

**Univerzitet Crne Gore
Prirodno-matematički fakultet**

**P R A K T I K U M I Z
O R G A N S K E H E M I J E**

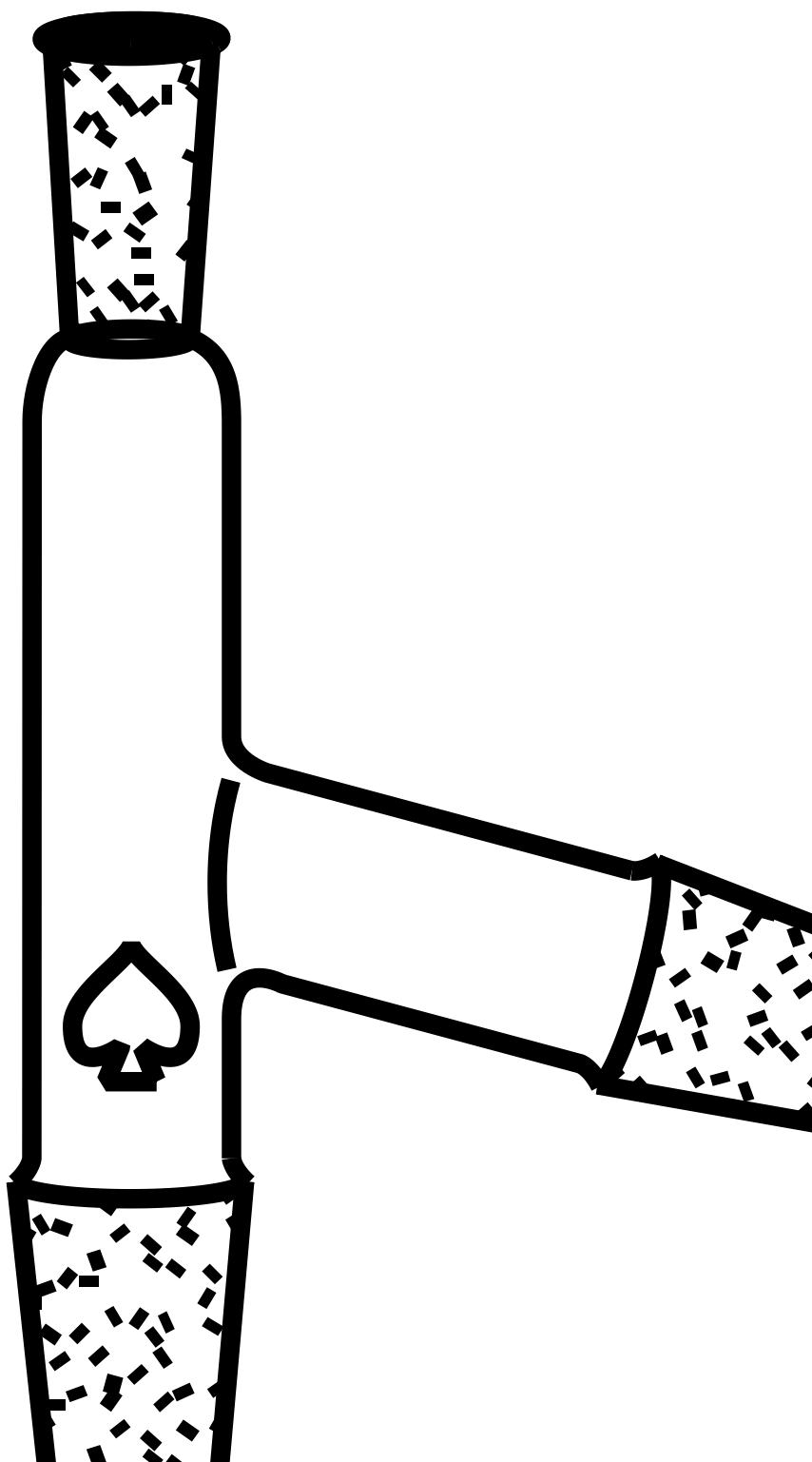
za studente Metalurško-tehnološkog fakulteta

(studijski program: Hemijska tehnologija)

Miljan Bigović

miljan@ac.me

VAŽNIJE POSUĐE I PRIBOR ZA ORGANSKU HEMIJU



KVALITATIVNA HEMIJSKA ANALIZA ORGANSKIH JEDINJENJA

Organska jedinjenja, iako strukturno vrlo različita i veoma brojna, u svom sastavu sadrže relativno mali broj gradivnih elemenata. Element koji gradi sva poznata organska jedinjenja je **ugljenik**, koji je u njima četvorovalentan. Pored njega su često prisutni vodonik, kiseonik, azot, sumpor, halogeni elementi i fosfor. Dio hemije koji se bavi proučavanjem strukture organskih jedinjenja, ispitivanjem njihovih osobina i reakcija naziva se **organska hemija**. Sva poznata jedinjenja su podijeljena na organska i neorganska i neke glavne razlike između njih su navedene u tablici:

ORGANSKA JEDINJENJA	NEORGANSKA JEDINJENJA
Hemijska veza je skoro uvijek kovalentna	Veliki broj jedinjenja sadrži jonsku vezu
Temperature topljenja su relativno niske (do 350 °C)	Tačke topljenja su znatno iznad 350 °C
Najveći broj se ne rastvara u vodi	Najveći broj je u vodi rastvoren
Rastvori ne provode struju	Rastvori su dobri provodnici električne struje
Organske supstance su često zapaljive	Rijetko su zapaljive
Hemijske reakcije se odigravaju sporo	Hemijske reakcije su brze
Primjer: šećer (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁), ulje	Primjer: kuhinjska so (NaCl)

Često je vrlo važno i značajno utvrditi strukturu nepoznatog organskog jedinjenja. Prvi korak u tom procesu je određivanje njegovog elementarnog sastava, što podrazumijeva identifikaciju svih elemenata koji grade dato jedinjenje (**kvalitativna organska analiza**) i određivanje količine gradivnih elemenata koji ulaze u njegov sastav (**kvantitativna organska analiza**). Konačno, na osnovu dobijenih podataka, moguće je utvrditi molekulsku formulu organskog jedinjenja.

Osnovna karakteristika organskog molekula je **funkcionalna grupa**. Funkcionalna grupa je dio molekula koji je odgovoran za njegove fizičke i hemijske osobine. Organska jedinjenja su podijeljena na različite klase upravo na osnovu funkcionalne grupe koju sadrže. Tako, funkcionalna grupa alkohola je hidroksilna (OH), kiselina karboksilna (COOH), ketona karbonilna (CO), amina amino-grupa (NH₂) i slično.

Kvalitativno dokazivanje elemenata obuhvata razlaganje polaznog organskog jedinjenja vrlo često pomoću agresivnih reagenasa i prevođenje datih elemenata u vrste, za koje postoje analitičke metode identifikacije. Obično te metode obuhvataju žarenje organskog jedinjenja sa nekim oksidacionim sredstvom (bakar(II)-oksid, npr.) ili stapanje sa nekim jakim redukcionim sredstvom (metalni natrijum ili kalijum). Kao što se da zaključiti, ove metode su degradacione – njima se organski molekul uništava na račun nastajanja prostijih djelova, obično neorganskih molekula, koji se dalje lako analiziraju.

Prilikom sistematskog postupka identifikacije nepoznatog jedinjenja, najprije je neophodno prikupiti neke **opšte podatke** o njegovoj prirodi: boja, miris i izgled same supstance, agregatno stanje, viskoznost, kristaličnost i sl. – dakle, sva opažanja do kojih dolazimo čulima. Ukus bilo organskih bilo neorganskih supstanci u hemijskoj laboratoriji se ne ispituje! Mnoga organska jedinjenja su kancerogena, korozivna, zapaljiva i otrovna čak i u vrlo malim količinama. Još jedna važna osobina organskih jedinjenja je rastvorljivost u vodi. Voda je polaran rastvarač i rastvara jedinjenja koja su po polarnosti njoj slična („slično se u sličnom rastvara“). Ukoliko su jedinjenja u vodi rastvorna, riječ je o nekom polarnom, jonizabilnom jedinjenju (ili se grade vodonične veze ili jedinjenje u vodi disosuje). Ukoliko je jedinjenje u vodi nerastvorno, riječ je o nekom nepolarnom jedinjenju.

Nakon tih ispitivanja, neophodno je odrediti **fizičke konstante**: tačku topljenja (ako je supstanca čvrsta), tačku ključanja (ako je supstanca tečna), viskoznost, gustinu, indeks prelamanja i slično.

Sledeća proba je proba **sagorijevanja**¹ supstance na vazduhu. Veliki broj organskih jedinjenja je zapaljiv (alkoholi, aromatična jedinjenja, ulja, nafta, ketoni) i imaju karakterističan izgled plamena kada se zapale. Na osnovu izgleda plamena može se donijeti gruba procjena o sadržaju ugljenika u organskom jedinjenju. Na primjer, aromatična jedinjenja sagorijevaju čađavim plamenom, što sugeriše da sadrže visok procenat ugljenika, dok alkoholi gore svijetlo-plavim plamenom, što ukazuje da je udio ugljenika u njima manji.

¹ Sagorijevanje je hemijska reakcija oksidacije, prilikom koje se iz vazduha vezuje kiseonik, sa kojim organska supstanca gradi ugljen-dioksid i vodu, kao glavne proizvode reakcije.

Dokazivanje ugljenika, vodonika i kiseonika u organskim jedinjenjima

Ukoliko nije drugačije naznačeno, za ogled koristiti pola mililitra tečnih supstanci, a ako su supstance čvrste, dodavati ih na vrhu kašičice.

1. Izlaganjem visokoj temperaturi, organska supstanca počinje da se razlaže, da bi se na kraju ugljenisala (čime se dokazuje ugljenik kao sastavni dio svih organskih jedinjenja), dok se na zidovima suda pojavljuju kapljice vode (čime je dokazan vodonik).

Na dno epruvete sipati malo organske supstance i zagrijavati je na plamenu Bunzenove grijalice², sve dok se ne ugljeniše, a na unutrašnjim zidovima epruvete se ne pojave kapljice vode. Dokazivanje vode vrši se pomoću bezvodnog bakar(II)-sulfata (CuSO_4 , koji je bijele boje), koji u prisustvu vode prelazi u plavo obojeni $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (bakar(II)-sulfat pentahidrat; ovo jedinjenje je u literaturi i trgovini poznato pod nazivom „plavi kamen”, čiji se vodeni rastvor koristi za zaštitu vinove loze od štetočina).

2. Koncentrovana sumporna (sulfatna) kiselina, H_2SO_4 , je teška uljasta tečnost koja ima izražene dehidratacione osobine (vezuje vodu). Kada na sahatno staklo stavimo malo organske supstance i prelijemo je sa nekolike kapi kiseline, nakon određenog vremena će doći do ugljenisanja supstance (kiselina iz organskog molekula vezuje vodonik i kiseonik u obliku vode, pri čemu zaostaje čist ugljenik). Ovaj ogled može da se primijeni samo ukoliko supstanca, pored ugljenika i vodonika, sadrži i kiseonik.

3. Veliki broj organskih jedinjenja sagorijeva kada se izloži otvorenom plamenu. Neke supstance sagorijevaju čađavim plamenom (čime se jasno uočava značajan procenat ugljenika u samom jedinjenju), dok druge supstance sagorijevaju svijetlim plamenom (u tim slučajevima ugljenik se dokazuje tako što se iznad zapaljenog plamena postavi staklena ili porcelanska šoljica, koja se nagaravi).

Potpunim sagorijevanjem svih organskih supstanci nastaju CO_2 i H_2O .

U dvije porcelanske šolje nasuti po 1 mL benzena, C_6H_6 , odnosno etanola, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (eksperiment raditi u digestoru ili pored otvorenog prozora). Zatim tečnostima prinijeti upaljač ili plamenik i posmatrati izgled plamena, kojim ove dvije supstance sagorijevaju. Napisati jednačine hemijskih reakcija sagorijevanja benzena i etanola.

Dokazivanje azota u organskim jedinjenjima

Azot ulazi u sastav biološki važnih organskih molekula (proteina i nukleinskih kiselina), pa kao takav sačinjava tkiva i organe svih biljaka i životinja. Organska azotova jedinjenja obično i sama imaju karakteristične, najčešće neprijatne mirise. Sagorijevanjem organskih supstanci koje sadrže azot osjeća se miris na sagorelu kosu, nokte, kožu, kosti... Dokaz za prisustvo azota u organskoj supstanci nekad mogu da budu i mrko-crvene pare azotovih oksida, koji nastaju sagorijevanjem organskih supstanci, posebno u prisustvu jakih oksidacionih sredstava. Ipak, najviše se primjenjuje proba dokazivanja azota zagrijavanjem sa čvrstim natrijum-hidroksidom (NaOH). Pojava para sa karakterističnim mirisom amonijaka siguran je dokaz za azot.

Reagensi: Ispitivana supstanca, čvrst NaOH

Pribor: Epruveta, plamenik, drvena štipaljka

Postupak: U epruveti izmiješati 1 g NaOH i 0,5 g ispitivane supstance. Zagrijavati smještu na plameniku. Smješa najprije počinje da se topi, a iz epruvete izlaze pare amonijaka, koji se poznaje po karakterističnom mirisu.

Dokazivanje halogenih elemenata u organskim jedinjenjima

U halogene elemente spadaju elementi 17. grupe Periodnog sistema: fluor, hlor, brom, jod i astat. Sa stanovišta Organske hemije značajni su Cl , Br i I .³ Ovdje će biti riječi o dvije metode dokazivanja prisustva halogena koje se koriste u laboratorijskoj praksi: Bajlštajnovoj i Libigovoj proba.

Bajlštajnova proba

² Maksimalna temperatura koja se postiže Bunzenovim plamenikom je oko 1300 °C.

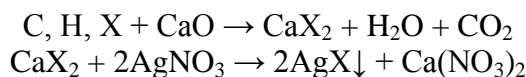
³ U hemiji je simbol X opšta oznaka za halogeni element, pri čemu je $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ili I .

Ovom probom se dokazuje opšte prisustvo halogenog elementa u ispitivanom uzorku, ali se ne dobija informacija koji konkretno halogen je u pitanju. U kontaktu sa užarenim bakrom, organska halogena jedinjenja daju odgovarajuće halogenide bakra, koji plamen grijalice boje zelenom bojom, na čemu se zasniva dokazivanje halogena.

Reagensi: Ispitivana supstanca (čista ili u obliku rastvora), bakarna žica
Pribor: Plamenik
Postupak: Bakarnu žicu unijeti u plamen grijalice i zagrijavati u toku 15-ak sekundi, sve do pojave crvenog usijanja na vrhu. Ukoliko se pri tome plamen iznad žice boji zelenom bojom, zagrijavanje produžiti sve do momenta nestanka boje. Žarenjem se bakarna žica oblaže finim tankim slojem oksida. Pripremljena žica se uroni u rastvor supstance za koju se pretpostavlja da sadrži halogen i ponovo unese u plamen grijalice. Ukoliko je u ispitivanoj supstanci bio prisutan halogeni elemenat, plamen se boji zeleno.

Libigova proba

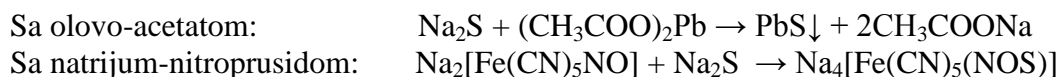
Libigovom metodom dobija se podatak koji konkretno halogeni elemenat (Cl, Br ili I) je prisutan u polaznom jedinjenju. Žarenjem organske supstance sa kalcijum-oksidiom (CaO), halogeni prelaze u odgovarajuće halogenide kalcijuma, opšte formule CaX_2 . Ovi halogenidi sa vodenim rastvorom srebro-nitrata, AgNO_3 , grade talog slabo rastvornih halogenida srebra, opšte formule AgX , koji imaju različite boje, ali i različite rastvorljivosti u vodenom rastvoru amonijaka (NH_3).



Reagensi: Ispitivana supstanca, čvrsti CaO, rastvor AgNO_3 , NH_4OH (konc.), destilovana voda
Pribor: Epruvete, plamenik, kašičica, drvena štipaljka, lijevak, filter-papir, metalni stativ sa prstenom
Postupak: U epruvetu sipati malu količinu ispitivane supstance, rastvoriti je u 2 mL destilovane vode i dodati pola kašičice CaO. Zagrijati epruvetu na plameniku do ključanja, a nakon hlađenja procijediti sadržaj na lijevku sa filter-papirom i prihvatiti filtrat u drugu, čistu epruvetu. Filtratu dodati par kapi rastvora srebro-nitrata. Ukoliko je u ispitivanoj supstanci postojao halogen, pašće talog. Ako je talog **bijele boje** i ako je rastvoran u amonijaku, dokazano je prisustvo hlora. Ukoliko je u ispitivanoj supstanci bio prisutan brom, pojavljuje se **svijetlo-žut talog** koji stajanjem tamni i u amonijaku se teže rastvara. Ako je u ispitivanoj supstanci bio jod, pojavljuje se **žut talog**, nerastvoran u NH_3 .

Dokazivanje sumpora u organskim jedinjenjima

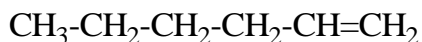
Sumpor sačinjava važne biološke molekule (proteine). Mnogi biološki materijali (kosa, koža, vuna, nokti) sadrže sumpor, koji je u njima zastupljen preko aminokiselina sa sumporom (cistein i metionin). Zagrijavanjem ispitivane supstance sa koncentrovanim rastvorom NaOH, organska supstanca se razlaže, a prisutni sumpor prelazi u natrijum-sulfid, koji se može dokazati na dva načina: jedan je reakcija sa olovo(II)-acetatom, pri čemu nastaje talog olovo(II)-sulfida, koji je crne boje, a druga je reakcija sa rastvorom natrijum-nitroprusida, pri čemu se pojavljuje crveno obojeni tio-nitrokompleks:



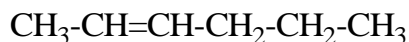
Reagensi: Ispitivana supstanca, koncentrovan NaOH, rastvor $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, rastvor Na-nitroprusida
Pribor: Epruveta, plamenik, drvena štipaljka
Postupak: U epruveti zagrijati malo nekog biološkog materijala (vunene tkanine, bjelanceta jajeta, kose) sa rastvorom NaOH. Nakon hlađenja epruvete, sadržaj podijeliti na dva dijela; u jedan dodati 1 mL rastvora olovo-acetata, a u drugi par kapi rastvora $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. Pojava crnog taloga u prvoj, a crveno-obojenog rastvora u drugoj epruveti je dokaz za prisustvo sumpora u ispitivanoj supstanci.

ALKENI

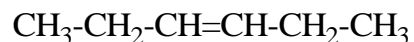
Alkeni spadaju u organska jedinjenja koja kao funkcionalnu grupu sadrže **dvostruku vezu**. Opšta formula alkena je C_nH_{2n} (gdje n označava broja atoma ugljenika). Obzirom na prisustvo dvostruke veze, alkeni se svrstavaju u **nezasićena jedinjenja**.⁴ Prema položaju dvostruke veze alkeni mogu biti **terminalni** (kod njih se dvostruka veza nalazi na kraju niza) i **unutrašnji ili neterminalni** (kod kojih je dvostruka veza unutar ugljovodoničnog niza):



1-heksen
(terminalni)



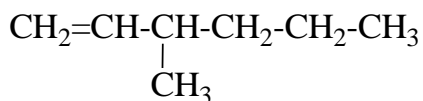
2-heksen
(unutrašnji)



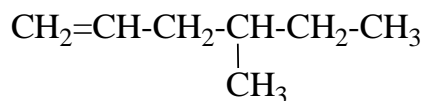
3-heksen
(unutrašnji)

Kod alkena se javljaju tri vrste izomerije:

- **Izomerija niza** (račvanje alkil-grupa unutar nekog alkenskog niza):



3-Metil-1-heksen



4-Metil-1-heksen

- **Izomerija položaja** (odnosi se na položaj dvostruke veze u nizu):

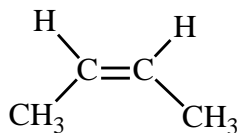


1-Penten

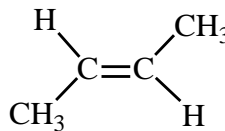


2-Penten

- **Geometrijska ili cis-trans-izomerija** (karakteristična za unutrašnje alkene i odnosi se na prostorni raspored supstituenata oko dvostruke veze. *Cis*-položaj označava raspored dva ista supstituenta sa iste strane dvostruke veze, dok *trans*-položaj označava raspored sa različitih strana):



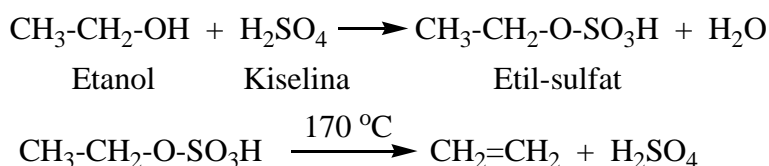
Cis-2-buten



Trans-2-buten

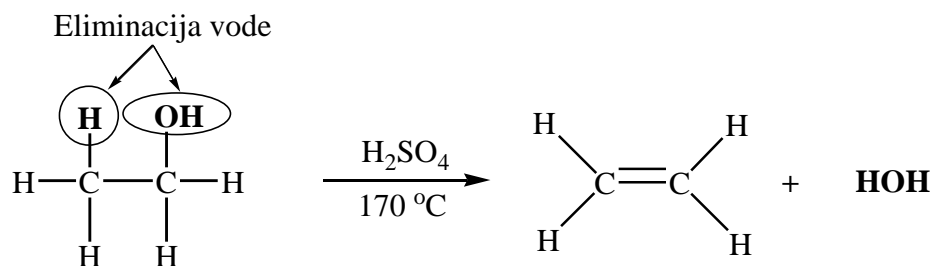
Dobijanje alkena

Alkeni se u laboratoriji i industriji često dobijaju reakcijama eliminacije. Kao polazna jedinjenja za dobijanje alkena koriste se halogenalkani ili alkoholi. Najpogodniji prekursori za dobijanje alkena u laboratoriji su alkoholi. U prisustvu mineralnih kiselina (H_2SO_4 ili H_3PO_4) ili oksida metala (Al_2O_3), vrši se reakcija **dehidratacije alkohola** (koja je po svojoj prirodi eliminaciona reakcija), pri čemu se iz alkohola eliminiše molekul vode i nastaje alken. U prvoj fazi se obrazuje etil-estar između kiseline i alkohola (etil-sulfat ili etil-fosfat, u zavisnosti od upotrijebljene kiseline), koji se daljim zagrijavanjem razlaže na alken i kiselinu:



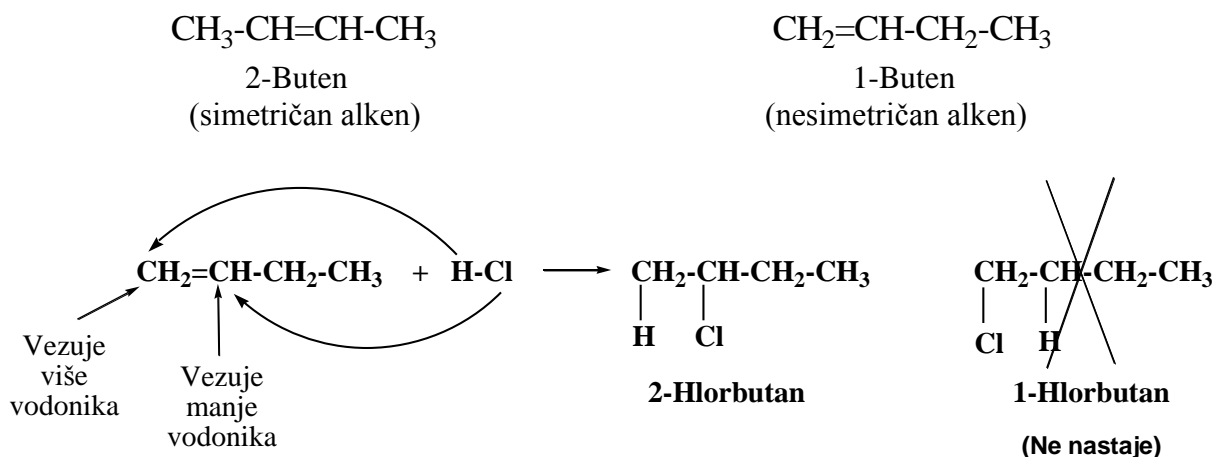
Opisani proces se može predstaviti skraćeno:

⁴ **Nezasićena jedinjenja** su sva ona koja sadrže dvostruke ili trostruke veze u svom molekulu. U opštem slučaju su to jedinjenja koja ne sadrže maksimalan broj vodonikovih atoma koliki bi imali kada bi u njima bile zastupljene samo jednostruke veze (prema tome, termin nezasićen se odnosi na nezasićenost organskog molekula atomima vodonika). U užem smislu se pod pojmom nezasićenih jedinjenja podrazumijevaju alkeni i alkin.



Dokazivanje nezasićenosti cikloheksena

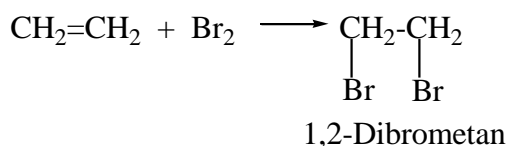
S obzirom na prisustvo dvostruke veze, karakteristična reakcija za alkene je **adicija**. Mali molekuli (poput halogena, halogenovodonika, vode, vodonika, cijanovodonika i sl.) adiraju se na dvostruku vezu, pri čemu nastaju zasićeni proizvodi. Ukoliko se vrši adicija vode, cijanovodonika ili halogenovodonika na nesimetrične alkene, nastaje samo jedan proizvod u skladu sa **Markovnikovljevim pravilom** (koje kaže da se prilikom adicije HX- reagensa⁵ na nesimetričan alken vodonik iz reagensa adira na onaj ugljenikov atom dvostruke veze koji za sebe vezuje veći broj vodonikovih atoma)⁶:



Na isti način se adiraju H-Br, H-OH, H-CN.

U laboratoriji se za dokazivanje nezasićenja koriste obojeni reagensi koji lako i na sobnoj temperaturi stupaju u adicione reakcije da dvostrukom vezom i na taj način gube svoju boju. Dva takva reagensa su: bromna voda (rastvor elementarnog broma u vodi, koji ima crvenu boju)⁷ i kalijum-permanganat (ljubičaste boje).

Brom (koji je aktivni sastojak bromne vode) adira se na dvostruku vezu, pri čemu se ona raskida i nastaju vicinalni dibrom-alkani. Obzirom da se brom troši za reakciju, sam rastvor gubi crvenu boju:

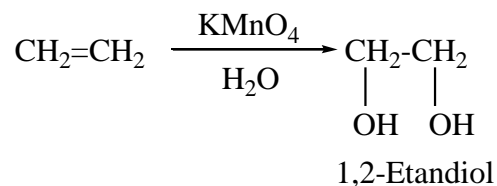


⁵ H-X – reagens u adicionim reakcijama alkena i alkina označavaju reagens koji pored vodonika sadrži i tzv. nukleofilni dio: -OH, -Cl, -Br, -I, -CN i slično.

⁶ Kada se adicija HBr vrši u prisustvu peroksida (R-O-O-R ili H₂O₂), pod dejstvom svjetlosti ili temperature, tada se vodonikov atom iz HBr adira na C-atom koji ima manje vodonikovih atoma (izuzetak od Markovnikovljeveg pravila). Ovo važi samo u slučaju adicije HBr, ali ne i drugih halogenovodonika!

⁷ Bromna voda je vrlo otrovna i korozivna tečnost i sa njom rukovati isključivo u digestoru i uz upotrebu gumenih rukavica. Brom nagriza sluzokožu usne duplje i disajnih organa i izaziva opekotine na koži.

Kalijum-permanganat, KMnO_4 , spada u grupu jakih oksidacionih sredstava i vrlo često se koristi u hemiji za brze i lake oksidacije. Kada se njegova intenzivna ljubičasta boja izgubi, reakcija je završena. U reakciji sa alkenima formiraju se vicinalni dioli (ova reakcija se naziva **Bajerova reakcija**):



Reagensi: Cikloheksen, bromna voda, rastvor kalijum-permanganata
Pribor: Epruvete, staklena pipeta sa gumenom kapaljkom
Postupak: Jednu epruvetu napuniti bromnom vodom, a drugu rastvorom KMnO_4 do polovine njihovih zapremina. U epruvete zatim dodati par kapi cikloheksena pomoću pipete, pri čemu se primjećuje da se rastvori u obje epruvete obezbojavaju, što je siguran dokaz nezasićenja.

AROMATIČNI UGLJOVODONICI

Aromatični ugljovodonici (areni) predstavljaju veliku grupu organskih molekula, čija je zajednička osobina da u sebi sadrže **aromatično** ili **benzenovo jezgro**, koje je moguće predstaviti na više načina:



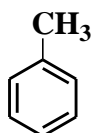
Ispravno predstavljene strukture benzena

Pogrešno nacrtane strukture benzena

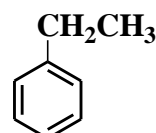
Najjednostavnije aromatično jedinjenje je benzen, bruto formule C_6H_6 . Svi atomi ugljenika i vodonika u molekulu benzena leže u jednoj ravni, pa se kaže da je benzen **planaran** (to važi za sva aromatična jedinjenja). On je ujedno i prvi član homologog niza arena, drugi je metil-benzen (toluen), treći etil-benzen i tako redom:



Benzen



Toluen



Etil-benzen

Solvacione osobine benzena

Pod solvacionim osobinama ili efektima jedinjenja podrazumijevaju se njegove odlike kao rastvarača, ali i njegova rastvorljivost u drugim rastvaračima. Empirijsko pravilo kaže da se slično u sličnom rastvara, pri čemu se pod tim podrazumijeva sama polarnost supstanci koje se međusobno miješaju. Benzen spada u nepolarna organska jedinjenja⁸ pa se prema tome u njemu veoma dobro rastvaraju nepolarna i umjereno polarna jedinjenja, ali ne i izrazito polarna (kao što je voda). Benzen rastvara veliki broj organskih jedinjenja, smola, masti, ulja, lakova, gelova i sličnih materija.

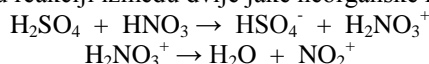
- Reagensi: Benzen, voda, etanol, aceton, etar, hloroform, jod, saharoza (šećer), ulje
- Pribor: Stalak sa epruvetama
- Postupak:
- U pet epruveta redom sipati po 1 mL: vode (H_2O), etanola (C_2H_5OH), acetona (CH_3COCH_3), etra ($C_2H_5OC_2H_5$) i hloroforma ($CHCl_3$). Zatim u svaku redom dodati po 2-3 kapi benzena. Epruvete blago protresti i posmatrati da li se benzen rastvara u ispitivanim rastvaračima, kao i njegovu gustinu u odnosu na one u kojima se ne rastvara (da li je lakši ili teži).
 - U tri epruvete sipati oko 1 mL benzena pa u prvu dodati kristalić joda, u drugu par kristala saharoze, a u treću 1-2 kapi jestivog ulja. Posmatrati rastvorljivost supstanci u benzenu i izvesti zaključak o njihovoj polarnosti.

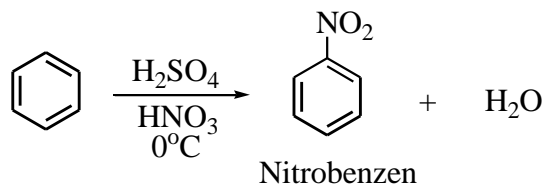
Nitrovanje benzena

Benzen je neobično stabilan prema većini reagenasa sa kojima reaguju alkeni, pa on ne stupa u reakcije adicije već u reakcije **elektrofilne aromatične supstitucije**. To upućuje na veliku stabilnost benzenovog prstena, u kome ne dolazi do raskidanja dvostrukih veza koje ga sačinjavaju, već do zamjene (supstitucije) jednog ili više vodonikovih atoma sa prstena. U ove reakcije spadaju halogenovanja, sulfonovanja, nitrovanja, alkilovanja i acilovanja i sve se vrše po istom mehanizmu. Tako nitrovanjem benzena pomoću smješe koncentrovane nitratne i sulfatne kiseline („smješa za nitrovanje“⁹) dolazi do zamjene jednog atoma vodonika sa prstena sa nitro-grupom ($-NO_2$)⁹. Dobija se jedinjenje koje se naziva nitrobenzen:

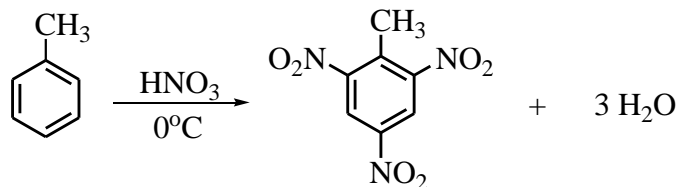
⁸ Benzen je ranije puno korišćen kao rastvarač u laboratoriji i industriji, ali od kako je krajem 20. vijeka objavljen veliki broj studija u kojima su dokazane njegove kancerogene osobine, dolazi do značajnog smanjenja njegove upotrebe u ove svrhe.

⁹ Nitro-grupa se generiše u reakciji između dvije jake neorganske kiseline na sledeći način:





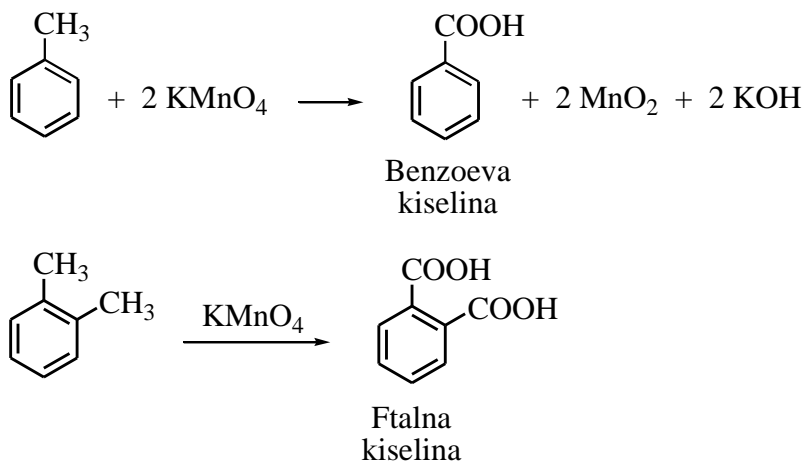
Kada se umjesto benzena reakcija izvodi sa znatno reaktivnijim toluenom, dolazi do supstitucije tri atoma vodonika iz aromatičnog jezgra, pri čemu nastaje **trinitrotoluen** (skraćeno TNT), poznati eksploziv:



Reagensi: Benzen, konc. H₂SO₄, konc. HNO₃,
Pribor: Veća epruveta od teško topivog stakla, čaša sa ledom ili hladnom vodom
Postupak: U epruvetu sipati pažljivo 2 mL koncentrovane sulfatne kiseline i niz zid eprivete dodati oprezno 1 mL koncentrovane nitratne kiseline. Smještu kiselina ohladiti pa joj, uz miješanje i u porcijama, dodati 1 mL benzena. Nad smješom kiselina pojavljuje se žuto obojen sloj nitrobenzena, koji ima miris gorkog badema.

Oksidacija aromatičnih ugljovodonika

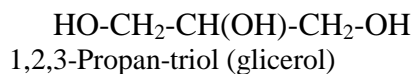
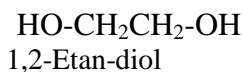
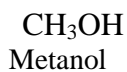
Benzenov prsten je veoma postojan prema dejstvu jakih oksidacionih sredstava, kao što je kalijum-permanganat (po čemu se razlikuje od alkena). Međutim, homolozi benzena su podložniji prema oksidaciji i pri tome iz njih nastaju aromatične kiseline. Oksidacijom toluena nastaje benzoeva kiselina, oksidacijom 1,2-dimetil-benzena ftalna i tako dalje:



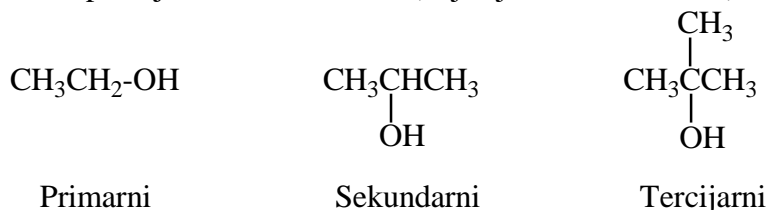
Reagensi: Benzen, toluen, rastvor KMnO₄, rastvor HCl (1:1)
Pribor: Epruvete
Postupak: U jednu epruvetu sipati 0,5 mL benzena, a u drugu istu zapreminu toluena. U obje epruvete zatim dodati po 1 mL vodenog rastvora permanganata i par kapi rastvora hloridne kiseline. Epruvete snažno protresti i posmatrati u kom slučaju dolazi do promjene boje permanganata.

ALKOHOLI

Alkoholi su organska jedinjenja koja sadrže **hidroksilnu (-OH) funkcionalnu grupu**. Njihova opšta formula je R-OH, gdje R predstavlja alkil- ili aril-grupu. Prema broju hidroksilnih grupa, alkoholi se dijele na **monohidroksilne** (samo jedna) i **polihidroksilne** alkohole (dvije ili više hidroksilnih grupa). Tipični predstavnici su:



Prema vrsti ugljenikovog atoma za koji je vezana hidroksilna grupa, alkoholi mogu biti **primarni, sekundarni ili tercijarni** (ukoliko je C-atom, za koji je vezana OH-grupa vezan za još samo jedan C-atom, u pitanju je primarni alkohol, ako postoje vezana 2 C-atoma, riječ je o sekundarnom, a tri-tercijarnom alkoholu):



Tri važne reakcije alkohola su: oksidacija, esterifikacija i dehidratacija.

Oksidacija alkohola

Oksidacijom alkohola mogu nastati aldehidi, ketoni ili karboksilne kiseline. Koji proizvod će nastati zavisi od same strukture polaznog alkohola, vrste oksidacionog sredstva i uslova pod kojima se vrši oksidacija. Oksidacija se odigrava u prisustvu katalitičke količine neke mineralne kiseline (HCl, H₂SO₄, HNO₃), dok se kao oksidaciona sredstva najčešće koriste vodeni rastvori kalijum-permanganata (KMnO₄) i kalijum-dihromata (K₂Cr₂O₇). Ova dva oksidansa su izabrana iz dva razloga: prvi je jer spadaju u grupu jakih oksidacionih sredstava, a drugi je što su obojeni i što je svaka promjena boje rastvora indikacija završetka reakcije oksidacije.

Primarni alkoholi oksidacijom daju aldehide, a daljom oksidacijom od nastalih aldehida dobijaju se karboksilne kiseline sa istim brojem C-atoma kao i polazni alkohol. **Sekundarni** alkoholi oksidacijom daju ketone, dok **tercijarni** teško podliježu oksidaciji (tek pod energičnim uslovima i tada nastaje smješa karbonilnih jedinjenja i karboksilnih kiselina).

Oksidacija alkohola pomoću kalijum-permanganata

Vodeni rastvor KMnO₄ ima intenzivnu ljubičastu boju i kada se ta boja promijeni u braon (ili potpuno iščezne) reakcija oksidacije je završena.

Reagensi: Etanol, rastvor KMnO₄, razblažena H₂SO₄ (1:1)

Pribor: Epruveta, vodeno kupatilo¹⁰

Postupak: Sipati u epruvetu oko 1 mL etanola i 0,5 mL rastvora kalijum-permanganata, a zatim nekoliko kapi sumporne kiseline. Protresti epruvetu nekoliko puta, pri čemu se uočava početak promjene boje rastvora, a zatim je staviti u vodeno kupatilo i zagrijavati, do potpune promjene boje.

Oksidacija alkohola pomoću kalijum-dihromata

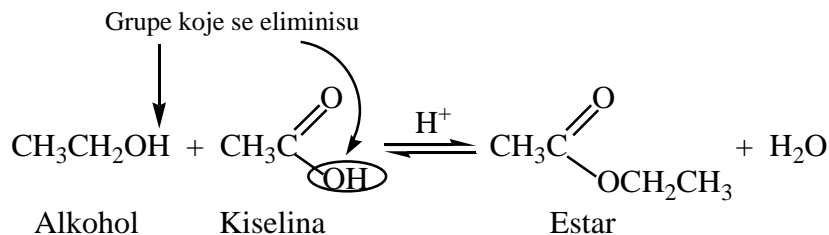
Alkalni dihromati (natrijum- i kalijum-) su narandžasto obojene kristalne supstance, koje se odlično rastvaraju u vodi. Kada reaguju sa jedinjenjima koja se oksiduju, u kiseloj sredini, oni boju iz narandžaste mijenjaju u tamno-zelenu, što je pokazatelj završene reakcije oksidacije. Na ovoj reakciji se zasniva alko-test.

¹⁰ U nedostatku originalnog (fabričkog) vodenog kupatila, za potrebe ovih eksperimenata može se napraviti i improvizovano: u čašu od 250 mL do polovine zapremine se sipa česmenska voda i zagrijava se na rešou na temperaturi 80-90 °C. U čašu se potapaju epruvete sa sadržajem koji treba zagrijati.

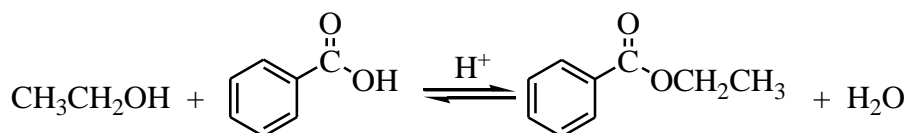
Reagensi: Etanol, rastvor $K_2Cr_2O_7$, koncentrovana H_2SO_4
 Pribor: Epruveta, vodeno kupatilo
 Postupak: U epruvetu sipati oko 2 mL etanola, dodati jednu kap koncentrovane sumporne kiseline i oko 2 mL vodenog rastvora kalijum-dihromata. Rastvor zagrijavati na vodenom kupatilu sve do promjene boje rastvora iz narandžaste u zelenu.

Reakcija alkohola sa kiselinama

Reakcija alkohola sa kiselinama zove se **esterifikacija**. U toj reakciji nastaju proizvodi koji se nazivaju **estri**. Alkoholi mogu reagovati kako sa organskim (metanska, sirćetna) tako i sa neorganskim kiselinama (sulfatna, nitratna, fosfatna), pri čemu se iz hidroksilne grupe alkohola eliminiše atom vodonika, a iz karboksilne grupe kiseline OH-grupa (koji međusobno grade vodu), a ostatak se vezuje u estar:



Na primjer, reakcija između etanola i benzoeve kiseline može se prikazati na sledeći način:

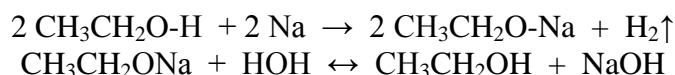


Reakcija esterifikacije je povratna reakcija, pa zahtijeva prisustvo katalizatora da bi ravnoteža bila pomjerena u stranu građenja estra (katalizatori su najčešće jake kiseline, poput HCl , HNO_3 , H_2SO_4).

Reagensi: Etanol, benzoeva kiselina, sirćetna kiselina, sulfatna kiselina (1:1)
 Pribor: Epruvete, vodeno kupatilo, kašičica
 Postupak: Uzeti punu kašičicu benzoeve kiseline i preliti je u epruvetu sa oko 2 mL etanola. Zatim dodati nekoliko kapi rastvora H_2SO_4 i zagrijati epruvetu na vodenom kupatilu. U drugu epruvetu sipati 1 mL sirćetne kiseline i 3 mL etanola, a potom i sulfatnu kiselinu, pa smještu zagrijati na vodenom kupatilu. Nakon desetak minuta zagrijavanja, u prvom slučaju se javlja prijatan miris etil-benzoata, a u drugom etil-acetata. Prokomentarišite na šta vas ti mirisi podsjećaju.

Dobijanje alkoksida (alkoholata)

Aktivni metali (elementi I i II grupe Periodnog sistema – natrijum, kalijum, magnezijum) reaguju sa alkoholima, pri čemu se supstituišu sa vodonikovim atomom iz OH-grupe i grade jedinjenja tipa soli – **alkoksidi**. Nastali alkoksidi su bazna jedinjenja jer lako hidrolizuju u vodenj sredini:

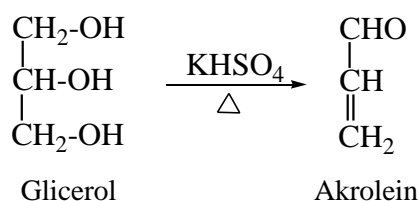


Reagensi: Etanol (apsolutni), metalni natrijum, destilovana voda, rastvor fenolftaleina
 Pribor: Epruveta, skalpel, pinceta, filter-papir
 Postupak: U potpuno suhu epruvetu sipati 1 mL apsolutnog (99,9%) etanola, a zatim pincetom ubaciti zrnce metalnog natrijuma (koje je prethodno isiječeno od većeg komada skalpelom, na suvom filter-papiru). Odmah dolazi do burne reakcije u kojoj se oslobađa gasoviti vodonik, a rastvor u epruvetu se zagrije. Nakon što je cjelokupna količina natrijuma izreagovala, u epruvetu sipati oko 1 mL destilovane vode i dodati par kapi rastvora fenolftaleina – pojava ljubičaste boje je dokaz da je sredina postala bazna usled hidrolize alkoksida.

Akroleinska reakcija

Akroleinska reakcija spada u reakcije dehidracije alkohola i služi za dokazivanje glicerola. Glicerol je trohidroksilni alkohol; to je viskozna uljasta tečnost slatkog ukusa, koja se veoma dobro rastvara u vodi. Ulazi u sastav triglicerida (prostih masti i ulja) i složenih lipida (fosfolipida, koji izgrađuju ćelijske membrane). Obzirom da je pogodan za osjetljivu kožu, dodaje se sapunima.

Prilikom zagrijavanja glicerola sa nekim dehidracionim sredstvom (razblažena sumporna kiselina, kalijum-hidrogensulfat, kalcijum-hlorid i sl.), iz glicerola se izdvajaju dva molekula vode i nastaje nezasićeni aldehid – **akrolein**. Akrolein ima oštar i neprijatan miris na zagorelu mast. Zagrijavanjem svih ulja i masti oslobađa se akrolein. On je izrazito otrovan i kancerogen pa je ovo razlog zbog čega jedno te isto ulje ili mast ne treba više puta koristiti za termičku pripremu hrane.



Reagensi: Glicerol, čvrst KHSO₄

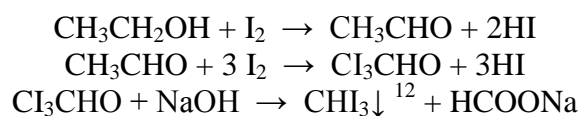
Pribor: Epruveta, plamenik, drvena štipaljka, kašičica

Postupak: U suhu epruvetu sipati oko 1 mL glicerola, dodati punu kašičicu kalijum-hidrogensulfata i zagrijavati¹¹ epruvetu na plameniku sve do pojave bijelih para i neprijatnog mirisa od akroleina. Miris akroleina treba veoma pažljivo ispitati, vodeći računa o njegovoj toksičnosti!

Jodoformska reakcija

Vodonikovi atomi metil-grupe, koja je direktno vezana za karbonilnu grupu aldehida ili ketona, lako podliježu reakciji supstitucije. Pri potpunom halogenovanju, vodonikovi atomi se supstituišu sa halogenim elementima i nastaju trihalogen-metil-derivati. Na primjer, u reakciji sa jodom nastaju trijodo-derivati karbonila, koji u baznoj sredini grade **jodoform** (CHI₃) i so odgovarajuće karboksilne kiseline. Pored metil-ketona, pozitivnu jodoformsku reakciju daju sekundarni metil-alkoholi (jer oksidacijom daju metil-ketone), ali i sam etanol (oksidacijom daje acetaldehid, koji ima metil-grupu u susjedstvu karbonilne - u ovom slučaju - aldehidne grupe).

U reakciji etanola i Lugolovog rastvora (koji je vodeni rastvor joda i kalijum-jodida, mrko-crvene boje i koristi se u mikroskopiji za bojenje preparata, a u hirurgiji za dezinfekciju rana i šavova), u baznoj sredini gradi se jodoform, koji je slabo rastvoran u vodi:



Jodoform je žuta praškasta supstanca koja se koristi u stomatologiji kao antiseptik i veoma je karakterističnog mirisa.

Reagensi: Etanol, Lugolov rastvor, rastvor NaOH

Pribor: Epruveta, vodeno kupatilo

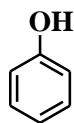
Postupak: U epruvetu nasuti oko 0,5 mL etanola, dodati oko 2 mL Lugolovog rastvora i u kapima rastvor natrijum-hidroksida sve do obezbojavanja smješe. Nakon toga epruvetu zagrijati u vodenom kupatilu. Nastaju žućkasti kristali i osjeća se karakterističan miris na zubnu ordinaciju, koji potiče od dobijenog jodoforma.

¹¹ Prema konvenciji, oznaka Δ u jednačinama hemijskih reakcija označava zagrijavanje supstance, smješe ili reakcionog sistema. Ostale oznake za zagrijavanje su: $t^\circ\text{C}$, Q, temp., toplota i slično.

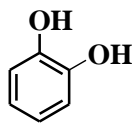
¹² Oznaka „ \uparrow ” iza formule neke hemijske supstance označava da se ona u datoj reakciji oslobađa kao gasoviti proizvod, dok oznaka „ \downarrow ” predstavlja supstancu koja se izdvaja u obliku taloga.

FENOLI

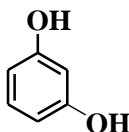
Fenoli su aromatična jedinjenja koja sadrže hidroksilnu grupu (-OH) direktno vezanu za aromatično jezgro, pa ih to čini bitno različitim od alkohola. Obzirom na direktnu vezu aromatičnog ugljenika za kiseonikov atom OH-grupe, kisele osobine fenolnog vodonika su prilično izražene. Neki važniji fenoli su:



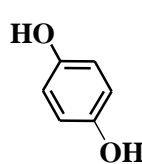
Fenol



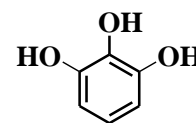
Katehol



Rezorcinol

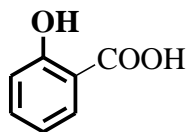


Hidrohinon

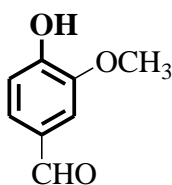


Pirolgalol

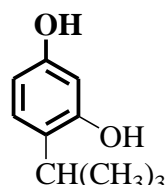
Mnogi fenoli se nalaze široko rasprostranjeni u prirodi. Na primjer, salicilna kiselina se nalazi u kori vrbe i ima analgetičko i antipiretsko dejstvo, vanilin se nalazi kao aktivni princip arome vanile, timol u majčinoj dušici, a estradiol je ženski polni hormon (na strukturama su fenolne jedinice boldovane):



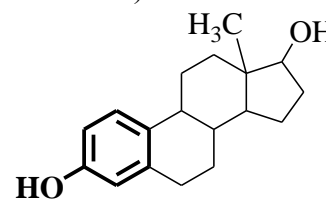
Salicilna
kiselina



Vanilin



Timol

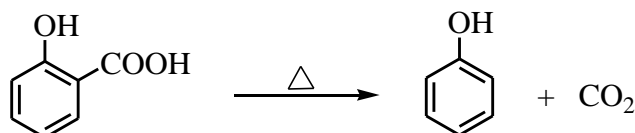


Estradiol

Fenoli su važni antiseptici i ranije su se koristili za dezinfekciju hirurških instrumenata. Pored toga, obzirom da se veoma lako oksiduju, fenoli i njihovi derivati su važni antioksidansi - lako reaguju sa slobodnim radikalima koji nastaju u organizmu, čime sprečavaju razvoj različitih oboljenja.

Dobijanje fenola

Fenol se može dobiti termičkim razlaganjem salicilne kiseline (*orto*-hidroksi benzoeve), pri čemu dolazi do njene **dekarboksilacije** (eliminacije ugljen-dioksida). Dobijeni fenol se prepoznaje po karakterističnom mirisu i formiranju dugih igličastih kristala.



Salicilna kiselina

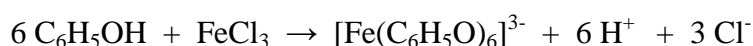
Fenol

+ CO₂

- Reagensi: Salicilna kiselina
Pribor: Epruveta, kašičica, plamenik
Postupak: U suhu epruvetu sipati pola kašičice čvrste salicilne kiseline i zagrijavati je na plameniku. Kiselina se najprije topi, a daljim zagrijavanjem razlaže na ugljen-dioksid (koji se poznaje po nastanku bijelih para) i fenol (koji se prepoznaje po karakterističnom mirisu).

Reakcija fenolnih jedinjenja sa gvožđe(III)-hloridom

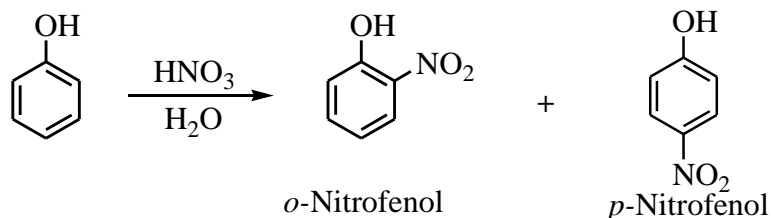
Molekul fenola je bogat elektronima (π -elektronski sistem aromatičnog prstena i dva slobodna elektronska para na atomu kiseonika, što ga čini odličnim ligandom). Sa jonima prelaznih metala lako gradi komplekse. U reakciji vodenog rastvora fenola sa gvožđe(III)-hloridom nastaju obojena kompleksna jedinjenja. Ova reakcija služi za kvalitativno dokazivanje fenola:



Reagensi: Vodeni rastvori fenola i gvožđe(III)-hlorida
 Pribor: Epruveta
 Postupak: U epruvetu usuti 2 mL rastvora fenola i dodati par kapi rastvora FeCl₃. Pojavljuje se ljubičasta boja od nastalog kompleksa.

Nitrovanje fenola

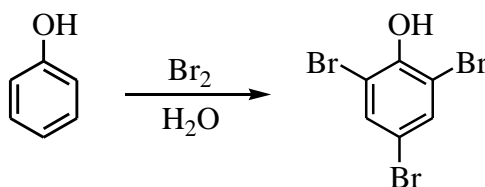
Aromatično jezgro fenola je jako aktivirano hidroksilnom grupom za reakcije elektrofilne aromatične supstitucije, koja se kod njega vrši znatno lakše nego kod benzena. Uvođenje supstituenta na jezgro fenola dirigovano je od strane OH-grupe na *o*- i *p*-položaje. Tako, dejstvom azotne (nitratne) kiseline na fenol dobija se smješa *o*- i *p*-nitrofenola:



Reagensi: Vodeni rastvor fenola, koncentrovana azotna kiselina
 Pribor: Epruveta
 Postupak: U epruvetu sipati 2 mL vodenog rastvora fenola i dodati mu 1 mL rastvora azotne kiseline. Rastvor poprima žutu boju od nastalih nitrovanih fenola. Ukoliko je fenol dijelom oksidovan (što se događa ako je bio u dodiru sa vazduhom), boja iz žute polako prelazi u crvenu.

Bromovanje fenola

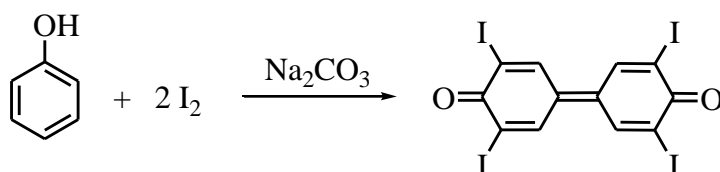
Fenol lako reaguje sa bromom i u vodenom rastvoru daje trisupstituisani 2,4,6-tribromfenol žute boje. Ovdje nije potreban čak ni katalizator – reakcija je potpuna već na sobnoj temperaturi:



Reagensi: Vodeni rastvor fenola, bromna voda
 Pribor: Epruveta
 Postupak: U epruvetu sipati 2 mL vodenog rastvora fenola i dodati mu par kapi rastvora bromne vode. Dolazi do zamućenja žute boje, a stajanjem pada talog koji potiče od tribrom-fenola.

Halogenovanje fenola jodom

Jod u alkalnoj sredini i na povišenoj temperaturi djeluje i kao supstituent i kao oksidaciono sredstvo. Od fenola nastaje crveno obojeno jedinjenje – tetrajodofenilhinon, koji u vodi nije rastvoran:



Reagensi: Vodeni rastvor fenola, 10% Na₂CO₃, Lugolov rastvor
 Pribor: Epruveta, vodeno kupatilo
 Postupak: U epruvetu sipati 3 mL vodenog rastvora fenola, dodati mu 0,5 mL rastvora natrijum-karbonata i 0,5 mL Lugolovog rastvora. Epruvetu zagrijavati u ključalom vodenom kupatilu u toku 10 minuta. Nastaje talog boje vinskog taloga.

ETRI

Etri su organska jedinjenja koja se formalno mogu smatrati derivatima vode, kod koje su oba vodonikova atoma zamijenjena alkil- (ili aril) grupama. Ne odlikuje ih izrazita reaktivnost pa se stoga mogu koristiti kao rastvarači za mnoga organska jedinjenja ili hemijske reakcije.¹³

Pored IUPAC-ovog sistema nomenklature, za mnoge etre postoje i trivijalni nazivi. Neki od njih su:

Najčešći način dobijanja etara je Williamson-ova sinteza, koja predstavlja reakciju alkoksida sa odgovarajućim halogenalkanom.

Dobijanje dietil-etra (etoksi-etana)

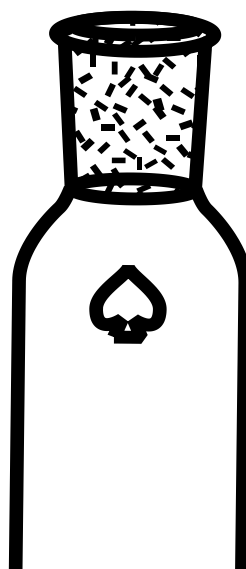
Etri se dobijaju, pored Williamson-ove sinteze, i dehidratacijom alkohola (tzv. sulfatni postupak), pri čemu se iz dva molekula alkohola (ista ili različita) uklanja jedan molekul vode.



Reagensi: Etanol, koncentrovana H_2SO_4

Pribor: Aparatura za destilaciju na atmosferskom pritisku, kapalica

Postupak: Sklopiti aparaturu kao što je prikazano na slici. U balon za destilaciju nasuti 50 cm^3 etanola, a zatim lagano u porcijama niz zid balona, uz stalno hlađenje i mućkanje, dodavati 50 cm^3 koncentrovane sumporne kiseline. U kapalicu zatim nasuti 50 cm^3 etanola. Zagrijavati balon za destilaciju na pješčanom ili uljanom kupatilu do $135\text{-}140 \text{ }^\circ\text{C}$, pri čemu se stvara etil-sulfat. Tada započeti dokapavanje alkohola iz kapalice, pri čemu se temperatura održava konstantnom ($135\text{-}140 \text{ }^\circ\text{C}$). Dokapavanje alkohola vršiti brzinom kojom se etar izdvaja u recipijentni (prihvatni) sud.



¹³ Izuzetak od ovoga pravila predstavljaju ciklični etri (epoksidi), koji su reaktivni. Reaktivnost je posebno izražena kod nižih cikličnih etara (tročlanih i četvoročlanih posebno) zbog napona prstena.

Rastvorljivost etra u vodi i vode u etru

Rastvorljivost etra u vodi slabija je u odnosu na rastvorljivost odgovarajućih alkohola. Etri imaju slobodne elektronske parove na kiseonikovom atomu ali sa vodom, za razliku od alkohola, ne grade vodonične veze (u slučaju nižih etara, te veze su veoma slabe).

Reagensi: Dietil-etar, voda
Pribor: Epruveta
Postupak: U epruvetu sipati 5-6 cm³ vode, a zatim 1-2 kapi etra pa epruvetu dobro protresti. Lako je zaključiti da se ta mala količina etra rastvara u vodi. Zatim pipetom dodati 1-2 cm³ etra i to ponovo dobro protresti. Etar se djelimično rastvara u vodi. Takođe se u etru rastvara izvjesna količina vode.

Etar kao rastvarač

Etri su slabo polarni organski rastvarači. Dobro rastvaraju mnoge supstance.

Reagensi: Etar, ulje, jod, šećer
Pribor: Stalak sa epruvetama, gumeni zapušači
Postupak: U pet epruveta dodati iste količine ulja, joda i šećera, a zatim u svaku epruvetu sipati po 3 cm³ etra. Epruvete zapušiti i dobro protresti. Posmatrati sadržaj epruveta i procjeniti rastvorljivost supstanci koje su se nalazile u njima.

Dokazivanje peroksida u etru

Etar se stajanjem na vazduhu oksiduje i prelazi u peroksi-etar, C₂H₅-O-O-C₂H₅. Peroksid etra je nepostojan, raspada se na etar i kiseonik koji je u stanju da oksiduje Fe²⁺ u Fe³⁺-jone. U prisustvu tiocijanata, soli trovalentnog gvožđa daju gvožđe(III)-tiocijanat crvene boje.

Reagensi: Svježi etar, etar koji je duže stajao, rastvor Mohr-ove soli ($\omega = 1\%$), rastvor sumporne kiseline ($c = 0.5 \text{ mol/dm}^3$), rastvor kalijum-tiocijanata ($c = 0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCNS}$)
Pribor: Stalak sa epruvetama
Postupak: U dvije epruvete sipati po 5 mL vodenog rastvora Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (Mohr-ova so), 0.5 mL rastvora sumporne kiseline i 0.5 mL rastvora kalijum-tiocijanata. Jednoj epruveti dodati 3-4 cm³ etra koji je duže stajao, a drugoj isto toliko svježeg etra. Sadržaje epruveta protresti. U epruveti sa svježim etrom ne dešava se nikakva promjena. U epruveti sa etrom koji je duže stajao javlja se crvena boja Fe(III)-tiocijanata.

KARBONILNA JEDINJENJA

U grupu karbonilnih jedinjenja spadaju sva organska jedinjenja koja sadrže **karbonilnu (C=O) grupu**. U prvom redu, to su **aldehidi i ketoni**, ali se pod karbonilnim jedinjenjima podrazumijevaju i karboksilne kiseline i njihovi derivati (hloridi, anhidridi, estri i amidi).

Aldehidi se mogu predstaviti opštom formulom R-CHO, a ketoni R-CO-R. Kod ketona grupe koje su vezane za ugljenikov atom karbonilne grupe mogu biti međusobno iste ili različite.

Oksidacija aldehida

Aldehidi se mogu oksidovati blagim oksidacionim sredstvima do odgovarajućih karboksilnih kiselina sa istim brojem ugljenikovih atoma. Obično se kao oksidansi koriste rastvori jona prelaznih metala. Ketoni se, sa druge strane, mogu oksidovati isključivo pomoću jakih oksidacionih sredstava (KMnO₄, HNO₃), pri čemu nastaju smješe karboksilnih kiselina.

U organskoj hemiji se za oksidaciju aldehida koriste sledeći reagensi:

- **Tolensov reagens** (kao aktivni metalni jon sadrži Ag⁺, koji se u reakciji sa aldehidom redukuje do elementarnog srebra, koje se izdvaja kao tanak film po unutrašnjem zidu posude);
- **Felingov reagens** (rastvor Cu²⁺ - jona, koji se redukuju do bakar(I)-oksida, Cu₂O, koji se izdvaja kao talog cigla-crvene boje);
- **Neslerov reagens** (kao aktivni metalni jon sadrži Hg²⁺, koji se redukuje do elementarne žive u prisustvu aldehida, dok sa ketonima gradi obojene adicione proizvode);
- **Nilanderov reagens** (vodeni rastvor Bi³⁺-jona, pri čemu se kao rezultat pozitivne reakcije oksidacije aldehida izdvaja elementarni bizmut).

Dok se metalni joni redukuju do svojih niževalentnih (ili elementarnih) stanja, aldehidi se oksiduju do odgovarajućih kiselina. Reakcija oksidacije se obično vrši u baznoj sredini, jer je tada brža. Kod Felingovog, Neslerovog i Nilanderovog reagensa bazna sredina potiče od NaOH, a kod Tolensovog od amonijaka. Međutim, obzirom da kao aktivne jone u svim pomenutim reagensima imamo jone prelaznih metala (a poznato je da oni u baznoj sredini grade slabo rastvorne hidrokside, pri čemu talog kao takav nije pogodan za dalju reakciju oksidacije, pa samim tim ni dokazivanje aldehida), u reakcione smješe se dodaju tzv. **helirajući agensi** – jedinjenja koja sprečavaju taloženje metalnih jona u vidu hidroksida na račun vezivanja tih jona u kompleksna jedinjenja, koja su rastvorna. Obično se kao koordinacioni agensi dodaju soli organskih kiselina (tartarati, citrati)¹⁴.

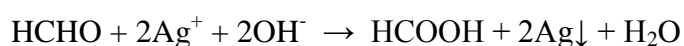
Tolensova reakcija sa aldehidima (reakcija „srebrnog ogledala”)

Aldehidi redukuju amonijačni rastvor srebro-nitrata (**Tolensov reagens**) do elementarnog srebra karakteristične metalno-sive boje, pri čemu se sami oksiduju do odgovarajuće karboksilne kiseline:



Tolensov reagens je eksplozivan ukoliko stoji duže vremena pa se priprema neposredno pred upotrebu.

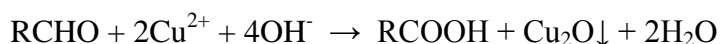
- Reagensi: Rastvor aldehida (metanal, glukoza), rastvor AgNO₃, koncentrovan NaOH, 25% NH₃
Pribor: Epruveta, vodeno kupatilo
Postupak: U epruvetu sipati 1 mL rastvora AgNO₃ i ukapati 0,5 mL rastvora NaOH. Gradi se mrki talog srebro-oksida, koji se rastvara po dodatku amonijaka. Dobijeni rastvor je Tolensov reagens. U napravljeni rastvor dodati oko 1 mL ispitivanog aldehida i epruvetu zagrijati na vodenom kupatilu sve dok se njeni zidovi ne počnu prevlačiti tankim slojem srebra („**srebrno ogledalo**”). Uprošćena jednačina oksidacije na primjeru formaldehida ima sledeći oblik:



¹⁴ Tartarati su soli vinske, a citrati limunske kiseline. O njima će biti više riječi u vježbi „KARBOKSILNE KISELINE”.

Felingova reakcija sa aldehidima

Aldehidi redukuju alkalni rastvor tartaratnog kompleksa bakra(II) (**Felingov reagens**) do bakar(I)-oksida crvene boje, dok se sami oksiduju do odgovarajuće karboksilne kiseline:



Felingov reagens stajanjem gubi svoja oksidaciona svojstva, pa se i on priprema neposredno pred upotrebu, miješanjem jednakih zapremina **Felinga I** (vodeni rastvor bakar(II)-sulfata, $CuSO_4$) i **Felinga II** (vodeni rastvor kalijum-natrijum-tartarata, $KOOC-(CHOH)_2-COONa$, i natrijum-hidroksida).

Reagensi: Rastvor aldehida (metanal, glukoza), Feling I, Feling II
Pribor: Epruveta, vodeno kupatilo
Postupak: U epruvetu sipati oko 2 mL Felinga I i u kapima dodavati rastvor Felinga II uz neprestano mućkanje sadržaja epruvete (kada se dodaju prve kapi Felinga II, taloži se plavi $Cu(OH)_2$, koji se daljim dodavanjem ovog reagensa rastvara i gradi rastvor kompleksno vezanog Cu^{2+} za tartarat azurno plave boje – to je Felingov reagens). U napravljeni reagens dodati 1 mL rastvora ispitivanog aldehida i zagrijavati epruvetu na vodenom kupatilu. Gradi se crveni talog Cu_2O .

*Felingova i Tolensova reakcija su karakteristične samo za aldehidnu grupu, pa se koriste za brzo i lako dokazivanje njenog prisustva u organskom molekulu. **Ketoni ne daju pozitivne reakcije sa ova dva reagensa!** Za efikasno razlikovanje aldehida od ketona, između ostalih, koristi se Neslerova reakcija.*

Neslerova reakcija sa karbonilnim jedinjenjima

Neslerov reagens je alkalni rastvor kalijum-jodida (KI) i živa(II)-jodida (HgI_2). To je, zapravo, kompleksna so, čija je struktura $K_2[HgI_4]$. Ovaj reagens u reakciji sa karbonilnim jedinjenjima daje talog, čiji sastav i boja zavise od toga da li je u pitanju aldehyd ili keton. Naime, sa aldehidima nastaje sivi talog koji potiče od elementarne žive, dok se u reakciji sa ketonima formiraju rastvorni adicione proizvodi koji su obojeni. To ovu reakciju čini dobrom metodom za razlikovanje aldehida od ketona.

Reagensi: Formaldehyd, aceton, Neslerov reagens
Pribor: Epruvete
Postupak: U jednu epruvetu sipati 1 mL formaldehida, a u drugu 1 mL acetona. U obje epruvete zatim dodati par kapi Neslerovog reagensa. U epruveti sa aldehidom se pojavljuje zamućenje sive boje koje potiče od elementarne žive¹⁵, a u epruveti sa ketonom se formira obojen rastvor (žute ili blijedo-ljubičaste boje). Boja može i da izostane ali je važno da se ne gradi talog.

Aceton kao rastvarač

Prvi član homologog niza i tipičan predstavnik ketona je aceton (propanon), jedinjenje koje ima izvanredne solvacione sposobnosti (rastvara mnoga organska jedinjenja, masti, ulja, boje, lakove, smole). Zapaljiv je, a sa vodom se miješa u svim odnosima. Pored pomenutih supstanci, aceton rastvara i neke polimere, kao što je npr. polistiren (stiropor).

Reagensi: Aceton, stiropor (u obliku pahuljica ili sitnijih komada)
Pribor: Epruveta, kašičica, vodeno kupatilo
Postupak: U epruvetu do 1/3 njene zapremine nasuti stiropor (polistiren) i prelići ga malom zapreminom acetona i držati par sekundi u zagrijanom vodenom kupatilu. Polistiren se potpuno rastvara u acetonu, što se zapaža iščezavanjem čvrste faze.

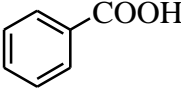
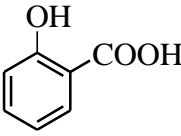
¹⁵ Sa živom rukovati veoma pažljivo jer je vrlo OTROVNA!!!. Nakon završene reakcije, epruvetu sa sadržajem predati asistentu!

KARBOKSILNE KISELINE

Karboksilne kiseline su organska jedinjenja koja u svom molekulu sadrže **karboksilnu grupu (-COOH)**. Mogu se prikazati opštom formulom R-COOH. Karboksilna grupa je složena funkcionalna grupa koja se sastoji iz **karbonilne** (C=O) i **hidroksilne** (OH) grupe (podvučeni djelovi objašnjavaju naziv grupe).

U zavisnosti od ugljovodoničnog ostatka, kiseline mogu biti **aciklične** (zasićene i nezasićene), **ciklične** (alicyklične i aromatične) i **supstituisane** (hidroksi-, halogen-, keto-, amino-kiseline i sl.), dok se prema broju karboksilnih grupa dijele na **monokarboksilne** i **polikarboksilne**.

U tabeli su navedene neke važnije karboksilne kiseline. Tu se, pored ostalih, pominju neke važnije **masne** (palmitinska, stearinska, oleinska) i tzv. **voćne kiseline** (limunska, jabučna, vinska).

Kiselina	Formula	Naziv soli	Nalaženje u prirodi
Metanska (mravlja)	HCOOH	Metanoati (formijati)	Mravi, kopriava
Etanska (sirćetna)	CH ₃ COOH	Etanoati (acetati)	Sirće, trulo voće
Butanska (buterna)	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	Butanoati (butirati)	Buter, znoj
Palmitinska	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Palmitati	Masti
Stearinska	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Stearati	Masti
Oleinska	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Oleati	Ulja
Benzoeva		Benzoati	
Oksalna	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	Oksalati	Zelene biljke
Vinska	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	Tartarati	Grožđe, vino
Mliječna	CH ₃ -CH(OH)-COOH	Laktati	Mlijeko
Jabučna	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	Malati	Jabuke
Salicilna		Salicilati	Kora vrbe
Limunska	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	Citrati	Limun, pomorandža, mandarina, grejpfrut

Kiselost karboksilnih kiselina

U poređenju sa neorganskim kiselinama (HNO_3 , HCl , H_2SO_4), karboksilne kiseline su slabe. Međutim, one imaju izraženu kiselost u odnosu na druga organska jedinjenja (aldehide, ketone, alkohole). Njihova kiselost se može dokazati bilo upotrebom kiselinsko-baznih **indikatora** (metil-oranža ili plavog lakumsa)¹⁶, bilo reakcijom sa **natrijum-karbonatom**, u kojoj se izdvaja slaba ugljena kiselina (H_2CO_3), koja je nepostojana i razlaže se na vodu i ugljen-dioksid (koji se oslobađa kao gasoviti proizvod) bilo smješom **kalijum-jodida i kalijum-jodata**. Važno je naglasiti da kiselost bilo kog jedinjenja dolaze do izražaja samo ukoliko postoji medijum (rastvarač), kroz koji se prenose kiselni H-atomi.

Reagensi: Rastvor CH_3COOH (1:1), čvrst Na_2CO_3 , limunska kiselina, rastvor metil-oranža, rastvor KI, rastvor KIO_3 , destilovana voda

Pribor: Epruvete, čaša od 50 mL, kašičica, stakleni štapić

Postupak: • U epruvetu sipati oko 1 mL rastvora sirćetne kiseline i dodati malo čvrstog natrijum-karbonata. Izdvajanje mjehurića CO_2 dokaz je prisustva kiselih vodonikovih atoma.

• U epruvetu usuti 0,5 mL vodenog rastvora kalijum-jodida (KI) i isto toliko rastvora kalijum-jodata (KIO_3). Zatim dodati svega jednu kap rastvora sirćetne kiseline. Javlja se mrko-crven talog od izdvojenog elementarnog joda.

• U čašu sipati kašičicu čvrste limunske kiseline i istu količinu natrijum-karbonata. Izmiješati supstance staklenim štapićem. Zatim smješi dodati destilovanu vodu. Počinje naglo oslobađanje gasovitog CO_2 . Na ovoj reakciji se zasniva rastvaranje „šumećih tableta“ u vodi.

• U epruvetu sipati oko 1 mL vodenog rastvora sirćetne kiseline i dodati kap rastvora metil-oranža. Doći će do promjene njegeve boje iz narandžaste u crvenu.

Fizičke i hemijske osobine karboksilnih kiselina

U ovoj vježbi ćete se upoznati sa fizičkim osobinama odabranih organskih kiselina, a od hemijskih ćete ispitati reakciju date kiseline sa vodenim rastvorom kalijum-permanganata (lakoća oksidacije).

Reagensi: Organske kiseline (navedene u tablici), destilovana voda, rastvor KMnO_4

Pribor: Stalak sa epruvetama, kašičice

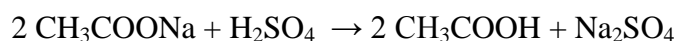
Postupak: U 10 epruveta sipati odgovarajuće karboksilne kiseline, redosledom koji je naveden u tablici (ukoliko je kiselina tečna, sipati 5-6 kapi, a ako je čvrsta, nekoliko kristalića). Ispitati agregatno stanje, boju i miris. Nakon toga, u svaku epruvetu redom usuti po 5 mL destilovane vode i provjeriti da li se kiselina rastvara u vodi. Zatim u iste epruvete redom sipati po 0,5 mL rastvora kalijum-permanganata i ispitati reaktivnost kiselina prema ovom reagensu. Dobljene rezultate unijeti u tablicu.

	Kiselina	Agregatno stanje	Boja	Miris	Rastvorljivost u vodi	Reakcija sa KMnO_4
1.	Mravlja					
2.	Sirćetna					
3.	Palmitinska					
4.	Oleinska					
5.	Benzoeva					
6.	Oksalna					
7.	Mliječna					
8.	Vinska					
9.	Limunska					
10.	Salicilna					

¹⁶ Metil-oranž je kiselinsko-bazni indikator koji u kiseloj sredini ima crvenu boju, u neutralnoj je narandžast, dok je u baznoj sredini žute boje. Plavi lakmus u prisustvu kiselina postaje crveno obojen.

Dobijanje sirćetne kiseline

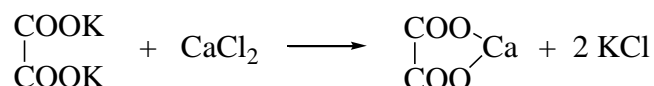
Sirćetna (etanska) kiselina može se dobiti dejstvom jakih mineralnih kiselina na njene soli – acetate. Obzirom da je ona slabija od pomenutih kiselina, izdvaja se i prepoznaje po karakterističnom mirisu:



- Reagensi: Čvrst CH_3COONa , razblažena H_2SO_4 (1:1)
Pribor: Sahatno staklo, kašičica
Postupak: Na sahatno staklo staviti par kristala čvrstog natrijum-acetata i preliteri ga sa 0,5 mL rastvora sumporne kiseline. Oslobađa se sirćetna kiselina, koja se prepoznaje po karakterističnom i oštrom mirisu.

Oksalna kiselina

Oksalna kiselina je prvi član homologog niza dikarboksilnih kiselina. Vrlo je rasprostranjena u prirodi u obliku svojih soli – **oksalata**, koji su prisutni u skoro svim zelenim biljkama. Oksalati alkalnih metala¹⁷ su rastvorni u vodi, dok se oksalati zemnoalkalnih metala¹⁸ ne rastvaraju ni u vodi ni u sirćetnoj kiselini, ali su rastvorni u neorganskim kiselinama. Tako, sa solima kalcijuma oksalna kiselina gradi bijeli talog kalcijum-oksalata, koji je glavni sastojak bubrežnog kamena i koji se rastvara u hloridnoj kiselini.



- Reagensi: Rastvor kalijum-oksalata, rastvor kalcijum-hlorida, hloridna kiselina (1:1)
Pribor: Epruvete
Postupak: U epruvetu sipati 2 mL vodenog rastvora kalijum-oksalata i dodati mu oko 0,5 mL rastvora CaCl_2 . Javlja se mliječno-bijelo zamućenje, koje potiče od slabo rastvornog kalcijum-oksalata. Ispitati rastvorljivost dobijene soli u hloridnoj kiselini.

Mliječna kiselina

Mliječna kiselina je bezbojna do žućkasta uljasta tečnost, koja se dobro rastvara u vodi. Ulazi u sastav mlijeka i mliječnih proizvoda. U stanjima premora, izlučuje se u mišiće i taj proces je poznat kao zapaljenje mišića. Kiselina je prisutna u povećanoj koncentraciji u želucu u slučajevima čira ili tumora ovog organa.

- Reagensi: Mliječna kiselina, rastvor fenola, rastvor FeCl_3
Pribor: Epruveta
Postupak: U epruvetu sipati 2 mL rastvora fenola i dodati par kapi rastvora gvožđe(III)-hlorida. Javlja se ljubičasta boja od nagrađenog kompleksa gvožđa sa fenolom. Kada u istu epruvetu dodamo par kapi mliječne kiseline, ljubičasta boja odmah prelazi u žutu.

Koordinativne sposobnosti vinske kiseline

Vinska kiselina je dvohidroksilna dikiselina i ona se ponaša slično polihidroksilnim alkoholima – sposobna je da koordinuje jone prelaznih metala i na taj način im povećava rastvorljivost. Tako, u baznoj sredini, rastvor vinske kiseline sa bakar(II)-hidroksidom daje rastvornu kompleksnu so plave boje.

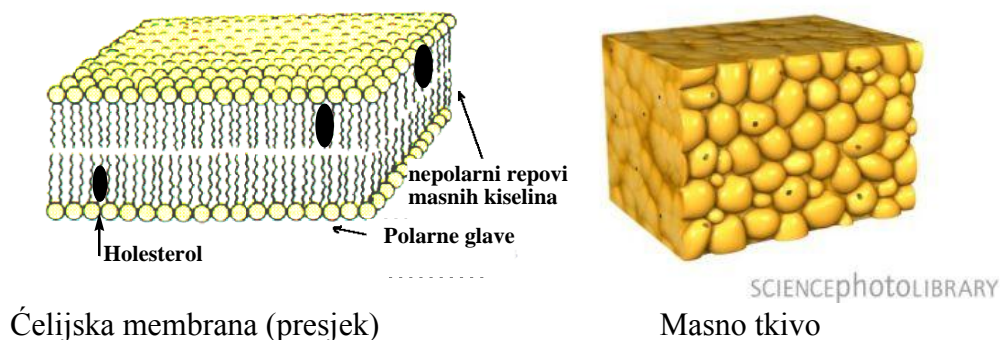
- Reagensi: Rastvor vinske kiseline, rastvor CuSO_4 , rastvor NaOH
Pribor: Epruveta
Postupak: U epruvetu sipati 2 mL rastvora NaOH i u kapima dodati rastvor CuSO_4 . Izdvaja se talog $\text{Cu}(\text{OH})_2$, plave boje. Nakon dodatka rastvora vinske kiseline, talog se rastvara usled nastajanja rastvornog kompleksnog jedinjenja intenzivno plave boje.

¹⁷ Alkalni metali su metali I grupe Periodnog sistema elemenata: Li, Na, K, Rb, Cs i Fr.

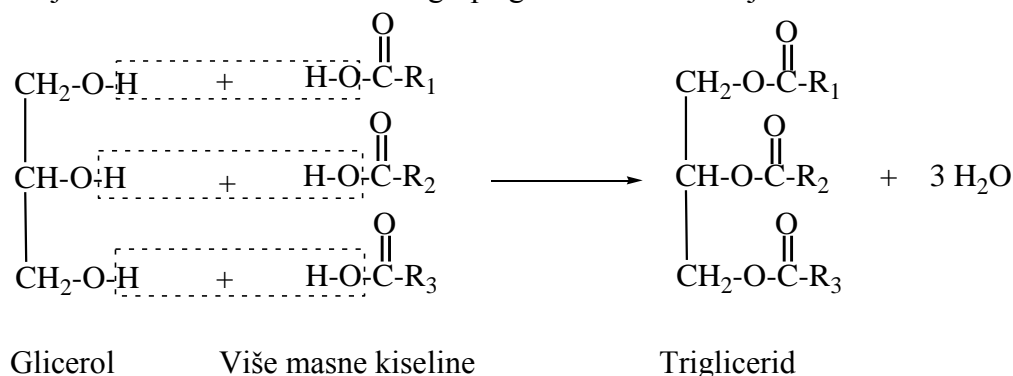
¹⁸ Zemnoalkalni metali su metali II grupe Periodnog sistema elemenata: Be, Mg, Ca, Sr, Ba i Ra.

LIPIDI

Masti i ulja spadaju u klasu **prostih lipida**, jer se hidrolizom razlažu na svoje konstitutivne elemente: **glicerol** i **više masne kiseline**. Hidroliza je reakcija sa vodom i uvijek je katalizovana kiselinama (tada se govori o kiselno-katalizovanoj hidrolizi i nastaju glicerol i više masne kiseline) ili bazama (u tom slučaju je riječ o bazno-katalizovanoj hidrolizi ili **saponifikaciji**, pri čemu nastaju glicerol i soli viših masnih kiselina). Prema tome, masti i ulja su po hemijskoj prirodi **estri**, (obzirom da nastaju u reakciji alkohola i kiselina!) i njihovo hemijsko ime je **trigliceridi** ili **triacil-gliceroli**. Opšta karakteristika masti i ulja je nerastvorljivost u vodi i zastupljenost u biološkom materijalu – masti su uglavnom životinjskog, a ulja biljnog porijekla. Generalno, lipidi imaju veliki biološki značaj kao gradivni elementi ćelijske membrane, masnog tkiva, mozga i kičmene moždine i sl. Omega-kiseline su važne za pravilan rad srčanog mišića, a smatra se i da smanjuju vjerovatnoću za mnoga oboljenja.¹⁹



Trigliceridi nastaju kada se sve tri hidroksilne grupe glicerola esterifikuju višim masnim kiselinama:



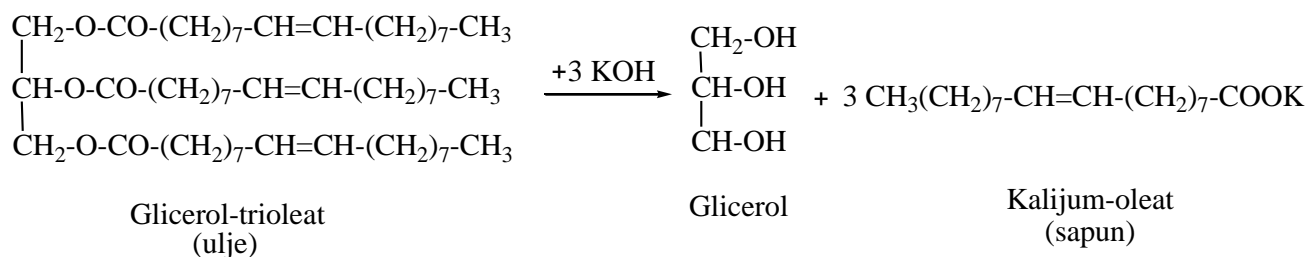
U prikazanoj jednačini su R_1 , R_2 i R_3 ostaci viših masnih kiselina i to najčešće onih sa 12-20 ugljenikovih atoma. Kao što smo vidjeli, masne kiseline mogu biti zasićene (palmitinska, stearinska) i nezasićene (oleinska). Zasićene kiseline su čvrstog agregatnog stanja i one ulaze u sastav masti (koje su, takođe, čvrste koegzistencije), dok su nezasićene tečne i one izgrađuju ulja. Razlika u agregatnom stanju masti i ulja je, prema tome, posledica njihove razlike u strukturi.

Hidroliza jestivog ulja

Pomenuto je da se hidroliza triglicerida može izvršiti kiselinama, bazama, ali se koriste i metode razlaganja pregrijanom vodenom parom i enzimске metode²⁰. Baznom hidrolizom (saponifikacijom) dobijaju se soli viših masnih kiselina koje se nazivaju **sapuni**. Saponifikacija jestivog ulja vrši se zagrijavanjem alkoholnog rastvora kalijum-hidroksida i samog ulja.

¹⁹ Omega-masne kiseline u svom molekulu sadrže veći broj dvostrukih veza, čija se numeracija označava brojem. Tako, omega-3-masne kiseline sadrže dvostruku vezu na trećem C-atomu, brojeći od poslednjeg, omega-6- kiseline imaju dvostruku vezu na šestom ugljeniku, polazeći od kraja molekula i tako dalje.

²⁰ Enzim koji razlaže masti i ulja zove se **lipaza** i kod čovjeka se izlučuje u dvanaestopalačnom crijevu, gdje se i odigrava proces emulgovanja i varenja masti.

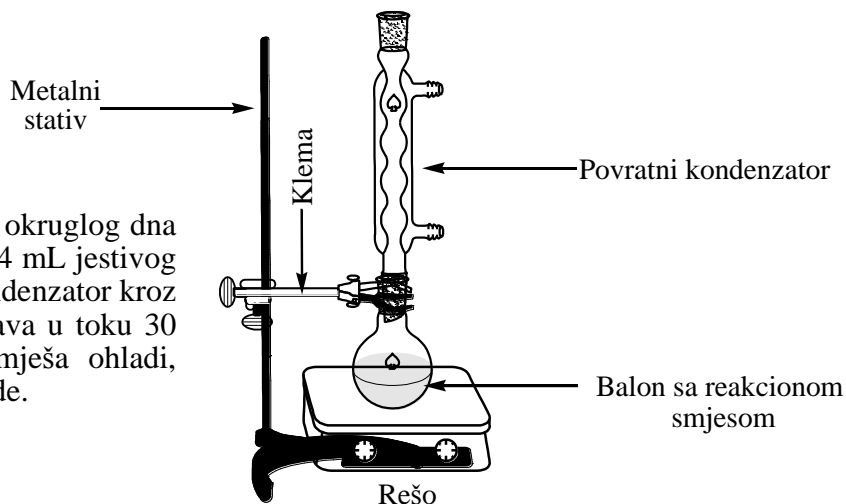


Reagensi: Čvrst kalijum-hidroksid, etanol, jestivo ulje

Pribor: Balon od 100 mL, kondenzator, azbestna mrežica, rešo, menzura od 50 mL, menzura od 10 mL, metalni stativ sa klemom

Postupak:

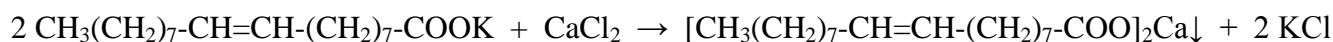
Sastaviti aparaturu kao na slici: u balon okruglog dna odmjeri se 1,5 g KOH, 20 mL etanola i 4 mL jestivog ulja. Na balon se namontira povratni kondenzator kroz koji se pusti voda i aparatura se zagrijava u toku 30 minuta preko rešoa. Nakon što se smješa ohladi, hidrolizat ulja se koristi za naredne ogledе.



Aparatura za saponifikaciju ulja

Prevođenje rastvorljivih sapuna u nerastvorljive

Kalijumovi sapuni su tečni, dok su natrijumovi čvrsti. I jedni i drugi u vodi grade koloidne rastvore tj. dobrim dijelom se u njoj rastvaraju. Za razliku od njih, sapuni zemnoalkalnih metala su u vodi nerastvorljivi. U reakciji rastvora kalcijum-hlorida sa vodenim rastvorom sapuna gradi se talog nerastvornog kalcijumovog sapuna:



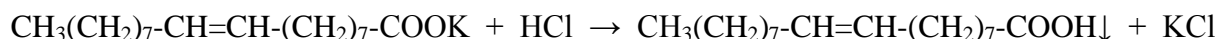
Reagensi: Hidrolizat jestivog ulja, destilovana voda, rastvor kalcijum-hlorida

Pribor: Epruveta

Postupak: U epruvetu sipati 1 mL hidrolizata jestivog ulja iz prethodnog eksperimenta i dodati oko 3 mL destilovane vode. Rastvor dobro promućkati, a zatim dodati 1 mL vodenog rastvora kalcijum-hlorida. Pojavljuje se bijeli talog nerastvornog kalcijum-oleata.

Istiskivanje viših masnih kiselina iz njihovih soli

Istiskivanje viših masnih kiselina iz njihovih soli se odvija dejstvom mineralnih kiselina na sapune.



Slobodne masne kiseline se izdvajaju na površini rastvora u vidu uljastih kapi (ukoliko se radi sa hidrolizatom ulja) ili bijelih grumuljica (kada su u pitanju hidrolizati masti).

Reagensi: Hidrolizat jestivog ulja, destilovana voda, hlorovodonična kiselina (1:1)

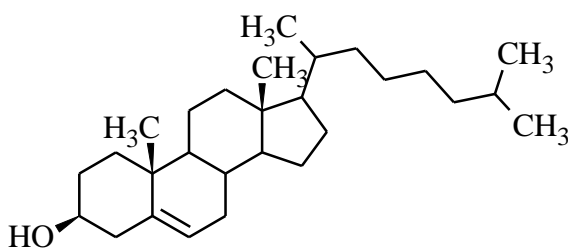
Pribor: Epruveta

Postupak: U epruvetu sipati oko 1 mL hidrolizata jestivog ulja i dodati 3 mL destilovane vode i smješu promućkati. Zatim u rastvor dodati oko 1 mL razblažene HCl. Iz zamućenog rastvora (emulzije) nakon par trenutaka izdvajaju se kapljice oleinske kiseline.

Dokazivanje holesterola

Holesterol spada u klasu nehidrolizabilnih lipida. Po strukturi je sekundarni alkohol sa steranskom strukturom. Polarna OH-grupa mu daje amfibilni karakter, dok kondenzovani prstenovi obezbjeđuju čvrstinu. Nalazi se u membranama svih ćelija, a u serumu (plazmi) je većim dijelom esterifikovan višim masnim kiselinama. Holesterol u koži prilikom sunčanja prelazi u vitamin D₃ (7-dehidroholesterol). Kako je nerastvoran u vodi (pa samim tim i u krvi), kroz krv se transportuje vezan za proteine, pa u skladu sa tim razlikujemo dva tipa holesterola – LDL i HDL²¹. Veća koncentracija holesterola u krvi uzrokuje njegovo taloženje po unutrašnjim zidovima krvnih sudova i izazivanje ozbiljnih oboljenja (ateroskleroze na primjer). Holesterol se sintetisuje samo u životinjskim ćelijama, polazeći iz acetil-koenzima A. U posebnim ćelijama jetre, nadbubrežne žlijezde i jajnika holesterol se prevodi u žučne kiseline, steroidne hormone i vitamine D grupe, što ga čini prekursorom za život važnih organskih jedinjenja. Svakodnevno ljudski organizam stvara od 3 do 5 g holesterola, od čega se u jetri stvara oko 90% te količine.

U prisustvu koncentrovane sulfatne kiseline holesterol se dehidratuje i naknadno oksiduje, što se opaža kao intenzivno zeleno obojenje. Precizan mehanizam ove transformacije ni do danas nije razjašnjen. Dugo vremena se ova reakcija koristila u kliničkoj praksi za kolorimetrijsko određivanje koncentracije holesterola u krvi, jer je intenzitet obojenja nastalog kompleksa direktno proporcionalan koncentraciji holesterola u plazmi.



Holesterol

Reagensi: Holesterol, hloroform, koncentrovana H₂SO₄

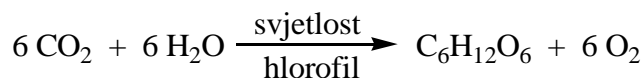
Pribor: Epruveta

Postupak: U suhu epruvetu staviti na vrhu špatule holesterol i dodati mu oko 1 mL hloroforma u cilju rastvaranja. U hloroformski rastvor holesterola pažljivo niz zidove epruvete uliti koncentrovanu sulfatnu kiselinu. Na dodirnom sloju organske i kiselinske faze pojavljuje se žutocrveni prsten. Kada se sadržaj epruvete promućka, hloroformski sloj se oboji crveno, a sulfatna kiselina počne da fluorescerira zeleno (fenomen fluorescencije nekada zna da izostane).

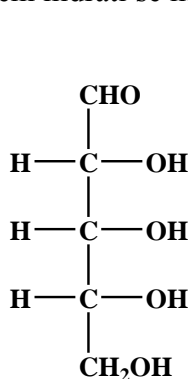
²¹ **LDL** (engl. Low Density Lipoproteins) - lipoproteini niske gustine, transportuju holesterol i triacilglicerole iz jetre u tkiva i u kliničkom žargonu se označavaju kao „loš“ holesterol. **HDL** (engl. High Density Lipoproteins) – lipoproteini velike gustine transportuju holesterol iz tkiva u jetru, a obzirom da sadrže visok procenat proteina, čine tzv. „dobri“ holesterol u krvi.

UGLJENI HIDRATI

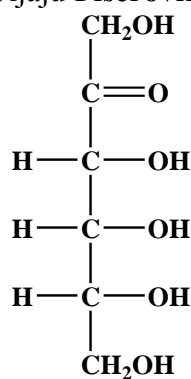
Ugljeni hidrati (šećeri ili saharidi) predstavljaju najrasprostranjenija prirodna organska jedinjenja. Po hemijskoj strukturi predstavljaju polihidroksilne aldehide ili ketone, kao i njihove polimere. Dijelevaju se na **monosaharide** (šećeri koji se dalje ne mogu razlagati) i **polisaharide** (jedinjenja koja u sebi sadrže više monosaharidnih jedinica). Sintetišu se u zelenim biljkama u procesu **fotosinteze**. Tako u biljkama iz prostih i energijom siromašnih jedinjenja, u prisustvu sunčeve svjetlosti, nastaju energijom bogata jedinjenja – šećeri:



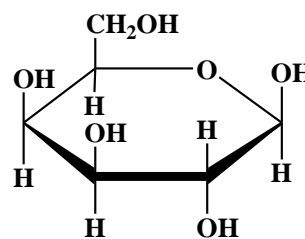
Empirijska formula najvećeg broja jednostavnih ugljenih hidrata je $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$, pa se oni smatraju hidratima ugljenika. Mnogi su poznati iz svakodnevnog života: **glukoza** ili groždani šećer je monosaharid, **fruktoza** se nalazi u voću, **skrob** je polisaharid kog ima u krompiru, banani, a **saharoza** ili obični bijeli šećer je disaharid. Oni su izvori energije za sva živa bića. Šećeri sa aldehidnom funkcionalnom grupom zovu se **aldoze**, a sa keto-grupom **ketoze**. Prema broju ugljenikovih atoma dijelevaju se na: **trioze** (3 C atoma), **tetroze** (4), **pentoze**, **heksoze**, **heptoze**. Ugljeni hidrati se najčešće predstavljaju **Fišerovim** ili **Hejvortovim projekcionim formulama**:



Aldopentoza
(Fišerove projekcione formule)



Ketoheksoza



Piranozni oblik šećera
(Hejvortova projekciona formula)

Rastvorljivost ugljenih hidrata

Prostiji šećeri su kristalne čvrste supstance sa odličnom rastvorljivošću u vodi, dok su polisaharidi čvrste praškaste supstance i u vodi se slabije rastvaraju. Kristalnost i rastvorljivost u vodi posledica su postojanja većeg broja hidroksilnih grupa, koje su polarne i sposobne da grade vodonične veze. Šećeri se znatno slabije rastvaraju u organskim rastvaračima - etanolu, etru ili acetonu.

Reagensi: Glukoza, saharoza, skrob, destilovana voda

Pribor: Epruvete, špatula

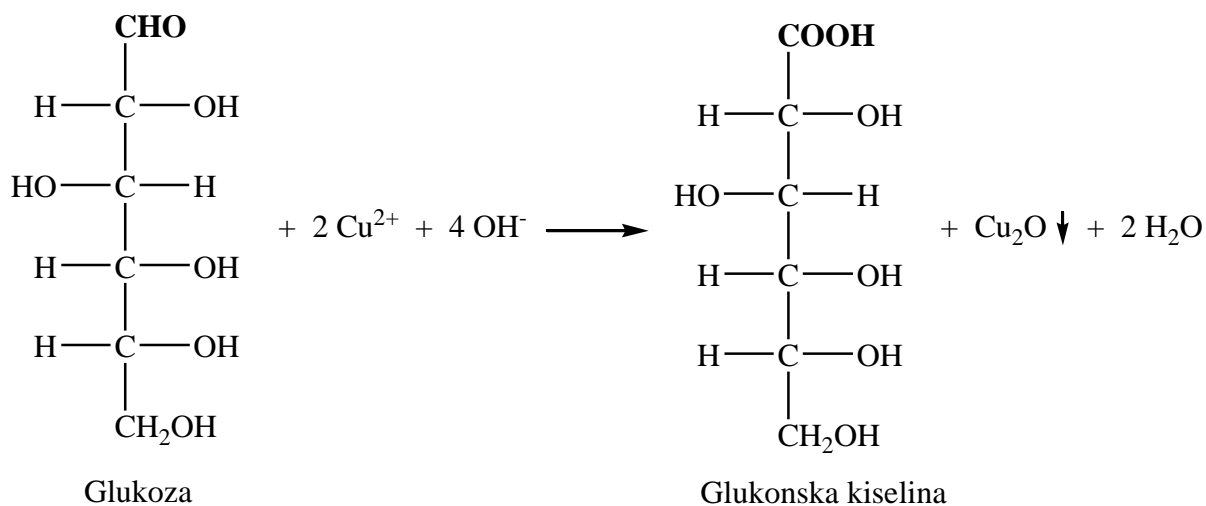
Postupak: U četiri epruvete sipati na vrhu špatule ugljene hidrate prema navedenom redosledu. Zatim u svaku dodati po 3 mL vode, protresti epruvete i posmatrati da li se i koliko brzo određeni šećer rastvara u vodi.

Dokazivanje aldehidne grupe šećera

Monosaharidi imaju sposobnost redukcije jona prelaznih metala (Cu^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+}) u baznoj sredini do njihovih niževalentnih oblika, dok se sami oksiduju do odgovarajućih **aldonskih kiselina**. Ove reakcije se izvode u prisustvu **helirajućih agenasa**, koji sprečavaju taloženje hidroksida prelaznih metala. Obično se koriste tartarati, a bazna sredina se postiže dodavanjem alkalnih hidroksida ili karbonata, kao i amonijaka.

Felingova reakcija na glukozu

Kao što je to opisano kod karbonilnih jedinjenja, Felingov reagens se priprema miješanjem istih zapremina Feling I (vodeni rastvor CuSO_4) i Feling II (rastvor NaOH i K-Na-tartarata u vodi). Zagrijavanjem aldoze sa navedenim reagensom dolazi do taloženja bakar(I)-oksida, crvene boje:



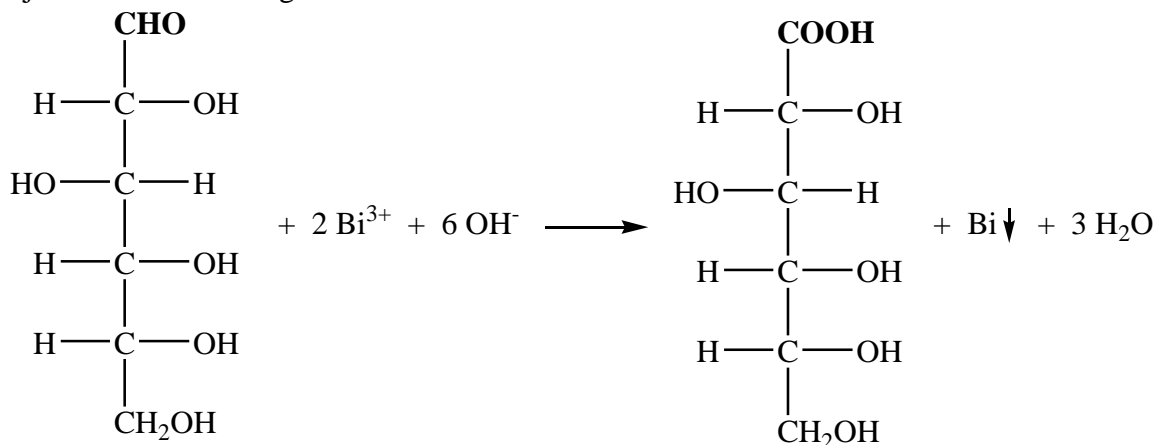
Reagensi: Vodeni rastvor glukoze, Feling I, Feling II

Pribor: Epruveta, vodeno kupatilo

Postupak: U epruvetu sipati oko 2 mL Feling I i u kapima dodavati rastvor Feling II uz neprestano mućkanje sadržaja epruvete sve do nastanka plavo-obojenog rastvora. U pripremljeni Felingov rastvor dodati oko 2 mL rastvora glukoze i epruvetu zagrijati u vodenom kupatilu. Nastaje crveni talog Cu_2O .

Nilanderova reakcija na glukoze

Nilanderov reagens je vodeni rastvor baznog bizmut-nitrata, $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, natrijum-hidroksida i kalijum-natrijum-tartarata. U ovoj reakciji dolazi do redukcije trovalentnog Bi^{3+} -jona do elementarnog bizmuta, koji se izdvaja kao sivo-crni talog.



Reagensi: Vodeni rastvor glukoze, Nilanderov reagens

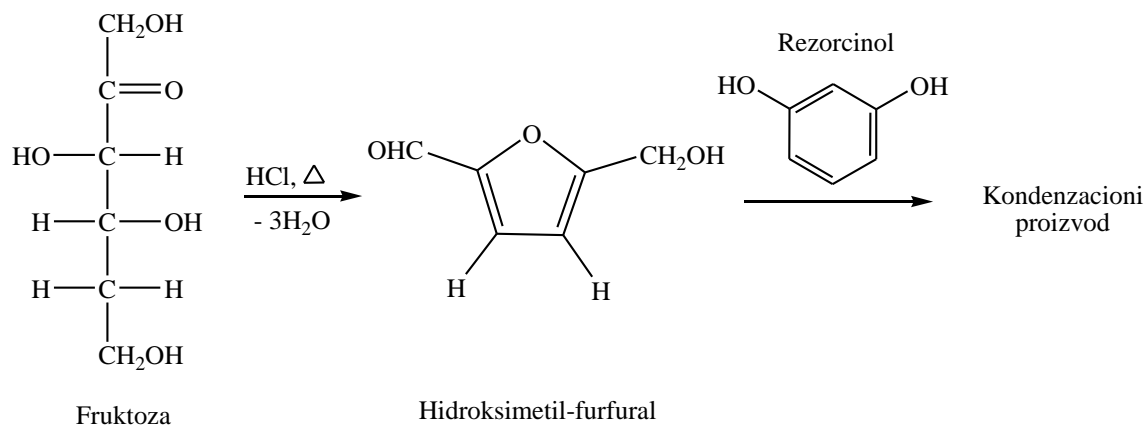
Pribor: Epruveta, vodeno kupatilo

Postupak: Usuti u epruvetu oko 1 mL rastvora glukoze i istu zapreminu Nilanderovog reagensa. Zagrijati sadržaj epruvete u vodenom kupatilu. Rastvor se najprije oboji žuto, a daljim zagrijavanjem se izdvaja crn talog elementarnog bizmuta.

Selivanovljeva reakcija na fruktozu²²

Selivanovljeva reakcija je karakteristična samo za ketoze, pa je pogodna za razlikovanje ketoza i aldoza. Zasniva se ba **dehidrataciji** molekula ketoze, pri čemu nastaje **furfural**, koji reaguje sa rezorcinolom iz reagensa i gradi kondenzacioni proizvod crvene boje. Aldoze veoma sporo reaguju sa ovim reagensom i daju kondenzacione proizvode blijedo-crvene boje ukoliko se duže zagrijavaju.

²² Fruktoza je najsladi prirodni šećer. Zbog njenog prisustva u medu, on je slađi od običnog bijelog šećera.



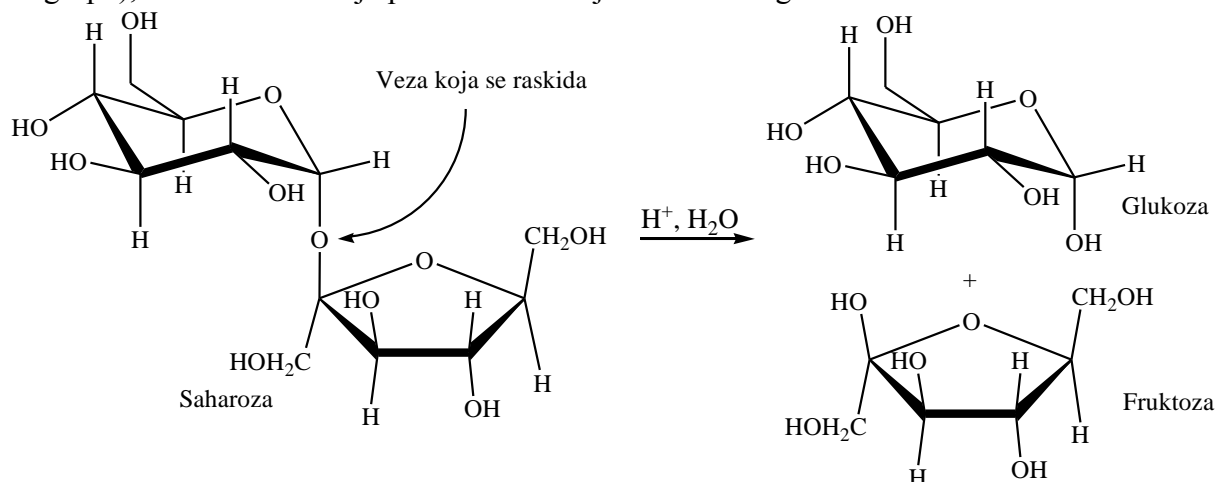
Reagensi: Vodeni rastvori fruktoze i glukoze, Selivanovljev reagens

Pribor: Epruvete, vodeno kupatilo

Postupak: U jednu epruvetu sipati 1 mL rastvora fruktoze, a u drugu istu zapreminu rastvora glukoze. U obje epruvete zatim dodati po 3 mL Selivanovljevog reagensa i zagrijavati ih na vodenom kupatilu. Fruktoza već nakon 5 minuta daje izrazito crvenu boju kondenzacionog proizvoda, dok glukoza daje blijedo-crvenu boju tek nakon dužeg perioda zagrijavanja.

Inverzija saharoze

Saharoza je disaharid koji se sastoji iz glukoze i fruktoze. Prilikom njene hidrolize u kiseloj sredini dobija se smješa ova dva monosaharida, koja se naziva **invertni šećer**. Invertni šećer čini 70-80 % sastava meda. Dok sama saharoza ne reaguje sa Felingovim reagensom (čime se pokazuje da ne sadrži slobodnu aldehidnu grupu), invertni šećer daje pozitivnu reakciju sa ovim reagensom.



Reagensi: Čvrsta saharoza, destilovana voda, razblažena HCl (3M), čvrst Na_2CO_3 , Feling I, Feling II

Pribor: Epruvete, vodeno kupatilo, kašičica

Postupak: Oko 0,5 g čvrste saharoze rastvoriti u 4 mL destilovane vode. Sadržaj podijeliti u dvije epruvete. U jednu dodati 2 kapi rastvora HCl, pa zatim obje epruvete zagrijavati na vodenom kupatilu u toku 5 minuta. U međuvremenu pripremiti 4 mL Felingovog reagensa na način kako je to već ranije opisano. Kada je završeno zagrijavanje epruveta, u onu u koju je dodata HCl najprije dodati natrijum-karbonat sve dok izdvajanje mjehurića gasa ne prestane. Zatim u obje epruvete dodati po 2 mL pripremljenog Felingovog reagensa. U epruveti u kojoj je bila dodata HCl odmah se javlja crveni talog od Cu_2O , a u drugoj ne dolazi ni do kakve promjene.

Dokazivanje skroba

Reagensi: Čvrst škrob, destilovana voda, Lugolov rastvor

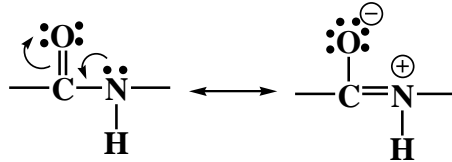
Pribor: Epruveta, kašičica

Postupak: U epruvetu sipati na vrh kašičice skroba i dodati oko 5 mL destilovane vode i intenzivno miješati štapićem. Zatim u taj rastvor dodati 1-2 kapi Lugolovog rastvora. Pojavljuje se intenzivno plava boja.

PROTEINI

Proteini su najrasprostranjeniji organski molekuli u životinjskim tkivima. Više od 50% jedinjenja koja sačinjavaju ćeliju su proteini. Oni su osnovna jedinjenja koja omogućavaju obnavljanje i održavanje života. U organizmu čovjeka je identifikovano više od milion različitih proteina. Grade mišiće, vezivno tkivo, kožu...

Po hemijskom sastavu proteini su biopolimeri α -aminokiselina i osobine samog proteina uslovljene su osobinama aminokiselina od kojih je izgrađen. Aminokiseline u proteinu su međusobno povezane amidnim vezama koje se zovu **peptidne veze**.



Rezonanciona stabilizacija peptidne veze

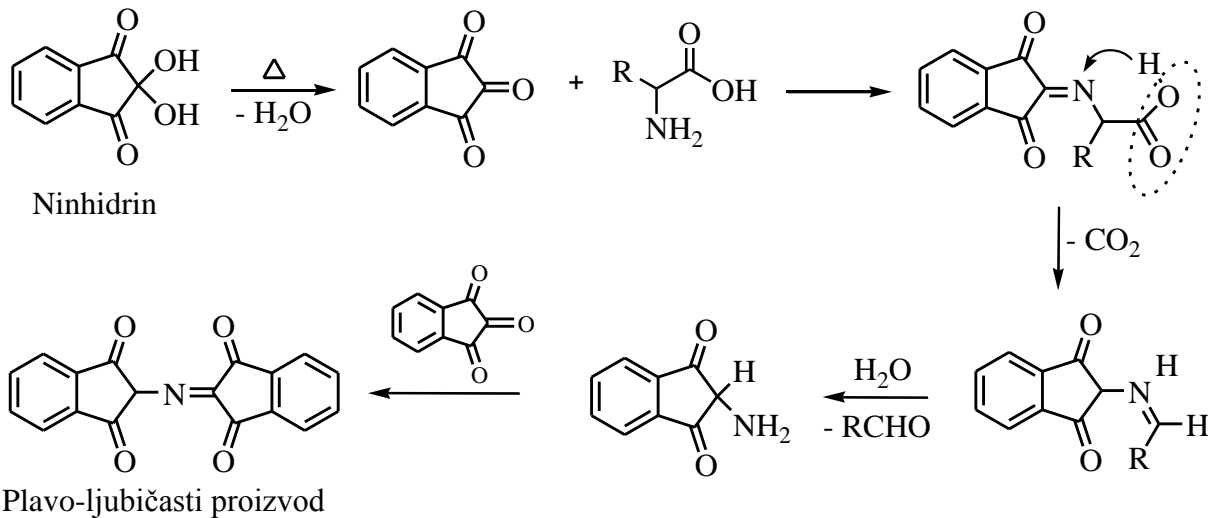
Zbog rezonancije, peptidna veza u sebi ima značajan udio dvostruke veze. Kao posledica toga, slobodna rotacija oko C-N veze je spriječena. Takva struktura omogućava uvijanje peptidnog lanca, što ima presudan značaj na trodimenzionalni oblik proteina. Svoju biološku aktivnost proteini upravo duguju obliku koji zauzimaju u prostoru. **Potpunom hidrolizom proteina kao krajnji proizvodi se dobijaju aminokiseline.**

Bojene reakcije proteina

Ninhidrińska reakcija

Ovom reakcijom aminokiseline daju ljubičasto obojenje, pa se na taj način i analiziraju. Proteini ne reaguju sa ninhidrinom, ukoliko prethodno nijesu djelimično ili potpuno hidrolizovani.

Zagrijavanjem vodenog rastvora proteina dolazi do hidrolize. U reakciji aminokiselina sa ninhidrinom, nastaju ugljen-dioksid, aldehid sa jednim C-atomom manje od polazne aminokiseline i kondenzacioni proizvod plavo-ljubičaste boje:



Reagensi: Vodeni rastvor bjelanceta²³, rastvor ninhidrina u etanolu (0,2%)

Pribor: Epruveta, plamenik

Postupak: U epruvetu sipati oko 2 mL rastvora bjelanceta jajeta i istu toliku zapreminu rastvora ninhidrina. Zagrijavati epruvetu par minuta na plameniku do ključanja smješe i do pojave plavog obojenja. Hlađenjem rastvora boja postaje intenzivnija.

²³ Uzeti jedno kokošije jaje, razbiti ga i pažljivo odvojiti bjelance od žumanceta. Žumance odbaciti, a bjelance prenijeti u čašu od 1 litra. Dodati 300 mL destilovane vode i polako miješati sadržaj čaše pomoću staklenog štapića. Dobijeni rastvor procijediti, presuti u plastičnu flašu i sačuvati za naredne oglede.

Biuretska reakcija

Biuretskom reakcijom dokazuje se prisustvo peptidne veze. Najmanje dvije peptidne veze mogu biti dokazane ovom vrlo osjetljivom reakcijom. Proteini u alkalnom rastvoru u prisustvu bakar(II)-jona grade kompleksna jedinjenja plavo-ljubičaste boje, čiji intenzitet zavisi od ukupnog broja peptidnih veza u molekulu.

Reagensi: Vodeni rastvor bjelanceta, rastvor NaOH, rastvor CuSO₄

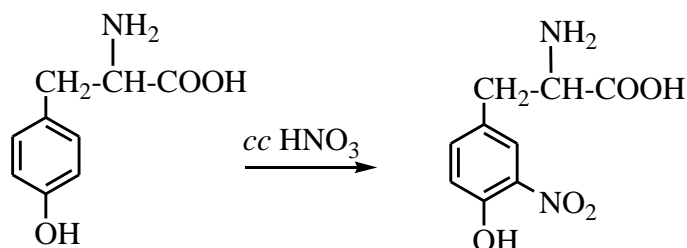
Pribor: Epruveta

Postupak: U epruvetu sipati oko 2 mL rastvora bjelanceta, dodati 2 mL rastvora natrijum-hidroksida i ukapati nekoliko kapi rastvora bakar(II)-sulfata. Pojavljuje se ljubičasta boja, što je pouzdan dokaz prisustva peptidne veze u molekulu proteina.

Ksantoproteinska reakcija

Ksantoproteinskom reakcijom se dokazuje prisustvo aromatičnih aminokiselina (fenilalanina, tirozina i triptofana) u molekulu proteina. Zagrijavanjem rastvora proteina sa koncentrovanom azotnom kiselinom stvara se žuti talog. Kada se talogu doda rastvor natrijum-hidroksida, žuta boja prelazi u narandžastu.

Opisana reakcija se odnosi na nitrovanje benzenovog jezgra aromatičnih aminokiselina, a boja potiče od nastalih nitro-jedinjenja koja su žuto obojena. Na primjer, nitrovanjem tirozina nastaje sledeći proizvod:



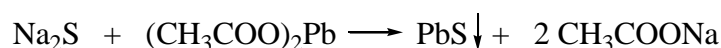
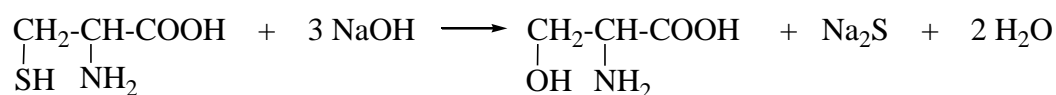
Reagensi: Vodeni rastvor bjelanceta, koncentrovana HNO₃, rastvor NaOH

Pribor: Epruveta, plamenik

Postupak: U epruvetu sipati oko 2 mL rastvora bjelanceta, dodati nekoliko kapi koncentrovane azotne kiseline i zagrijati smjesu. Izdvaja se talog žute boje. Nakon hlađenja u epruvetu usuti oko 1 mL rastvora natrijum-hidroksida. Žuta boja prelazi u narandžastu.

Cisteinska reakcija

Cisteinska (ili olovo-sulfidna) reakcija koristi se za dokazivanje aminokiselina koji sadrže sumpor (cistein i metionin). Dejstvom koncentrovanog rastvora natrijum-hidroksida, protein se razara i aminokiselinski ostaci sa sumporom se prevode u natrijum-sulfid. Ovo jedinjenje reaguje sa olovo-acetatom i gradi se crni talog olovo-sulfida:



Reagensi: Vodeni rastvor bjelanceta, koncentrovan rastvor NaOH, rastvor (CH₃COO)₂Pb

Pribor: Epruveta, plamenik

Postupak: U epruvetu sipati oko 2 mL rastvora bjelanceta i dodati oko 1 mL koncentrovanog rastvora NaOH pa epruvetu pažljivo zagrijavati na plameniku. Nakon ključanja i hlađenja rastvora, u epruvetu sipati oko 1 mL vodenog rastvora olovo-acetata. Pojava mrkog замуćenja je pozitivan znak da je u ispitivanom proteinu bio prisutan sumpor.

Taložne reakcije proteina

Proteini se mogu istaložiti iz rastvora na više načina. Solima lakih metala (NaCl, MgCl₂ ili (NH₄)₂SO₄) ili nekim organskim rastvaračima na niskim temperaturama (acetone, etanol) postiže se **reverzibilno (povratno) taloženje** proteina. To znači da se nakon uklanjanja dodatog sredstva za taloženje protein vraća u prvobitno stanje bez bitnijih promjena ili oštećenja. **Ireverzibilno (nepovratno) taloženje** proteina postiže se dodatkom soli teških metala (HgCl₂, Pb(NO₃)₂, Cu-, Cd-soli i slično), koncentrovanih rastvora kiselina i baza (izazivaju dehidraciju proteinskih čestica), povišenom temperaturom. Nakon dejstva ovakvih agenasa, protein je trajno uništen. Na ovaj način postiže se **denaturacija proteina**, čime se gubi njegova biološka i hemijska aktivnost. Upravo ova pojava objašnjava visoku toksičnost soli teških metala, kiselina i baza na živa bića. Na taloženje i denaturaciju utiču koncentracija vodonikovih jona u rastvoru (pH-vrijednost), prisustvo soli i temperatura.

Reverzibilno taloženje proteina

Reagensi: Vodeni rastvor bjelanceta, čvrst NaCl, destilovana voda
Pribor: Epruveta, kašičica
Postupak: U epruvetu sipati oko 2 mL rastvora bjelanceta i dodati čvrst natrijum-hlorid do potpunog zasićenja rastvora (koje se detektuje kada se NaCl više ne rastvara već pada na dno epruvete). Dolazi do taloženja proteina. U epruvetu zatim dodati destilovanu vodu sve dok se ponovo ne nagradi rastvor proteina.

Ireverzibilno taloženje proteina solima teških metala

Reagensi: Vodeni rastvor bjelanceta, rastvor (CH₃COO)₂Pb, rastvor HgCl₂
Pribor: Epruvete
Postupak: U dvije epruvete sipati po 2 mL rastvora bjelanceta. U prvu dodati nekoliko kapi rastvora olovo(II)-acetata, a u drugu isto toliko rastvora živa(II)-hlorida. Dolazi do izdvajanja taloga denaturisanog proteina.

Ireverzibilno taloženje proteina neorganskim kiselinama

Reagensi: Vodeni rastvor bjelanceta, koncentrovana HCl
Pribor: Epruvete
Postupak: U epruvetu pažljivo sipati 1 mL koncentrovane hlorovodonične kiseline i niz zidove dodati oko 1 mL rastvora proteina. Na granici dvije tečnosti se obrazuje talog proteina u vidu bijelog prstena.

Ireverzibilno taloženje proteina organskim kiselinama

Reagensi: Vodeni rastvor bjelanceta, 20% rastvor trihlor-sirćetne kiseline
Pribor: Epruveta
Postupak: U epruvetu sipati 2 mL rastvora bjelanceta i zatim, pažljivo, oko 1 mL rastvora CCl₃COOH. Protein se taloži u obliku bijelog taloga.

Ireverzibilno taloženje proteina zagrijavanjem

Na povišenoj temperaturi protein gubi svoje prirodne osobine, rastvorljivost i denaturiše se. Većina proteina se taloži na 50-55 °C.

Reagensi: Vodeni rastvor bjelanceta, razblažena CH₃COOH
Pribor: Epruveta, plamenik
Postupak: U epruvetu sipati oko 3 mL rastvora proteina i dodati 1-2 kapi razblažene sirćetne kiseline (dodatak kiseline znatno ubrzava proces taloženja). Rastvor u epruveti zagrijavati, pri čemu se primjećuje izdvajanje proteina u vidu taloga.

