

природног D-глицералдехида (од 0,6 до 21,4%) је добијен употребом већине аминокиселина које су испитане као катализатори формозне реакције, док је као једини изузетак употреба L-пролина,^{а)} као катализатора произвела више L-енантиомера (вишак од 42,2%). Овај вишак природног енантиомера се може даље амплификовати кроз циклусе таложења и растварања, при чему би разлика у растворљивости D-енантиомера и рацемске смеше постепено обогаћивала једну од фаза чистим D-енантиомером.^{12, 13} Иако овај резултат и даље оставља неразјашњено питање порекла оптички чистих аминокиселина, он потврђује да хиралности шећера и аминокиселина нису морале да еволуирају независно једна од друге, већ да су узајамно повезане.

Иако је током последње деценије интересовање за формозну реакцију порасло, ова трансформација — која ове године слави 150. "рођендан" — и даље чува неколико тајни. Бенерови и Ламбертови резултати су показали да се шећери могу стабилизovati путем координативних веза са бором или силицијумом, али је оваква стабилизација општа појава која важи са скоро све тетрозе, пентозе, и хексозе. Тиме се не објашњава зашто су одређени шећери еволуцијом одабрани за своје изузетно важне метаболичке улоге. Такође, још увек није доказано да оптички чисте аминокиселине могу утицати на стереохемију виших шећера који имају три или више стереоцентра. На крају, чак и када би се порекло моносахарида потпуно разјаснило, недоумице још увек постоје у погледу начина на који би се ти шећери везивали са другим једињењима у полисахариде, нуклеинске киселине или гликопротеине под пребиотичким условима. Одговори на ова питања ће готово увек бити спекулативни, јер се хемијски састав пребиотичке атмосфере и пребиотичке Земљине коре не може са сигурношћу утврдити. Оно што је пак извесно је да ће органски хемичари тај одговор морати да траже заједно са својим неорганским колегама — јер се, у одсуству ензима, катализа на пребиотичкој Земљи морала заснивати на једноставним неорганским једињењима.

Abstract

FORMOSE REACTION AND THE PREBIOTIC ORIGINS OF SUGARS

Ognjen Š. MILJANIĆ, Assistant Professor, Department of Chemistry, University of Houston, 136 Fleming Building, Houston, TX 77204-5003, USA

Formose reaction is the transformation of formaldehyde into aldose sugars, and this reaction is often proposed as the plausible prebiotic route to sugars that constitute the crucial elements of living systems. However, the established mechanism of the formose reaction does not satisfactorily account for the chemo- and stereoselectivity of sugar synthesis. This article briefly reviews some of the recent work on these unresolved aspects of the formose reaction, and will discuss: (a) the selective stabilization of hexose and pentose sugars through coordination to borate and silicate minerals, and (b) induction of chirality in aldose sugars through catalysis by optically pure amino acids.

ЛИТЕРАТУРА

1. Herdewijn, P.; Kisakürek, M. V. (Eds.), "Origin of Life: Chemical Approach", Verlag Helvetica Chimica Acta & Wiley-VCH, Zürich/Weinheim, 2008.
2. Snyder, L. E.; Buhl, D.; Zuckerman, B.; Palmer, P. Phys. Rev. Lett. 1969, 22, 679–681.
3. Woon, D. E. Astrophys. J. 2002, 569, 541–548.
4. Butlerov, A. M. Z. Chem. 1861, 4, 549–560.
5. Breslow, R. Tetrahedron Lett. 1959, 21, 22–26.
6. Huskey, W. P.; Epstein, I. R. J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 3157–3163.
7. Ricardo, A.; Carrigan, M. A.; Olcott, A. N.; Benner, S. A. Science 2004, 303, 196.
8. Lambert, J. B.; Gurusamy-Thangavelu, S. A.; Ma, K. Science 2010, 327, 984–986.
9. Kim, H.-J.; Benner, S. A. Science 2010, 329, 902.
10. Lambert, J. B.; Gurusamy-Thangavelu, S. A.; Ma, K. Science 2010, 329, 902b.
11. Breslow, R.; Cheng, Z.-T. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2010, 107, 5723–5725.
12. Klussmann, M.; Iwamura, H.; Mathew, S. P.; Wells, D. H.; Pandya, U.; Amstrong, A.; Blackmond, D. G. Nature 2006, 441, 621–623.
13. Breslow, R. Isr. J. Chem. 2011, 51, Early View, doi: 10.1002/ijch.201100019



Александар ПОПОВИЋ, Хемијски факултет Универзитета у Београду,
е-пошта: aropovic@chem.bg.ac.rs

СМРТ НАПОЛЕОНА: РАК, ТРОВАЊЕ, ХЕМОДИНАМИКА ИЛИ НЕШТО ЧЕТВРТО?

Смрт Наполеона Бонапартје је годинама била предмет расправа. У овом тексту се, без намере да се даје коначни суд о томе због чега је Наполеон умро, приказује једну од могућих верзија, за хемичаре најинтересантније, која каже да су, захваљујући биотрансформацији једињења арсена ирисуиних у тиапетама

којима су били обложени зидови куће у којој је Наполеон на Светиој Јелени живео, стварана испарљива једињења арсена, чије је дуодурајно удисање довело до смрти империјора.

^{а)} Овај необичан резултат са пролином није нарочито забрињавајући, јер се сматра да пролин — за разлику од осталих аминокиселина — није постојао под пребиотичким условима.

Већ готово две стотине година, од 5. маја 1821. године у 17.49 по локалном времену, када је констатована смрт Наполеона Бонапарте [1], трају недоумице око њених разлога. Оно што за хемичаре може да буде интересно, јесте да је у целу причу, или једну њену верзију, умешан арсен, његова једињења и њихова хемодинамика у реалном простору. Намера аутора овог текста није била да пружи коначну пресуду о томе због чега је и како Наполеон умро, већ да прикаже верзију која може да буде интересантна за хемичаре, али и наставу хемије, истовремено пружајући и оспоравајући тврдње које су се до сада појавиле у покушајима да се објасни Наполеонова смрт.

Чињеница је да су арсен, а поготово његова једињења, били широко коришћени отрови у тада познатом свету још у Средњем веку. Често хроничари збивања у тим временима нису били у стању да прецизно утврде да ли је смрт наступила тровањем арсеном или његовим једињењима, јер су сами симптоми тровања слични симптомима других обољења, а аналитичке и форензичке технике нису биле довољно развијене како би доказале тровање. Смртоносна својства арсенових једињења су их учинила прилично практичним и сигурним оруђем за потенцијалне троваче, а непоузданост хроника и хроничара онемогућили и позније или савремене историчаре да непобитно утврде да је нечија смрт била последица тровања, а не болести. Једна од можда најпознатијих контроверзи у којој се арсен спомиње је везана за крај Наполеона Бонапарте, француског императора.

Наполеон је, након што је поражен у битци код Ватерлоа, у данашњој Белгији, прогнан од стране победника на острво Света Јелена у јужном Атлантику. Тамо је, до своје смрти 1821. године, живео готово све време у вили „Лонгвуд“ (Longwood), окружен са око двадесет људи, укључујући послугу и личног лекара. Неколико дана пред смрт, због несносних болова у стомаку, Наполеон је захтевао од личног лекара и земљака са Корзике, Франсоа Карла Антомаршија (François Carlo Antommarchi) да му уради озбиљан преглед и анализу [2]. Преглед је, нажалост, урађен тек након Наполеонове смрти. Антомарши је установио да је император боловао од чира на желуцу који се претворио у тумор који је био узрок краја живота [3,4]. Наполеон је сахрањен на Светој Јелени, а касније, 1840. године, су његови остаци пренети у Париз. Како је и Наполеонов отац Шарл (Charles) такође умро од тумора органа за варење [2], што доприноси веродостојности ове верзије. Британцима, ратним победницима жељним тога да их нико не критикује због лоше бриге о пораженом и заточеном непријатељу, објашњење о смрти као последици болести од које су боловали и Наполеонов претци је јако добро дошло. Међутим, Антомарши никада није потписао обдукциони записник.

Прошло је више од сто година, када је шведски зубар Стен Форшшувуд (Sten Forshufvud) читао дневничке белешке Наполеоновог личног слуге Мершана (Merchand), објављене у шестој деценији прошлог века. Форшшувуд је био одличан зналац токсикологије и на основу сопственог знања је проценио да је Наполеон, заправо, убијен а да су симптоми који су описани резултат тровања. Форшшувуд објављује своју хипотезу у часопису Nature [5].

Форшшувудови напори су се, након ове претпоставке, кретали у два правца, желео је да обезбеди узорке из времена Наполеоновог живота на Светој Јелени, али и да дође до технике којом би могла да се обаве мерења трагова могућег отрова у узорцима. Решење првог проблема је било зачуђујуће једноставно, много се реликвија везаних за Наполеона чувало, преносило са колена на колена, и, с времена на време, продавало на аукцијама. За решење другог проблема, Форшшувуд се обратио за помоћ професору Хамилтону Смиту (Hamilton Smith) са Универзитета у Глазгову који је развио аналитичке методе којима се у узорцима могу установити трагови арсена, и који је методу успешно испробао, налазећи у власима Наполеонове косе концентрације арсена и до 100 пута веће од уобичајених [6,7]. У време када је Наполеон већ био заточен на острву, тровања поступним давањем веома малих количина арсена током дугог временског периода су била увелико позната. Њих је, како је Форшшувуд установио, на Светој Јелени, у књизи коју је тада читала, имала описане и Албин де Монтолон (Albine de Montholon), жена грофа Монтолона (Montholon), човека који је управљао целим Наполеоновим домаћинством, а кога је Наполеон сматрао својим на-



јоданијим сарадником. Како се, додуше недоказано, веровало да је Албин де Монтолон била љубавница Наполеона, и мајка његовог ванбрачног детета, Форшшувуд је поверовао да је склопио целу конструкцију. Имао је леш, метод убиства чији су симптоми описани, имао је мотив, љубомору, и убицу, грофа Монтолона, а на лицу места је имао и књигу са описаном техником убиства. На руку му је ишла и чињеница да је Наполеоново тело, приликом преношења у Париз 1840. године, било невероватно добро очувано, а арсенова једињења су се користила (и маргинално користе и данас) као презервативи.

До делимичног преокрета, међутим, долази 1980. године. Дејвид Џонс (David Jones), лекар по професији, у радио емисији на Би-Би-Сију (BBC), говорио је о Госој болести, болести коју је први, 1893. године, описао италијански биохемичар Госо (Gosio). Он је, наиме, открио да су, у то време веома модерне, зидне тапете које су обојене пигментом познатим као Шилеово (Scheele) зелено, ако су коришћене у крајевима са влажном климом, постајале веома опасне за све који су

обитавали у просторијама обложеним таквим тапетама. Наиме, Шилеово зелено је за свој основ имало арсеник бакра (CuHAsO_3), који је, у нормалним околностима, рецимо на Британским острвима, био прилично безопасна супстанца. Међутим, при повишеној влази, и при стално повишеним температурама, једна врста буђи (касније се открило да је то *Scopulariopsis Brevicaulis*) у стању је да ово једињење трансформише у смесу метил-, диметил- и триметиларсена, једињења која су, у случају дужег удисања, доводила до болести или чак била смртоносна. Шилеово зелено се користило, због своје бљештаво зелене боје, веома много од 1770. када је забележена прва употреба. Џонс је у поменутој емисији изнео претпоставку да високе концентрације арсена у коси Наполеона нису последица намерног тровања које је извео човек, већ да је, у случају да је Шилеово зелено коришћено у тапетама на Светој Јелени, Наполеон заправо рана жртва Госиове болести.

Како то већ у оваквим ситуацијама бива, у самој Енглеској је нађен комад тапета из виле „Лонгвуд“ који се чувао као сувенир. И мада је, након више од 150 година, комад избледео, било је јасно да су у основи тапета биле британске империјалне боје, зелена и златна. Анализа је показала да је зелена боја која је била у основи тапета управо Шилеова зелена. Истовремено, испоставило се да је Наполеонов батлер умро са сличним симптомима на Светој Јелени (стомачни болови, дијареја), као и Наполеон, а да су се други људи из императоровог окружења жалили на различите, међусобно сличне сметње, које су тумачили лошом климом и лошим квалитетом ваздуха.

До данас су присутне разне контроверзе везане за Наполенову смрт. Готово ниједна поуздана информација која постоји, а везана је за крај императора, не може да се једносмислено тумачи. Иако нам, као хемичарима, делује вероватно веома привлачном теза о биотрансформацији арсеничних једињења из тапета у испарљива и токсична једињења, мора се реално рећи да недостају многе важне информације до којих се можда никада и неће доћи, а које би дефинитивно потврдиле узрок Наполеонове смрти.

Јер, чињеница је да је су трагови арсенове боје нађени у остацима тапета са Свете Јелене, али је, такође, чињеница и да концентрације ових једињења у тапетама нису биле превисоке. Чињеница је да су природне концентрације арсена у коси око 1 ppm, док је у неким Наполеоновим власима нађено чак 38 ppm, али је, такође, и чињеница да је код неких Наполеонових рођака која су живели у периоду у коме је и он, присутно велико повећање концентрације овог елемента у коси, а да, при томе они нису живели на Светој Јелени, па је могуће да оптерећење организма императора једињењима арсена потиче још из детињства [8]. Чињеница је да су неки од симптома до којих доводи тровање арсеником

једињењима постојали код императора у његовим последњим недељама живота (увећање јетре, слабост ногу, убрзани пулс), али је, такође, и чињеница да ови симптоми не указују једнозначно на тровање арсеником једињењима, као и да не постоје писани трагови о постојању других, неупоредиво једнозначнијих симптома тровања.

Вероватно је, дакле, да је део улоге у Наполеоновој смрти имало и удисање арсеничних једињења која су се, ненамерно, налазила у ваздуху соба које су имале спектакуларно зелене зидове. Колики је био њихов утицај у самом крају Бонапарте, вероватно никада нећемо сазнати.

Abstract

DEATH OF NAPOLEON: CANCER, DELIBERATE POISONING, CHEMODYNAMICS OR SOMETHING ELSE?

Aleksandar POPOVIC, Faculty of Chemistry, University of Belgrade, apopovic@chem.bg.ac.rs

The cause of death of Napoleon Bonaparte was, for years, the subject of discussion and different interpretations. In this article, without any intention to give full and final answer about the cause of his death, one of potential versions is described. This version, probably the one most interesting for chemists, is suggesting that due to biotransformation of arsenic compounds present in the wallpapers of Napoleon's house at St. Helena, volatile arsenic compounds were formed. Consequence of inhalation of these toxic compounds of arsenic could be the death of the Emperor.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lin, X., Alber D., and Henkelman, R.: „Element Contents in Napoleon's Hair Cut Before and After His Death: Did Napoleon Die of Arsenic Poisoning?”. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **379** (2004), 218-220.
2. Mari, F., Bertol E., Fineschi V., and Karch, S.B.: “Channeling the Emperor: What Really Killed Napoleon?”. *Journal of the Royal Society of Medicine* **97** (2004), 397-399.
3. Keynes, M.: “The Death of Napoleon”. *Journal of the Royal Society of Medicine* **97** (2004), 507-508.
4. Corso, P.F., Hindmarsh, J.T., and Stritto, F.D.: “The Death of Napoleon”. *The American Journal of Forensic Medicine and Pathology* **21** (2000), 303-305.
5. Forshufvud, S., Smith, H., and Wassen, A.: “Arsenic Content of Napoleon I's Hair Probably Taken Immediately After His Death”. *Nature* **192** (1961), 103-105.
6. Forshufvud, S.: “Who Killed Napoleon?”. Hutchinson, London (1962), 256 p.
7. Weider D., and Forshufvud S.: “Assassination on St. Helena Revisited”. John Wiley and Sons, New York (1995), 555 p.
8. Clemenza M, Fiorini E., Guerra, C., Herborg C., Labra, M. Orvini, E., Piazzoli, A., Previtali, E., Puggioni, F., and Santagostino, A.: “Misura con attivazione neutronica sulla presenza di arsenico nei capelli di Napoleone Bonaparte e di suoi famigliari”. *Il Nuova Saggiatore* **24** (2008), 19-30.