линије сила у области изнад и испод равни прстена антипаралелне, а у равни прстена паралелне са линијама сила спољашњег магнетног поља. Назив за ову појаву је магнетна анизотропија ароматичних молекула.

Пошто параметар повећања магнетне суспендибилности веома зависи од величине прстена који се мери, предложено је да се овај параметар нормализује по формули.¹³

$$\rho = k \frac{n\Lambda}{S^2}$$

Овде n представља број π -електрона, S је површина прстена а k је нормализациони фактор који је једнак ρ вредности молекула бензена.

Флигаре (Flygare) са сарадницима је предложио употребу анизотропије магнетне суспендибилности¹⁰ као критеријума ароматичности, дефинисану као разлику између две компоненте вектора магнетне суспендибилности. Прва компонента вектора магнетне суспендибилности је нормална на раван ароматичног прстена а друга компонента се добија као аритметичка средина преостале две компоненте вектора магнетне суспендибилности.

$$\Delta\chi = \chi_{zz} - \frac{1}{2}(\chi_{xx} + \chi_{yy})$$

Овде су χ_{xx} , χ_{yy} и χ_{zz} компоненте дијагонализованог вектора магнетне суспендибилности. Молекул је оријентисан тако да се планарни прстен налази у xy равни а z оса је нормална на прстен.

Иако овај критеријум делује веома примамљиво јер није потребан референтни модел систем за његово одређивање, у пракси анизотропију магнетне суспен-

тибилности је веома тешко применити као меру делокализованости π -електрона. Израчуната величина овог критеријума не зависи само од кружних струја у прстену већ и од осталих ефеката као што су локални доприноси због анизотропије p веза као и магнетних анизотропија CC и CN σ веза. На пример, у случају молекула бензена скоро пола вредности анизотропије магнетне суцептибилности потиче од ових локалних доприноса.^{10,11} Из тог разлога, анизотропија магнетне суцептибилности се не може сматрати потпуно поузданим индикатором постојања цикличне делокализације π -електрона у прстену.

Смањена магнетна заштита водоникових атома који се налазе са спољашње стране ароматичног прстена и повећана магнетна заштита оних који се налазе са унутрашње стране ароматичног прстена као последица дијатропних кружних струја (и супротна слика у којој су унутрашњи водоникови атоми мање заштићени од спољашњих код антиароматичних прстенова као последица паратропних кружних струја) представља одличну прилику за одређивање ароматичности на основу НМР спектра.¹¹ Спољашњи протони ароматичних молекула обично имају сигнале на $d \approx 7$ ppm и више, док протони на олефинским молекулима имају помаке на $d \approx 5$ ppm. Разлика у овим хемијским помацима се најчешће објашњава моделом кружних струја^{8,11} (Слика 2). Ипак, вредности хемијских померања зависе од многих доприноса и индуковане дијатропне кружне струје су само један од њих, мада прилично важан. Шлајер¹⁴ је недавно показао да необични ¹H хемијски помаци у молекулу бензена и осталих арена у односу на винилне протоне нису последица ефекта смањене заштите због кружних струја. Уместо тога, преовлађују фактори као што су разлике у C-C(σ) и C-H доприносима као и различита заштита π везе у бензену у односу на референтни молекул циклохексена.

Развој оригиналне NICS технике је проистекао из истраживања утицаја кружних струја на хемијски помак Li⁺ јона,¹⁵ као и на основу добро познатих ниских вредности ¹H хемијских помака¹⁶ водоника који се налазе у мостовима изнад ароматичних прстена или у унутрашњости прстена великих анулена. При теоријским одређивањима вредности ових хемијских помака највећи проблем је представљала чињеница да „убачени“ атоми водоника и јони литијума у знатној мери могу да поремете таласну функцију испитиваног система. Да би се избегли ови негативни утицаји предложено је да се рачуна апсолутна хемијска заштита неког виртуалног језгра (без протона и неутрона) као параметар ароматичности. На овим једноставним премисама почиња техника NICS која је први пут употребљена 1996. године.¹² Због своје приличне једноставности и ефикасности, NICS техника је наишла на широку примену тако да је до данас оригинални чланак¹² цитиран тачно 1337 пута (подаци за Новембар 2008. године).

Да би се ускладио са стандардном ковненијом НМР спектра, NICS параметар одговара негативној вредности магнетне заштите израчунате на изабраној тачки у близини испитиваног молекула. NICS параме-

тар се типично рачуна на центру прстена, на тачкама изнад центра прстена или као мрежа тачака у и око молекула. Велика негативна вредност параметра NICS значи да је та тачка простора добро заштићена од утицаја спољашњег магнетног поља, док велика позитивна вредност NICS параметра значи да је утицај спољашњег магнетног поља појачан. Вредност нула NICS параметра значи да је утицај спољашњег магнетног поља остао непромењен и такве вредности се обично добијају на великим растојањима од молекула. Уколико се у унутрашњости неког прстена или кавеза добије веома негативна вредност NICS параметра то значи да у том прстену или кавезу постоје индуковане дијатропне кружне струје, односно да је тај прстен ароматичан. Са друге стране веома позитивне вредности NICS параметра указују на паратропне кружне струје и да је систем антиароматичан, док ниске позитивне или негативне вредности NICS параметра ($-5 \leq NICS \leq +5$) указују да не постоје кружне струје и да је систем неароматичан или олефински.

Пошто је заснован директно на цикличној електронској делокализацији, што је суштина ароматичности, NICS критеријум има неколико предности у односу на остале критеријуме ароматичности: (i) NICS техника не захтева употребу референтних стандарда или калибрационих реакција; (ii) За разлику од повећања магнетне суцептибилности, која зависи од квадрата површине прстена, NICS критеријум показује само малу зависност од величине прстена. Ипак NICS критеријум показује значајну зависност од броја π електрона укључених у делокализацију. Системи са десет π електрона имају много негативније NICS вредности него системи са шест π електрона, нпр. NICS(0) вредности за [n]анулени су $-8,3$ за $n=6$ и $-28,8$ за $n=10$. (iii) NICS вредности се одлично корелишу са осталим енергетским, геометријским и магнетним критеријумима ароматичности. (iv) NICS параметар је много лакши за рачунање помоћу стандардних квантно-хемијских програма у односу на остале магнетне и енергетске критеријуме ароматичности.

Функција магнетне заштите пружа потпуно исте информације о електронској делокализацији и ароматичности молекула као и NICS параметри. На тај начин је одређен облик анизотропног ефекта у разним ануленима, рачунањем искључиво NICS вредности на различитим тачкама око молекула¹⁷. Рачунањем и цртањем површина са истим NICS вредностима могу се добити и визуелизовати квантитативне информације о изгледу и знаку одговарајућег анизотропног ефекта двоструке, троструке везе или ароматичног прстена. За молекул бензена област заштићења од спољашњег магнетног поља за $-0,1$ ppm се налази чак на 9 \AA од центра прстена (у правцу z осе тј. нормално на раван прстена), област са појачаним дејством магнетног поља за $+0,1$ ppm се налази на 7 \AA од центра прстена у xy равни.

Велики проблем у вези са NICS параметром, на коме инсистирају углавном експериментатори, је то што он представља практично немерљиву величину која се користи да се квалитативно и квантитативно процени

друга немерљива величина; ароматичност. У суштини, NICS вредности се могу проценити експериментално мада само у ретким случајевима. Убацавањем углавном инертних атома на позиције које су у близини молекула може се постићи добра процена функције магнетне заштите. Тако се добијене вредности хемијског помака за инертни ^3He атом у центру молекула фуларена веома добро слажу са вредностима параметра NICS израчунатим на том истом месту.¹⁸ На веома ниским температурама могао би се измерити ^3He хемијски помак атома хелијума адсорбованог изнад површине π система ароматичног прстена. Остале могућности за експериментално процењивање вредности NICS параметра укључују мерење ^1H хемијских помака протона из удаљених делова молекула (као у парациклофанима) или одређивање ^1H и ^{13}C хемијских помака у молекулу метана који се налази тачно у средини купе заштите од магнетног поља, тј. изнад центра ароматичног прстена.¹⁹

Без обзира што нема непосредну експерименталну потврду, NICS параметар је веома добро прихваћен од стране хемичара. Међутим, вредности NICS параметра као и свих других магнетних критеријума не зависе искључиво од π система већ и од многих других доприноса укупној магнетној заштити у одређеној тачки, као што су електрони у σ везама, слободни електронски парови и унутрашњи електрони. Из тог разлога NICS вредности нису једнаке нули за неароматичне засићене и незасићене уљоводоничне прстене. Због тога се може рећи да вредност NICS параметра представља одговарајућу меру цикличне делокализације електрона само када је пречник прстена прилично велики, јер је тада допринос σ орбитала вредности NICS параметра занемарљив. За планарне прстенове и прстенове који не одступају значајно од планарности, ови компликовани утицаји s орбитала су знатно мањи у простору који се налази 1 \AA изнад (или испод) центра прстена. Позитивна чињеница је да су на том растојању утицаји p орбитала нешто већи него у самом центру прстена. Због свега тога параметар NICS(1) (NICS вредност израчуната на тачки 1 \AA изнад центра прстена) се сматра да боље описује делокализацију π електрона у односу на параметар NICS(0) (NICS вредност на центру прстена). Да би се добио NICS параметар што чистији од утицаја σ -електрона предложене су процедуре за расчлањивање NICS параметра на доприносе појединих орбитала.

(V) КРИТЕРИЈУМИ АРОМАТИЧНОСТИ ЗАСНОВАНИ НА ХЕМИЈСКОЈ РЕАКТИВНОСТИ

Реактивност неког хемијског система не зависи од енергије његовог основног стања већ од енергије прелазног стања или тачније од разлике у енергији између основног и прелазног стања. Пошто је ароматичност особина искључиво основног стања критеријуме засноване на хемијској реактивности није лако одредити и квантификовати. Ароматична једињења, генерално, лакше подлежу реакцији електрофилне супституције

него адиције јер постоји тежња да задрже своју ароматичну структуру. Ипак, ово правило има много изузетака. Антрацен и фенантрен са бромом дају адициони производ а код пентацена реакција адиције је доминантна са свим електрофилима. Неки ароматични фуларенски системи (нпр. C_{60} и C_{70}) немају водоникових атома тако да не могу да учествују у реакцији супституције.

(VI) СПЕКТРОСКОПСКИ КРИТЕРИЈУМИ АРОМАТИЧНОСТИ

Спектроскопски критеријуми ароматичности нису дефинисани као квантитативни критеријуми већ више као последица велике стабилности и високе симетрије основног стања. Због велике разлике између HOMO и LUMO молекулских орбитала пикови дозвољених прелаза у УВ/видљивим спектрима биће померени ка мањим таласним дужинама, односно ка већим енергијама прелаза, у односу на олефинске а посебно на антароматичне системе. Због тога је и молекул бензена необојен јер се први дозвољени електронски прелаз дешава у ултраљубичастој области. Међутим, са повећањем броја π -електрона у ароматичном систему смањује се разлика између HOMO и LUMO орбитала тако да долази и до померања таласних дужина овог електронског прелаза ка вишим вредностима, односно ка видљивом делу спектра.

Високе енергије јонизације које су измерене фотоелектронском спектроскопијом су последица повећане стабилности циклично делокализованих π електрона (електрони из највишег нивоа) у основном стању. Супротно од тога π електрони антиароматичних система су дестабилизирани и налазе се у високоенергетским нивоима тако да су њихове јонизационе енергије знатно ниже чак и од „обичних“ олефина.

Висока симетрија и изједначавање дужина веза у прстену су важна последица ароматичности. Та симетрија ће се видети у инфрацрвеним и Раманским спектрима ових једињења. Код антиароматичних и олефинских молекула симетрија је знатно нижа па ће због тога и њихови инфрацрвени спектри бити богатији тракама.

Овим се завршава серија наших текстова о појму ароматичности. Циљ нам није био да разјаснимо или дефинишемо овај појам већ да дамо пресек тренутног стања у овој области. Међутим, судећи према брзини којом се објављују нови резултати постоји реална опасност да ће ови текстови ускоро застарити. Велики број истраживачких група (укључујући и ауторе ових текстова) се тренутно бави ароматичним или потенцијално ароматичним молекулима. У новије време нека истраживања се окрећу ка једној, можда још занимљивијој идеји – ароматично прелазно стање. Нпр. уколико би успели да моделујемо реакцију тако да она иде преко прелазног стања које показује одређени ароматични карактер, тада би таква реакција била веома брза због мале енергије активације. Истраживања у овој области су још увек у фази планирања тако да ако имате неку идеју, знате како да нас контактирате. Надамо се

да сте уживали и нешто ново сазнали читајући наше текстове. Поздрав и до скорог читања.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krygowski, T. M.; Cyranski, M. K. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385.
2. Boldyrev, A. I.; Wang, L. S. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3716-3757
3. Armit, J. W.; Robinson, R. J. *Chem. Soc.* **1925**, *127*, 1604-1618.
4. У хомодезмотичким реакцијама мора постојати исти број атома са одговарајућом хибридизацијом и са леве и са десне стране. Такође број веза сваког елемента са водоницима мора бити исти са обе стране хомодезмотичке реакције.
5. Pearson, R. G. *Chemical Hardness*, Wiley, New York, 1997
6. Shaik, S.; Shurki, A.; Danovich, D.; Hiberty, P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 666.
7. Krygowski, T. M.; Cyranski, M. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10255.
8. Bernstein, H. J.; Schneider, W. G.; Pople, J. A. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1956**, *236*, 515-528
9. Dauben, H. J., Jr.; Wilson, J. D.; Laity, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 811
10. Flygare, W. H. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 653.
11. Minkin, V. I.; Glukhovtsev, M. N.; Simkin, B.Y. *Aromaticity and Antiaromaticity*, John Wiley & Sons: New-York, 1994.
12. Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. v. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
13. Krygowski, T. M.; Cyranski, M.; Ciesielski, A.; Sawirska, B.; Leszczynski, P. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1996**, *36*, 1135.
14. Wannere, C. S.; Schleyer, P. v. R. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 605.
15. Cox, R. H.; Terry, H. W., Jr. *J. Magn. Reson.* **1974**, *14*, 317.
16. Mitchell, R. H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1301.
17. Klod, S.; Koch, A.; Kleinpeter, E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1506.
18. Bühl, M.; Hirsch, A. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1153.
19. Williams, R. V.; Armantrout, J. R.; Twamley, B.; Mitchell, R. H.; Ward, T. R.; Bandyopadhyay, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13495.

Abstract

CRITERIA FOR CHARACTERIZATION OF AROMATICITY

Miloš K. Milčić and Snežana D. Zarić

Faculty of Chemistry, University of Belgrade

Because of the importance of aromaticity in chemistry, there have been many attempts to rationalize and quantify this property, and to derive a universal quantitative measure of it. However, because of its multiple manifestations, there is not yet any generally accepted single quantitative definition of aromaticity. The evaluation of aromaticity is usually based on the classical aromaticity criteria, which can roughly be divided into six categories: electronic, energetic, structural or geometrical, magnetic, reactivity-based measures and spectroscopic criteria. Which criteria one chooses the best and the relationship between these different criteria (*i.e.*, their orthogonality or nonorthogonality) is still a matter of debate.



Константин ИЛИЈЕВИЋ и Иван ГРЖЕТИЋ, Универзитет у Београду – Хемијски Факултет, Студентски трг 12-16, 11000 Београд (e-mail: grzetic@chem.br.ac.rs)

ДУГОТРАЈНИ ОРГАНСКИ ЗАГАЂИВАЧИ (POPs)

ИЗВОД

Дуготрајни органски загађивачи (*persistent organic pollutants - POPs*) су једињења широко распрострањена у свим медијима живојне средине. Због своје дуготрајности нейтромењени прелазе велике раздаљине, услед чега се јављају и у регионима у којима никад нису били присутни. Токсични су у врло малим концентрацијама, а многи од њих су канцерогени. У чланку су истражени основни представници и групе, представљени су извори емисија у живојну средину, начини трансјорја и елиминације, утицај на живојну средину и здравље. На крају је приказан Стокхолмске конвенције, међународној документацији на тему регулације POPs-ова.

Под медијем животне средине подразумева се околина (нпр. површинске воде, подземне воде, земљиште, ваздух) која окружује људе, животиње, биљке или друге организме, тј. околина са којом су они у контакту и кроз коју се могу преносити загађивачи и друге хемикалије. (<http://www.epa.gov/OCEPAt/terms/eterms.html>)

Присуство дуготрајних органских загађивача (*Persistent Organic Pollutants - POPs*) у животној средини представља озбиљан проблем глобалних размера. POPs-ови се дефинишу као врло стабилна једињења која се дуго задржавају у животној средини, непромењени прелазе велике раздаљине, биоакмулирају се и имају негативан утицај на људско здравље и животну средину. Из тих разлога POPs-ови се често сврставају у више група различитих једињења