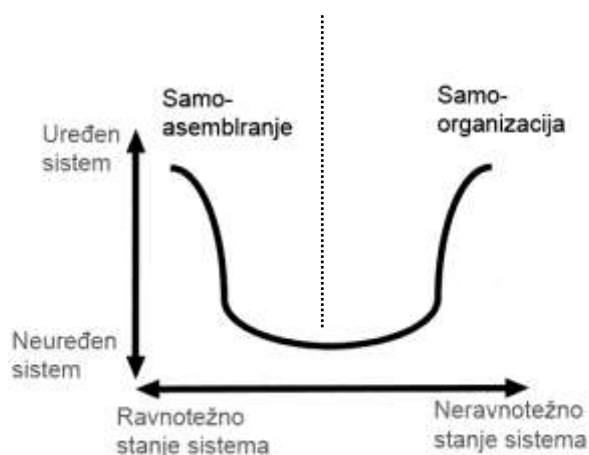


### HEMIJSKI ORJENTISANO NANOINŽNERSTVO

Osnovu hemijski orjentisanih nanotehnologije čini ćelija u kojoj se nalaze rastvarači, aktivne supstance, katalizatori, pasivne komponente i usporivači reakcija koji određuju dinamiku i stanja sistema. Dinamika sistema može se odvijati u ravnotežnim i neravnotežnim uslovima. Pod određenim spoljnim uticajima i osobinama elemenata sistema može se formirati proces samo-asebliranja, odnosno samo-organizacije. Primarno prisustvo kovalentnih interakcija dovešće do samo-asebliranja po datom scenariju (najjednostavniji je prosta samo-sličnost, a najsloženiji je strukturalno-informacioni kod, kao što je samo-asebliranje amino kiselina u proteine po DNK kodu), dok će primarno prisustvo ne-kovalentnih veza ostvariti samo-organizaciju sistema ( pod dejstvom energetskih faktora ili energetsko-informacionog koda kao što je to slučaj kod replikacije centriole u procesu deobe ćelije).

**Tabela 5.1:** Razlika između kovalentnih i nekovalentnih interakcija

Vrsta interakcija	Kovalentna	Ne-kovalentna
Vrsta veze	Hemijska	Fizička (Van der Valsova,
Energija kJ/mol	6-59	0.02-1.5
Stabilnost	Stabilna	Otvorena za promene
Doprinos slobodnoj energiji $\Delta G$	Primarno $\Delta H$	Obe $\Delta H$ i $\Delta S$
Priroda	Hemijska reakcija	Fizička interakcija
Uticaj solventa	Sekundarna	Primarna
Uspostavljanje kooperativnih veza	Malo važno	Vrlo važno

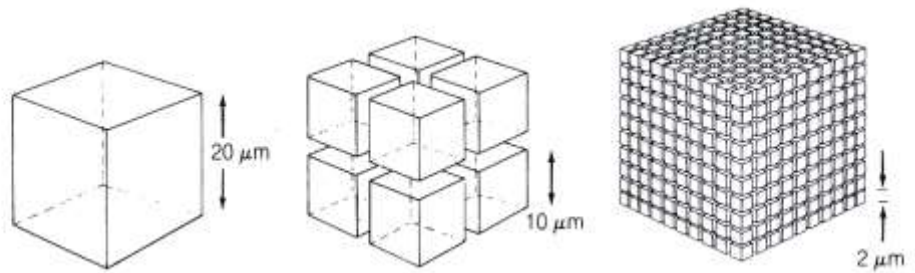


**Fig. 5.1:** Samo-asebliranju kao uređenom sistemu odgovara ravnotežno stanje, a samo-organizaciji kao uređenom stanju odgovara neravnotežno stanje.

U oba slučaja, samo-asebliranju i samo organizaciji, javlja se kombinacija kovalentinih i ne-kovaltnih interakcija, s tim da u prvom slučaju su dominantne kovalentne veze (primer proteina 60-70% ), a u drugom nekovalentne veze (primer krvi i krvne plazme 60-70%). Kod hemijski orjentisanih nanosistema postoje elementi koji su u čvrstom stanju (0-15%), viskoznoelastičnom (0-25%), tečnom (40-95%) i gasovitom (0-5%). Različite kombinacije prisutnosti pojedinih komponenti sa različitim agregatnim svojstvima na sobnoj temperature daće razne vrste hemijski orjentisanih nanosistema.

Za hemijski orjentisane nanotehnologije, na bazi samo-asebliranja, veoma važna je veličina ativne nanočestice (nanopartikule), jer od njene veličine zavisi broj istovremenih hemijskih reakcije (Fig:5.2).

### Nanopartikule



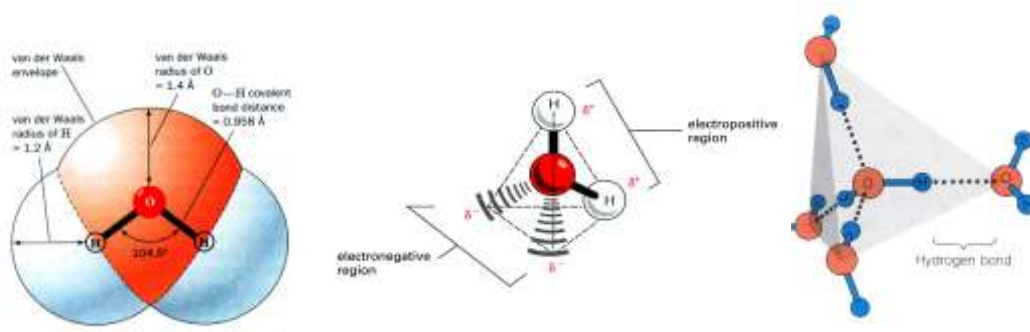
Length of one side	20 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$
Total surface area (height $\times$ width $\times$ number of sides $\times$ number of cubes)	2400 $\mu\text{m}^2$	4800 $\mu\text{m}^2$	24 000 $\mu\text{m}^2$
Total volume (length $\times$ width $\times$ height $\times$ number of cubes)	8000 $\mu\text{m}^3$	8000 $\mu\text{m}^3$	8000 $\mu\text{m}^3$
Surface area to volume ratio (surface area $\div$ volume)	0.3	0.6	3.0

### 5.1 Voda kao univerzalni rastvarač

U istraživačke svrhe koriste se razne vrste rastvarača (Tabela 5.2), ali kao radni fluid voda se pokazuje kao univerzalni rastvač. Osobine molekula vode, veličine oko 0.38 nm na bazi van der Vlasovih interakcija, sa pozitivnim i negativnim naelektrisanjem, usmerenim dipolom i vibraciono rotacionim svojstvima omogućuje interakcije sa drugim molekulima na bazi jon-dipol, dipol-dipol, dipol-induovani jon, kao i na principu vodoničnih veza. Zbog veoma velike osetljivosti detekcije i interakcije sa drugim molekulima rastvarači moraju biti veoma čisti. U tabeli 5.2 date su minimalne talasne dužine do kojih mogu da se koriste, obezbeđujući pouzdanost čistoće i netakcije. Ovo je posebno važno kada je potrebno da u nanosistemu budu dominantni vibracioni i rotacioni modovi (male energije prelaza) nego elektronski nivovi (veće energije prelaska sa jednog na drugi nivo).

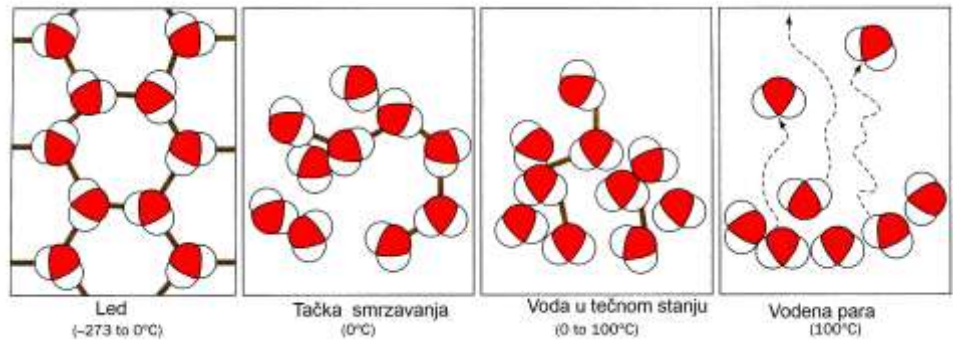
Tabela 5.2: najčešće korišćeni rastvarači u istraživanju u UV i vidljivom spektru

Rastvarač	Minimalna talasna dužina za ćelju od 1 cm [nm]
Acetonitril	190
Voda	191
Cikloheksan	195
Heksan	201
Metanol	203
Etanol	204
Etar	215
Metilen-hlorid	220
Hloroform	237
Ugljen-tetrahlorid	257



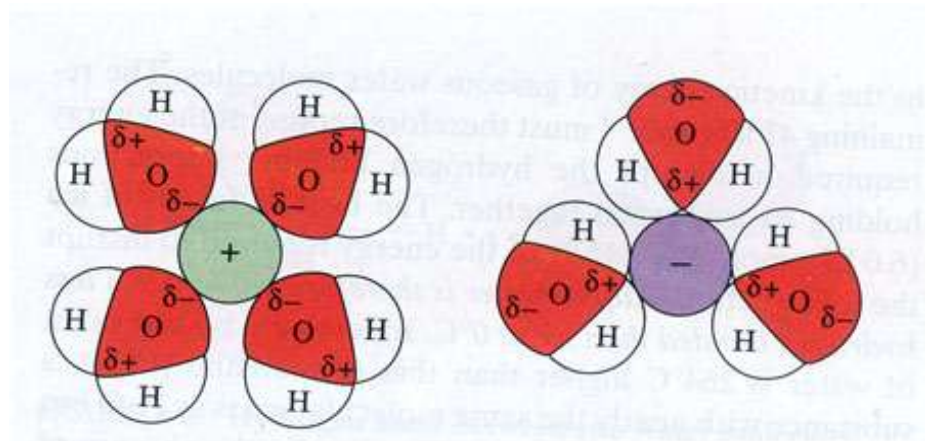
**Fig.5.3:** Molekul vode sa vanderValsovim radijusima za kiseonik i vodonik (*levo*), usmerenost kovalentnih i nekovalentnih veza sa rasoreom naelektrisanja (*u sredini*), veza i uredjenost vode na bazi vodoničnih veza (*desno*).

Voda u čvrstom stanju (led-to na starogrčkom znači kristal) ima manju gustinu nego voda u tečnom stanju pa zato led pliva na vodi, a ima zuzetan značaj za živi svet u vodi (štiti od preterane hladnoće, jer samo površina vode se zaledi). Pored toga kada voda prelazi iz tečng u čvrsto stanje tada dolazi do širenja vodoničnih veza (povećanja zapremine zbog čega mogu popucati i vodovodne cevi).



**Fig. 5.4:** Agregatna stanja vode i gustine pakovanja molekula vode (led je manje gustine nego tečna voda).

Kada vodonične veze predju dvostruku dužinu u odnosu na prosečnu dužinu koju imaju u tečnom stanju tada počinje gasna faza vode. Tačka smrzavanja ili ključanja menja se kada u vodi postoje pozitivni i negativni joni (Fig.5.5). Posebno značajni joni za vodu, kao i biološki svet su joni  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$ , koji u zavisnosti od koncentracije zatno utičku na osobine vode.

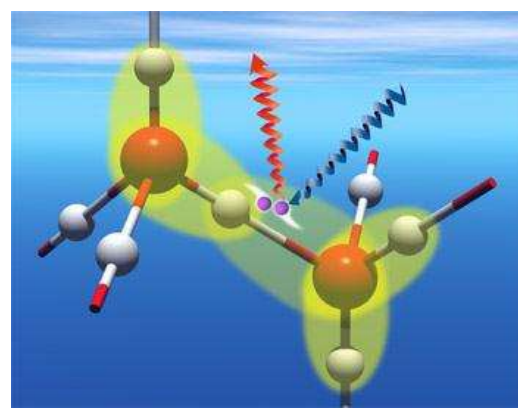


**Fig. 5.5:** Organizacija vode oko pozitivnih i negativnih jona koji se nalaze u vodi.

Linus Pauling (1901-1994), dvostruki dobitnik Nobelove nagrade je imao teorijska saznanja da vodonična veza (Fig.5.6) nije samo Kulonskog tipa (elektrostatička) nego i kvantna (talasna), ali naučnici su odbijali da prihvate takvo shvatanje sve dok 2002. godine nije izveden eksperiment (Fig.5.7) kojim je potvrđeno da je vodonična veza po svom karakteru dualna: klasično-kvantna.



Linus Pauling (1901-1994)

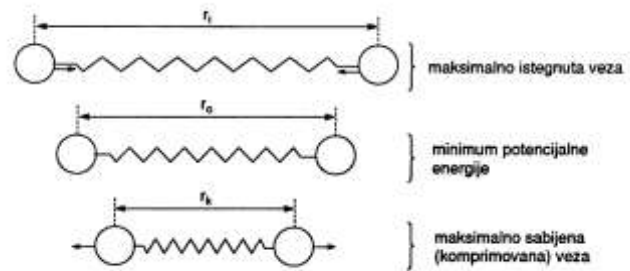


I believe that as the methods of structural chemistry are further applied to physiological problems, it will be found that the significance of the hydrogen bond for physiology is greater than that of any other single structural feature

Linus Pauling, 1939.

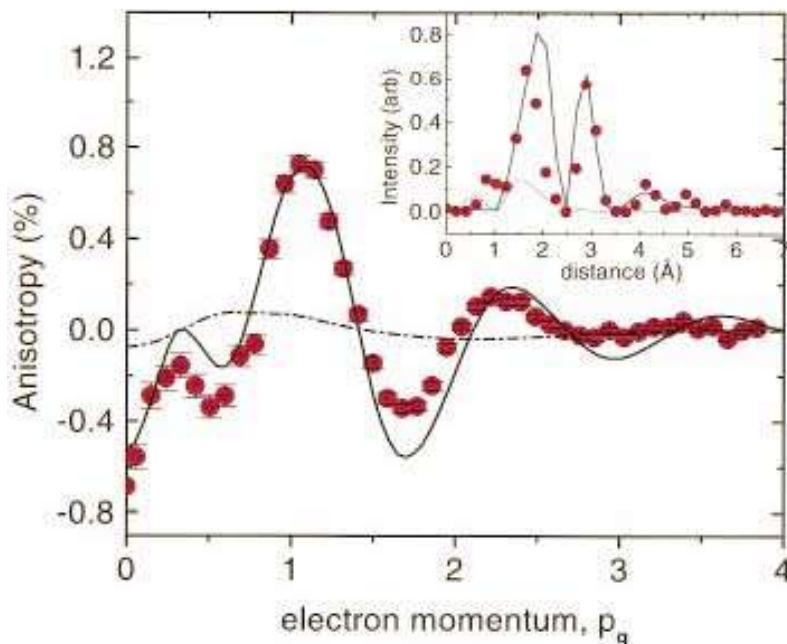
**Fig.5.6:** Vodonična veza, zbog osobina da je klasičnog i kvantnog karaktera, ima poseban status u međumolekularnim interakcijama (liči na dipol-dipol interakciju).

Dužina bilo koje međuatomske ili među molekularne veze zavisi od uslova (temperatura, pritisak i dr.) tako da postoje tri osnovna stanja veze: maksimalno istezanje veze, stanje veze sa minimumom potencijalne energije i maksimalno komprimovana (kratka veza) (Fig.5.7). Međutim, na Fig.5.8, vidimo da je klasična vrednost približno srednja vrednost svih mogućih položaja.



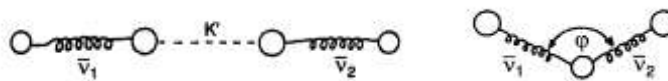
**Fig.5.7:** Pozicija atoma i istegnutost veze

Medjutim, u gornjem delu slike postoji diagram koji daje više vrednosti rastojanja i intenziteta veze, a ne samo jedan ravnotežni položaj oko koga osciluje veza. Vodonična veza je kvantovana (kao što je to mislio Poling) i ako se nađe u prvom kvantnom stanju tada je distanca ~0.15 nm, u drugom kvantnom stanju ~0.28 nm u trećem ~0.41 nm u četvrtom ~0.48 nm. Ako je vodonična veza u prvom kvantnom stanju tada elektron interaguje između jednog atoma vodonika i kiseonika, a ako je u drugom ili višim stanjima onda može interagovati i sa susednim atomima pa se u vodi stvara mreža vodoničnih veza. U prvom slučaju veza vrlo kratko traje, svega 50 fs ( $10^{-15}$  sekundi), dok u drugom slučaju ako se stvori klastar vode onda može potrajati i do nekoliko sekundi.



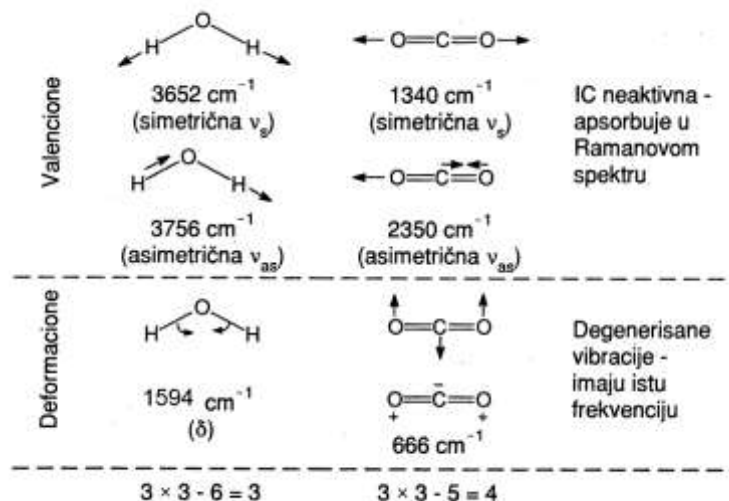
**Fig. 5.8:** Klasična i kvantna svojstva elektrona u vodoničnoj vezi (isprekidana linija oko 0.0 je klasično ponašanje elektrona na bazi kulonovskih interakcija pozitivnog i negativnog naelektrisanja, a tačke spojene sa aproksimativnom punom linijom pokazuju kvantna stanja elektrona u vodoničnoj vezi)

Kada dve ili više bliskih vodoničnih ili kovalentnih veza iste simetrijske grupe vibriraju jednakim ili sličnim frekvencijama između njih dolazi do interakcije, preraspodele energije, koja se izražava preko konstante sile  $K'$  (fig.5.9). Kupovanje dovod do promene frekvencije vibracija, jer niža frekvencija se smanjuje za  $\Delta\nu$ , a viša povećava za isti iznos. Što je kupovanje jače, to je razlika  $\Delta\nu$  veća, a najjača kupovanja su kada postoji zajednički atom (Fig.5.9 desno).



**Fig.5.9:** Kupovanje vibracija dva atoma ili dva molekula povezana kovalentnim ili nekovalentnim vezama

Ukupan broj mogućih vibracija u nekom molekulu sa  $N$  atoma izračunava se na bazi *stepeni slobode* svakog atoma u pravougaonom koordinatnom sistemu  $x,y,z$ . Za linearne sisteme broj vibracija je  $3N-6$ , a za nelinearne  $3N-5$  (Fig.5.10).



**Fig. 5.10:** Vibracije u troatomnim (nelinearnim i linearnim) molekulima sa karakterističnim vibracionim modovima

Vrednost vibracionog moda za isti tip veze zavisi od položaja te veze u sistemu, kao i graničnih uslova (Fig.5.11). Veza može biti na kraju sistema veza, ali u zavisnosti od položaja te veze na kraju vibracija će biti drugačija.



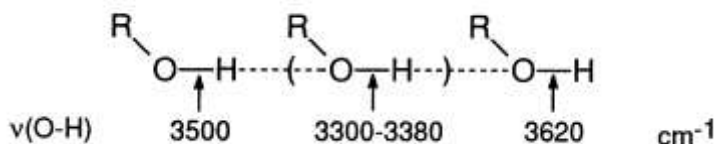


Fig.5.11: Vibracioni modovi zavise od položaja molekula u sistemu (lancu)

Eksperimentalna istraživanja su pokazala da dužina vodonične veze u odnosu na kovalentnu vodoničnu vezu nije ista, veća da postoje drastične razlike (Fig.5.12) i da od tog odnosa zavisi fizički, odnosno biofizički kalitet supstnce.

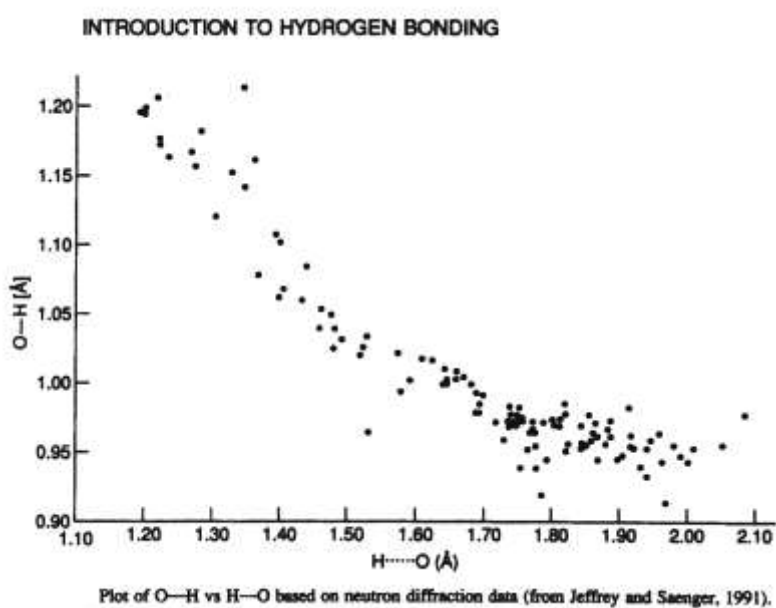


Fig.5.12: Odnos dužina kovalentnih i nekovalentnih vodoničkih veza

Kod obične pijaće vode (česmovče) uočava se paramagnetno/ dijamagnetno oscilatorni proces stvaranja i razgradnje klastera vode (Fig.5.13). Eksperiment je urađen pomoću protonskog magnetometra (Overhauser efekt, GSM-10, Canada), vremenska skala data je u sekundama, što ukazuje na stepen (broj) vodoničnih veza sa drugim i višim kvantnim stanjima.

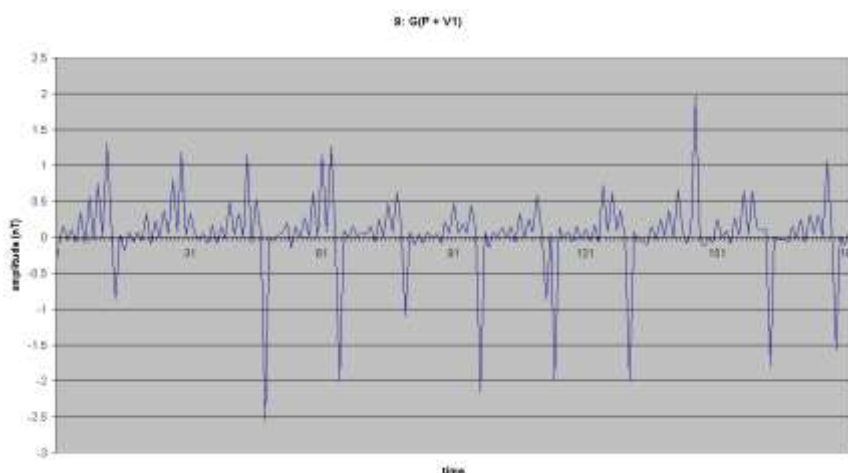
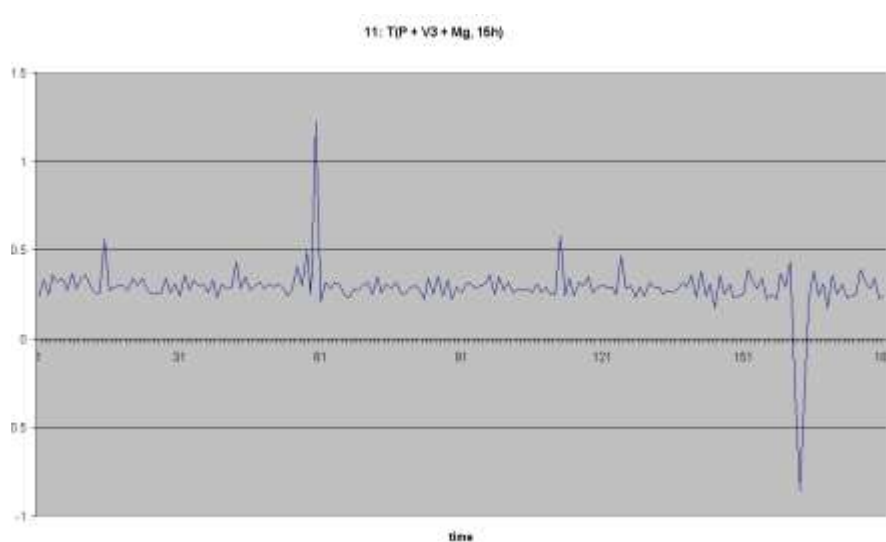


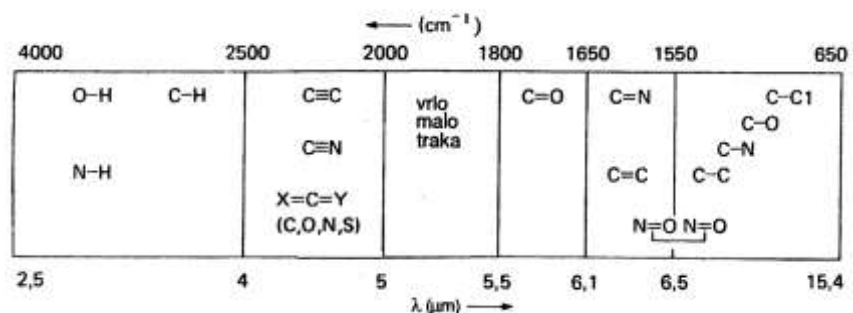
Fig. 5.13 Stvaranje i razgradnja klastera vode oko pozitivnih i

Kada se voda izloži oscilatornom magnetnom polju odgovarajućeg intenziteta i frekvencije tada se proces klastrizacije menja, pa klasteri postaju stabilniji, a i ceo vodeni sistem od 10ml poprima paramagnetna svojstva (Fig.514).



**Fig. 5.14:** Promena dinamike procesa stvaranja i razgradnje nanoklastera vode oko jona posle tretmana vode oscilatornim magnetnim poljem

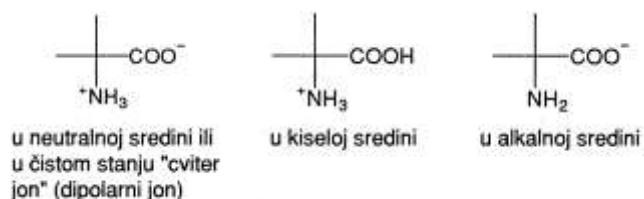
Na osnovu izraza 3.1 vidi se da svaki tip hemijske veze ima svoju prirodnu frekvenciju vibracije, ali će valencione vibracije primarno zavistiti od jačine veze preko  $k$  i  $\mu$ , a sekundarno od ostalih parametara koji definišu tu vezu. Zato kod valencionih vibracija imamo usko područje apsorpcije pa je vibracija dobro definisana u uskim spektralnim oblastima (Fig.5.15).



**Fig.5.15:**Oblast vibracionih modova pojedinih veza i odnos talasnih dužina i talasnog broja

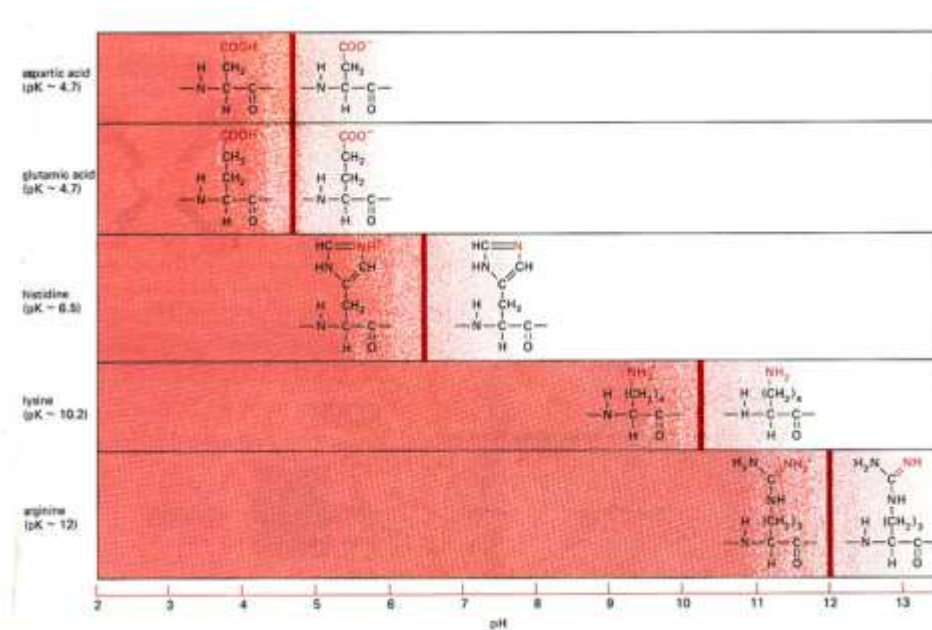


Amino kiseline (i to  $\alpha$  izomerske orijentacije), u zavisnosti od pH vrednosti mogu postojati u tri oblika kao što je prikazano na Fig. 5.16.



**Fig.5.16:** Zavisnost naelektrisanja molekula od sredine u kojoj se nalazi (pH vrednost)

Međutim sa Fig. 5.17 vidimo da je za različite amino kiseline vrednost pH drugačija i da postoji fina regulacija njihovog prelaza (postoji jedna oblast za koju ne možemo reći stanje baznosti, eutralnosti ilikiselosti).



**Fig.5.17:** Promena naelektrisanja pojedinih amino kiselina u zavisnosti o pH sredine u kojoj se nalaze (fina modulacija odnosa baznosti, neutralnosti i kiselosti strukture)

## LITERATURA

1. Adams, P.R., **Nanotechnology: Understanding Small Systems**, CRC Press, Boca Raton, 2008 Boca Raton, 2008.
2. Miosavljević, S., **Strukturne instrumentalne metode**, Hemijski fakultet Beograd, Beograd 1994.
3. Albets, B., et al. **The Molecular Biology of Cell**, Garland Publishing, Inc., New York, 1983.