

UNIVERZITET U NOVOM SADU

TEHNOLOŠKI FAKULTET

Dana: 25.05.1987. godine

N O V I S A D

SAVETU TEHNOLOŠKOG FAKULTETA

N O V I S A D

Odlukom Saveta Tehnološkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu, sa sednice održane 4. 03. 1987. godine, određena je Komisija za ocenu uradjene doktorske disertacije kandidata mr Sonje Djilas, asistenta Tehnološkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu, pod nazivom "Temperaturni efekti na reakcije degradacije i kondenzacije aminokiselina", u sastavu:

1. Dr Miroslav V. Piletić, red.prof.
2. Dr Božidar Lj. Milić, vanr. prof.
3. Dr Stevan Dj. Lajšić, red.prof.

Komisija je pregledala doktorsku disertaciju kandidata mr Sonje Djilas i podnosi Savetu Tehnološkog fakulteta sledeći

#### I Z V E Š T A J

Doktorska disertacija kandidata mr Sonje Djilas, asistenta Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, pod nazivom "Temperaturni efekti na reakcije degradacije i kondenzacije aminokiselina" izložena je na 138 strana i sadrži 56 slika, skica i dijagrama, 22 tablicu i 95 literaturnih navoda. Rad je podeljen u šest poglavlja: Uvod, Opšti deo, Eksperimentalni deo, Rezultati i diskusija, Zaključak i Literatura.

U poglavlju Uvod kandidat mr Sonja Djilas ukratko izlaže značaj ispitivanja temperaturnih efekata na reakcije degradacije i kondenzacije aminokiselina, koje se javljaju tokom

temperaturnog tretmana prirodnih proizvoda. Procesi pripreme i prerade hrane obuhvataju temperaturne tretmane koji utiču na promenu sastava i hranljivu vrednost prehrambenih proizvoda, na razvijanje konstituenata arome ali i na stvaranje vrlo nepoželjnih mutagenih i kancerogenih supstanci. Mada su prva ispitivanja iz ove oblasti započeta radovima Hurd-a i Simon-a 1962. godine, a naročito su intenzivirana poslednjih petnaest godina, zbog kompleksnosti reakcije toplotnog razlaganja aminokiselina, uslovljenih brojnim varijabilnostima eksperimentalnih uslova, još uvek se malo zna o mehanizmima i kinetici ovih reakcija. Literaturni podaci ukazuju da toplotno razlaganje aminokiselina obuhvata niz reakcija, dekarboksilaciju, dekarbonilaciju, deaminaciju i kondenzaciju, različitih u reakcionim brzinama i mehanizmima stvaranja brojnih jedinjenja. Ovakva kompleksnost reakcija toplotnog razlaganja aminokiselina ukazuje na potrebu da se ove reakcije ispituju savremenim fizičko-hemijskim metodama i objasne kinetičkim pristupom. Zbog toga je kandidat mr Sonja Djilas kao zadatak ove disertacije postavila da se pomoću elektron spin rezonantne spektroskopije, infracrvene spektroskopije, gasne hromatografije, diferencijalne skening kalorimetrijske i termogravimetrijske analize ispita uticaj temperature na reakcije degradacije i kondenzacije monoaminomonokarbonskih, monoaminodikarbonskih i diaminomonokarbonskih kiselina. Dobiiveni rezultati ispitivanja bi se mogli iskoristiti u razjašnjavanju mehanizma i odredjivanju kinetike pirolize ispitivanih aminokiselina pod odredjenim eksperimentalnim uslovima.

U Opštem delu kandidatkinja je dala veoma iscrpan pregled rezultata objavljenih u svetskoj literaturi o reakcijama toplotnog razlaganja aminokiselina, o primeni elektron spin rezonantne spektroskopije u izučavanju intermedijera tipa slobodnih radikala koji se pojavljuju u aminokiselinama, kao i o primeni diferencijalne skening kalorimetrijske i termogravimetrijske analize za odredjivanje kinetičkih parametara reakcija pirolize.

U trećem delu doktorske disertacije, u poglavlju Eksperimentalni deo, mr Sonja Djilas daje pregled primenjenih metoda i ispitivanja, kao i sve podatke validne za moguću reprodukciju navedenih ispitivanja.

U četvrtom delu, u poglavlju pod nazivom Rezultati i diskusija, u najvažnijem delu svoje doktorske disertacije, kandidat mr Sonja Djilas iscrpno i dokumentovano izlaže rezultate do kojih je došla. Najvažniji rezultati do kojih je kandidatkinja došla sastoje se u sledećem:

- da je ESR signal slobodnih radikala pirolizata svih ispitivanih aminokiselina predstavljen jednom relativno simetričnom linijom, bez izražene hiperfine strukture i anizotropije g-vrednosti;

- da je oblik linije ESR spektara slobodnih radikala blizak Lorentzian-ovom i da je uslovljen efektom izmene;

- da je intenzitet ESR signala ispitivanih pirolizata aminokiselina posledica koncentracije formiranih slobodnih radikala, koja dostiže maksimum na temperaturi od oko 623 K, odnosno u toku vremena pirolize od oko  $3,6 \cdot 10^3$  s;

- da struktura aminokiseline utiče na koncentraciju slobodnih radikala nastalih pirolizom;

- da je širina linije ESR signala slobodnih radikala nastalih pirolizom DL-norleucina, DL-leucina, DL-izoleucina, DL- $\epsilon$ -aminokapronske kiseline, DL-glutaminske kiseline i DL-lizina uslovljena spin-spin interakcijama između elektrona i  $\alpha$ -protona u molekulu aminokiseline i malim razlikama u obliku linije, kao i da je suženje linije ESR signala, izraženo kod ESR spektara slobodnih radikala nastalih pirolizom DL-asparaginske kiseline, rezultat smanjenja spin-spin interakcija između elektrona i  $\alpha$ -protona i preovladavanja efekta izmene ili delokalizacije;

- da g-vrednosti slobodnih radikala pirolizata aminokiselina iznose od  $2,0036 \pm 0,0003$  do  $2,0041 \pm 0,0003$ , što ukazuje na lokalizaciju ili delimičnu lokalizaciju slobodnog elektrona na ugljenikovom, kiseonikovom ili azotovom

atomu, odnosno na nastajanje alkil, supstituisanih alkil, peroksid i azotnih radikala;

- da su nastali slobodni radikali relativno stabilni na uticaj kiseonika i da relativno dugo vreme života govore o slaboj reaktivnosti slobodnoradikalskih struktura nastalih pirolizom aminokiselina.

Navedeni zaključci, izvedeni iz dobivenih rezultata ispitivanja potvrđeni su i drugim analitičkim pristupima.

IR spektroskopskom analizom pirolizata aminokiselina i TLC analizom hidrolizovanih pirolizata aminokiselina utvrđeno je da se tokom pirolize aminokiselina odvija reakcija dehidrokondezacije. Struktura nastalog proizvoda je kao kod poliaminokiselina. Na osnovu utvrđenog nastajanja ugljendioksida i amonijaka tokom pirolize aminokiselina, kandidatkinja izvlači zaključak da slobodnoradikalске vrste mogu nastati ne samo dehidrokondezacijom već i deaminacijom i oksidacijom. Slobodni radikali nastali na ovaj način se najverovatnije stabilizuju dajući kompleksne proizvode protenoide, heteropolimere tipa huminskih kiselina ili melamina.

U nastavku daljih razmatranja u ovom poglavlju, kandidat mr Sonja Djilas daje prikaz DSC i TG analiza aminokiselina, na osnovu kojih odredjuje termijsku stabilnost ispitivanih aminokiselina. Na osnovu endotermnih i egzotermnih toplotnih efekata, koji se nadovezuju jedan na drugi, odnosno pada mase, uočenih na DSC i TG krivama ispitivanih aminokiselina, kandidatkinja utvrđuje da se tokom zagrevanja DL-norleucina, DL-leucina i DL-izoleucina odigravaju procesi parcijalne sublimacije i razlaganja, a tokom zagrevanja DL- $\epsilon$ -aminokapronske, DL-asparaginske, DL-glutaminske kiseline i DL-lizina proces razlaganja, koji uključuje reakcije dekarboksilacije, deaminacije i kondenzacije.

Iz podataka dobijenih DSC i TG analizama, primenom metoda Kissinger-a, Freeman - Carroll-a i Horowitz - Metzger-a određeni su kinetički parametri endoternog procesa razlaganja DL- $\epsilon$ -aminokapronske, DL-asparaginske, DL-glutaminske kiseline i DL-lizina.

Vrednosti energije aktivacije, E, izračunate navedenim metodama, za endoterman proces razlaganja, za DL- $\beta$ -aminokapronsku kiselinu iznose od 128,921 do 144,367 KJ/molu; za DL-asparaginsku kiselinu od 132,343 do 165,134 KJ/molu; za DL-glutaminsku kiselinu od 130,572 do 147,185 KJ/molu i za DL-lizin od 437,251 do 463,470 KJ/molu. Vrednosti Arrhenius-ove konstante, A, konstante brzine reakcije, k, i reda reakcije, n, za isti proces, za DL- $\beta$ -aminokapronsku kiselinu iznose:  $A=1,572 \cdot 10^{15} \text{ min}^{-1}$ ;  $k=0,706 \text{ min}^{-1}$ ;  $n=1,02$ ; za DL-asparaginsku kiselinu:  $A=3,569 \cdot 10^{16} \text{ min}^{-1}$ ;  $k=0,729 \text{ min}^{-1}$ ;  $n=0,98$ ; za DL-glutaminsku kiselinu:  $A=2,172 \cdot 10^{16} \text{ min}^{-1}$ ;  $k=0,704 \text{ min}^{-1}$ ;  $n=0,99$ ; i za DL-lizin:  $A=6,177 \cdot 10^{14} \text{ min}^{-1}$ ;  $k=1,849 \text{ min}^{-1}$  i  $n=1,01$ .

Kandidat mr Sonja Djilas, na osnovu rezultata ispitivanja aminokiselina kombinovanom tehnikom piroliza - gasna hromatografija, izvodi zaključak da struktura, broj i prinos proizvoda nastalih pirolizom aminokiselina zavise od temperature pirolize. Utvrđeno je da pirolizom DL- $\beta$ -aminokapronske, odnosno DL-glutaminske kiseline, na 623 K u toku  $1,2 \cdot 10^2$  s, nastaje 21, odnosno 20 proizvoda u različitim prinosima. Pirolizom DL-asparaginske kiseline u toku  $1,2 \cdot 10^2$  s, na 623 K nastaje 19 proizvoda, na 773 K nastaje 17 proizvoda, od kojih su samo dva utvrđena u pirolizatima dobijenim na 623, odnosno 873 K, a pirolizom na 873 K nastaje 22 proizvoda od kojih su samo tri utvrđena u pirolizatu dobijenom na 623 K, a dva u pirolizatu dobijenom na 773 K.

Na kraju svoje doktorske disertacije mr Sonja Djilas je u sažetom obliku u poglavlju Zaključak izdvojila od dobivenih rezultata one koji su nabitniji.

Referenti žele posebno da istaknu da se kandidatkinja već duži niz godina bavi ovom izuzetno važnom problematikom kako za nauku tako i za privredu. Ovom disertacijom, koja predstavlja plod višegodišnjeg rada mr Sonje Djilas, kandidatkinja je pokazala izuzetno poznavanje najnovijih dostignuća u oblasti organske i analitičke hemije, čime je dokazala svoju stručnost da samostalno rešava i veoma složene naučne probleme, kao i

dobro poznavanje naučnih oblasti u koje zadire predmet istraživanja u okviru ove disertacije.

Rezultati do kojih je mr Sonja Djilas došla, u okviru svoje disertacije, predstavljaju nov originalan i značajan doprinos hemijskoj naučnoj oblasti, pa stoga referenti predlažu Savetu Tehnološkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu, da rad mr Sonje Djilas, asistenta Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, pod nazivom "Temperaturni efekti na reakcije degradacije i kondenzacije aminokiselina" prihvate kao tezu za sticanje akademskog stepena doktora nauka, i da kandidata pozovu na javnu odbranu.

U Novom Sadu,  
05.05.1987.g.

K O M I S I J A:

[REDACTED]

1. Dr Miroslav V. Pilić, red. prof.

[REDACTED]

2. Dr Božidar Lj. Milić, vanr. prof.

[REDACTED]

3. Dr Stevan Dj. Lajšić, red. prof.