

the coordination sphere of the complex. The atom of the ligand that bonds to the metal ion is known as the donor atom. The number of donor atoms attached to the metal ion corresponds to the coordination number of the metal ion. The most coordination numbers are 4 and 6 forming tetrahedral or square planar and octahedral geometries. If a ligand has several atoms that can coordinate simultaneously to the metal, it is called polydentate and is referred to as a chelating agent. Isomerism is common among coordination compounds. Especially important are two classes, *i.e.* structural isomers (different bonds) and stereoisomerism (the same bonds but different spatial arrangements of the bonds) and their subclasses as well. Studies of the magnetic properties and colours of the complex compounds have played an important role in formulation of bonding theories.

Much attention is paid to the complex compounds because of the fundamental studies, as well as an extremely large number of applications from the enzyme mimics to the construction of supramolecular architectures.

Корисни линкови:

Читаоци које интересује више детаља о хемији комплексних једињења, могу добити корисне информације на следећим Интернет адресама:

<http://www.chem.purdue.edu/gchelp/cchem/what-is2.html> - основни појмови

<http://www.molecules.org/coordcpds.html> - тродимензионалне слике

<http://www.rsc.org/pdf/tct/df-Chapter.pdf> - сажет курс о хемији комплексних једињења



ДЕЈАН ГОЂЕВАЦ, ИХТМ-центар за хемију, Београд, dgodjev@chem.bg.ac.rs

НОВИЈЕ ТЕХНИКЕ У МАСЕНОЈ СПЕКТРОМЕТРИЈИ (II ДЕО)

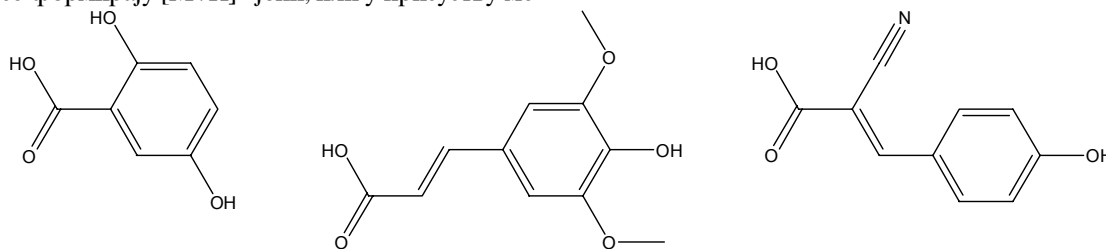
МАЛДИ

Matrix assisted laser desorption (MALDI), или, у слободном преводу, десорпција ласером потпомогнута околином, је најмлађа техника, развијена 1987. године. [1] То је изузетно "мека" техника, па је, поред електроспреј јонизације нашла примену за анализу једињења велике молекулске масе - како синтетичких макромолекула, тако и биополимера.

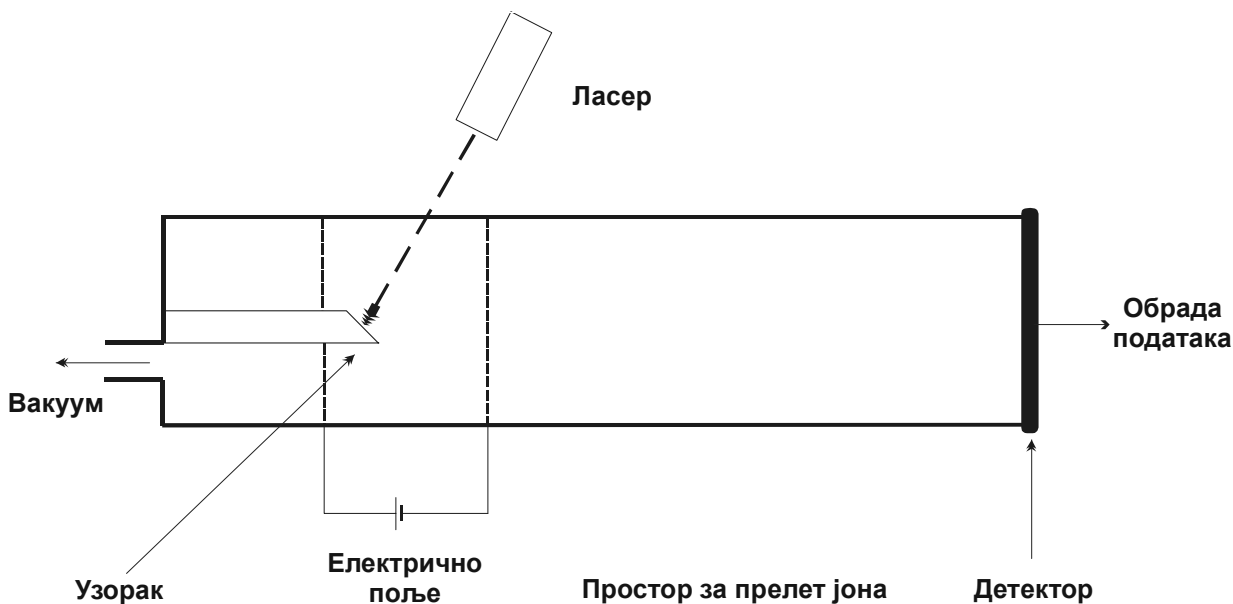
Узорак за анализу се најпре раствори у погодном растварачу заједно са специјалним једињењем (матрикс). То једињење мора бити јак UV апсорбер, па се најчешће користе деривати бензоине или циметне киселине (видети **слику 1**). Додају се 1000 пута количински више него анализирани супстанце. Након испаравања растварача се добије хомоген чврст раствор у коме су молекули анализирани супстанце у потпуности међусобно изоловани.

На тако припремљен узорак се примени снажан UV ласер (10^7 W/cm^2) у области 330-360 nm. Трајање једног пулса је 3 до 5 ns. Услед примања велике количине енергије, молекули матрикса прелазе у побуђена вибрациона стања. Овако побуђени, јонизују молекуле испитиване супстанце протоновањем при чему се формирају $[M+H]^+$ јони, или у присуству ме-

талних катјона $[M+X]^+$ јони ($X=Li, Na, K...$). Ређе се јављају вишеструко наелектрисани јони (упоредити са електроспреј јонизацијом). Процеси јонизације и десорпције се дешавају у првих десетак наносекунди након озрачивања ласером. Десорпција јона са матрикса је олакшана применом вакуума и електричног поља. Пошто MALDI техника генерише јоне у пулсевима, неопходно је повезивање са масеним анализатором који не захтева континуално формирање јона. Такав је "*time-of-flight* (TOF)" анализатор, који ради на основу времена прелета јона од јонског извора до детектора (видети **слику 2**). Електрично поље условљава да сви јони, без обзира на масу и број наелектрисања, приме исти износ кинетичке енергије. Зато ће се јони мање масе кретати већом брзином, па ће за краће време стићи до детектора. Прецизније речено, време прелета јона је директно сразмерно квадратном корену од m/z вредности (покушајте на основу знања из физике ово сами да изведете). Помоћу ове релације се у систему за обраду података информација о количини и времену пристизања јона на детектор претвара у масени спектар.



Слика 1. најчешће коришћени матрикси за MALDI



Слика 2. Дијаграм MALDI-TOF масеног спектрометра

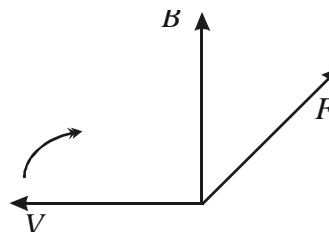
ЈОН ЦИКЛОТРОН РЕЗОНАНЦИЈА (FT ICR)

Масени анализатор који ради на принципу јон-циклотрон резонанције је свакако сложенији од свих других анализатора. Да би се добио сигнал, поред константног магнетног поља, неопходан је пулс радиофреквентног електромагнетног зрачења. Спектар се добије тек након специјалне математичке обраде, тзв. Фуријеове трансформације (FT). По свему овоме, FT ICR јако подсећа на пулсну нуклеарно-магнетно-резонантну (NMR) спектроскопију. [2]

Као јонски извор за FT ICR се може користити било која техника, мада су ESI и MALDI најчешће у употреби. Слично као код класичног магнетног анализатора, јони убрзани у електричном пољу улазе у магнетно поље. Међутим, конструкција ICR уређаја и јачина магнетног поља (користи се суперпроводни магнет) је таква да лоренцова сила приморава јон на кружно, циклотронско кретање, а не само делимично скретање са праволинијске путање као код класичне методе. За подсећање, на честицу наелектрисања z која се у магнетном пољу B креће брзином v делује лоренцова сила F :

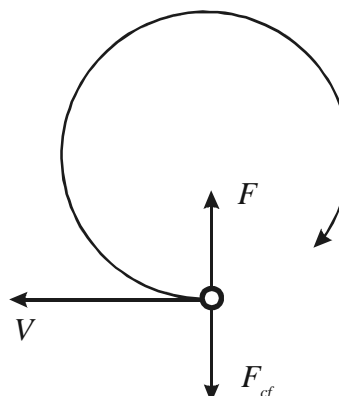
$$F = z \cdot (v \times B) \quad \text{једначина 1}$$

Како се ради о векторском производу, резултујући вектор лоренцове силе мора бити нормалан на раван коју формирају вектори брзине и магнетног поља. У пракси се обезбеди да јон улази под правим углом у односу на магнетно поље, тако да су сва три вектора међусобно нормални.



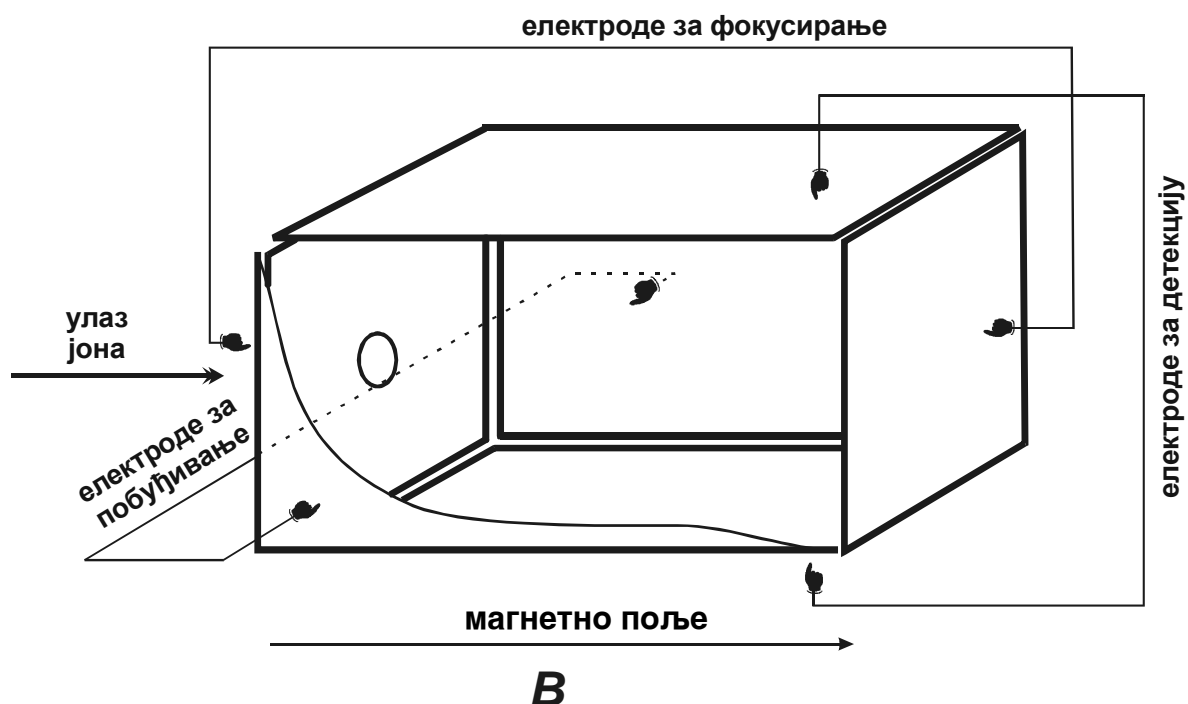
Слика 3. Положаји вектора брзине, магнетног поља и лоренцове силе

Да би се постигла стабилна, кружна путања јона, центрифугална сила F_{cf} мора бити једнака по интензитету и правцу лоренцовој сили (која је центрипетална), али супротног смера.



Слика 4. Положаји вектора брзине, лоренцове и центрифугалне силе F_{cf}

На основу претходног разматрања лако се може доћи до односа између угаоне фреквенције јона (тзв. циклотронске фреквенције) ω , масе m , наелектрисања z и магнетног поља B :



Слика 5. Шематски приказ електрода код FT ICR масеног анализатора

$$\omega = \frac{z \cdot B}{m}, \text{ односно}$$

једначина 2

$$\frac{m}{z} = \frac{B}{\omega}$$

једначина 3

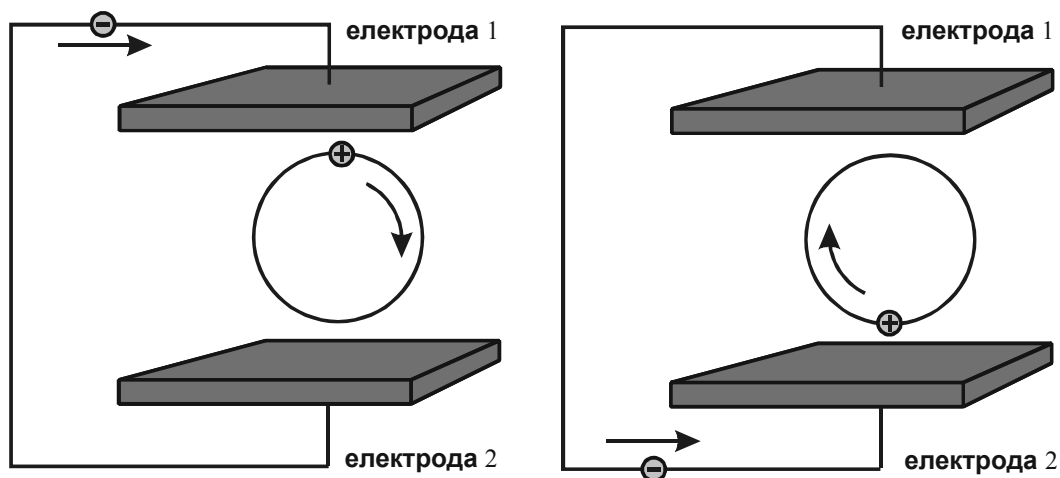
Поред суперпроводног магнета, неопходни делови FT ICR уређаја су три пара електрода. Један пар служи за фокусирање јона у центар ћелије, други за побуђивање јона, а трећи за њихову детекцију. Конструкцијски је најпростији уређај са електродама у облику паралелних плоча, као што је приказано на слици 5.

Присуство јона између пара детектујућих електрода који врше кружно кретање неће изазвати никакав мерљив сигнал. То је стога што је фаза сваког кружног кретања јона случајна, тј. неки јон може почети циклотронско кретање на било којој тачки круга приказаног на претходној слици.[3] Када се примени одговарајући напон на електроде за побуђивање, јони ће се наћи под дејством осцилујућег, просторно усаглашеног (кохерентног) електричног поља. Ако је фреквенција тог поља блиска или једнака циклотронској фреквенцији јона (која је у радиофреквентној области), долази до резонанције. Тада јони добију кинетичку енергију и прелазе на путању са већим пречником без промене фреквенције. Након резонантног побуђивања кретање свих јона је у фази (кохерентни су) и сада се може приступити детекцији сигнала. Треба нагласити да се, као и код свих метода у спектроскопији где се користи Фуријеова трансформација, врши истовремено побуђивање свих фреквенција. Том трансформацијом се, слично као код NMR спектроскопије, прелази из

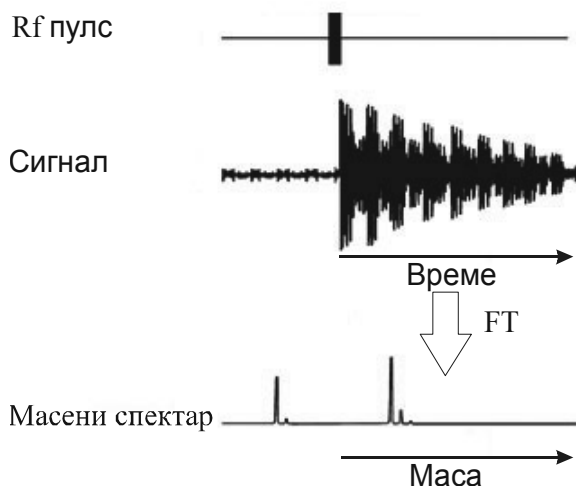
временског домена (функција облика $s(t)$) у домен фреквенција (спектар, тј. функцију облика $s(\nu)$). [4]

На слици 6 је приказано кретање јона између две детектујуће електроде.

Ако позитивно наелектрисани јон кружи близу електроде 1, изазваће прикупљање електрона на њој. Када се јон приближи електроди 2, електрони ће се покренути ка тој електроди. Повезивањем те две електроде у коло добиће се синусоидни сигнал наизменичне електричне струје са фреквенцијом идентичном фреквенцији обртања дотичног јона. FT ICR може детектовати на хиљаде јона (различитих маса) истовремено. Када имамо више јона са различитом масом у ћелији, сви ће имати исти пречник путање, али различиту фреквенцију. Укупан сигнал који излази из ћелије је заправо суперпозиција циклотронских фреквенција свих присутних јона. Добра аналогија могу да буду дирке клавира. Нека било која дирка има фреквенцију која одговара циклотронској фреквенцији неког од јона. Када притиснемо једну дирку, наш мозак може схватити којој фреквенцији то одговара. Ако узмемо велики чекић и изненада ударимо по клавијатури, изазваћемо вибрацију великог броја струна истовремено. Наш мозак је сада неспособан да региструје које су дирке активирани, односно које све фреквенције чује истовремено. Међутим Фуријеове трансформације недвосмислено се долази до податка које фреквенције одговарају укупном сигналу. Дакле, уместо чекића ће у случају ICR послужити пулс радиофреквентног зрачења који ће побудити одговарајући опсег фреквенција јона који круже унутар ћелије. Детектујуће електроде региструју сложен сигнал који потиче од свих побуђених јона. Сигнал се чува у меморији рачунара у дигиталном облику, а затим се уз помоћ ал-



Слика 6. Кретање јона између детектујућих електрода



Слика 7. Шематски приказ добијања масеног спектра у FT ICR масеном анализатору

горитма Фуријеове трансформације добију фреквенције и амплитуде свих компоненти сложеног сигнала. Из фреквенције се уз помоћ једначине 3 лако може доћи до одговарајућих m/z вредности, односно масеног спектра.

Фреквенција може бити мерена тачније него било која друга физичка величина, тако да техника FT ICR има јако велику резолуцију (тј. могу се регистровати јако мале разлике у маси јона). Поред тога, поседује атомолску осетљивост ($1 \text{amol} = 10^{-15} \text{mol}$). Зато се у комбинацији са ESI и MALDI јонским изворима веома успешно користи за анализу сложених, биолошки важних једињења (протеина, полисахарида, нуклеинских киселина) и индустријски важних синтетичких полимера. [5]

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr, F. Hillenkamp, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **1987**, 78, 53-68
2. M. L. Gross, D. L. Rempel, *Science*, **1984**, 226, 261-268
3. A. G. Marshall, C. L. Hendrickson, G. S. Jackson, *Mass spectrometry Reviews*, **1998**, 17, 1-35
4. S. M. Milosavljević, *Strukturne instrumentalne metode*, **1997**, 201
5. S.C. Beu, M.W. Senko, J.P. Quinn, F.W. McLafferty, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **1993**, 4, 190-192

ИВАН ГУТМАН, РАДМИЛА КОВАЧЕВИЋ
Природно-математички факултет, П. фах 60, 34000 Крагујевац (gutman@knez.uis.kg.ac.yu)

НАЈНОВИЈИ ХЕМИЈСКИ ЕЛЕМЕНТИ

Хемијски елементи редног броја већег од 92 не постоје у природи. Они се могу добити вештачким путем, нуклеарним реакцијама. Будући да се ситуација на овом подручју стално мења (јер се синтетишу нови елементи, дају им се званична имена и хе-

мијски симболи, а бивало је и “открића” заснованих на погрешно изведеним експериментима), сматрали смо да ће читаоцима “Хемијског прегледа”, а нарочито наставницима хемије, бити од користи да на јед-