PRAKTIKUM IZ HEMIJE ZA STUDENTE MEDICINE

-Medicinska biohemija i hemija -

MSc Milica Kosović

Dr Miljan Bigović

Milovan Roganović

Sadržaj:

Vježba br. 1…… 4

Vježba br. 2…… 9

Vježba br. 3 …… 14

Vježba br. 4…….... 17

Vježba br. 5 …….... 26

Vježba br. 6 …… 45

Vježba br. 7 ……. 51

Vježba br. 1

PRAVLJENJE RASTVORA ODREĐENE KONCENTRACIJE

Uvod

Rastvor je homogeni sistem sastavljen od najmanje dvije supstance: jedne koja je po pravilu u velikom višku i naziva se *rastvaračem* i druge koju zovemo *rastvorenom supstancom*. Rastvorene supstance prije rastvaranja mogu biti u čvrstom, tečnom ili gasovitom stanju pa je uobičajena podjela rastvora prema agregatnom stanju rastvorene supstance na rastvore čvrstih, tečnih i gasovitih supstanci. Kao rastvarač najčešće se koristi voda. To se obično posebno ne naglašava (rastvor soli, a ne vodeni rastvor soli), ali je zato uobičajeno da se upotreba ostalih rastvarača naglasi (rastvor joda u alkoholu ili alkoholni rastvor joda). Voda se ponaša kao dobar rastvarač zahvaljujući nizu povoljnih osobina karakterističnih za njene molekule. Te osobine se odnose na veliku polarnost molekula vode, na njihove elektron-donorske sposobnosti i na sposobnost obrazovanja vodonične veze sa rastvorenom supstancom. U vodi se posebno dobro rastvaraju polarne supstance - „slično se u sličnom rastvara„.

Da li će doći do rastvaranja čvrste supstance u datom rastvaraču zavisi od prirode rastvarača i rastvorene supstance i temperature sistema. Kada se radi o rastvaranju jonske supstance u vodi, na posmatranoj temperaturi postoji karakteristično ravnotežno stanje koje se uspostavlja između čvrste supstance, u obliku taloga i hidratisanih jona iste supstance, koji se nalaze u rastvoru. Takav rastvor zove se *zasićeni rastvor*. Kažemo da je rastvor zasićen kada je pri određenoj temperaturi primio maksimalnu količinu rastvorene supstance. Rastvori koji sadrže manje rastvorene supstance nego zasićen rastvor su *nezasićeni*, dok rastvor koji sadrži više rastvorene supstance nego zasićeni su *presićeni*.

Primjer: Rastvorljivost NaCl na 25˚C iznosi 35,7. To znači da se u 100 g vode kao rastvarača rastvara 35,7 g NaCl. Ako rastvor sadrži u 100 g vode manje od 35,7 g NaCl radi se o nezasićenom rastvoru; ako sadrži više od 35,7 g NaCl govorimo o presićenom rastvoru; ukoliko pak sadrži tačnp 35,7 g NaCl onda je to zasićen rastvor.

U toku procesa rastvaranja neke supstance može doći do apsorpcije toplote (*endotermno rastvaranje*, $\Delta sH^{\circ}>0$) ili oslobađanja toplote (*egzotermno rastvaranje*, $\Delta sH^{\circ}<0$). Kod endotermnog rastvaranje povišenje temperature dovodi do povećanja rastvorljivosti neke supstance, dok kod egzotermnog rastvaranja isti efekat izaziva sniženje temperature.

Od rastvora tečnih supstanci u vodi se u praksi najčešće koriste rastvori kiselina i baza. Formule najvažnijih kiselina i baza su date u tabeli 1. Prilikom rastvaranja kiselina u vodi dolazi do njihove jonizacije i hidratacije nastalih jona, tako da je i rastvaranje kiselina praćeno

određenim efektom. Pri razblaživanju kiselina, uvijek se *kiselina sipa u vodu*, nikada voda u kiselinu (VUK=voda u kiselinu).

kiseline		*baze*	
formula	*naziv*	*formula*	*naziv*
H_2SO_4	sulfatna kiselina	NaOH	natrijum-hidroksid
H_2SO_3	sulfitna kiselina	KOH	kalijum-hidroksid
HNO_3	sitratna kiselina	$Ca(OH)_2$	kalcijum-hidroksid
HNO_2	sitritna kiselina	$Mg(OH)_2$	magnezijum-hidroksid
H_3PO_4	fosfatna kiselina	$Fe(OH)_3$	gvožđe (III)-hidroksid
H_2PHO_3	fosfitna kiselina	$Fe(OH)_2$	gvožđe (II)-hidroksid
H_2CO_3	karbonatna kiselina	$Al(OH)_3$	aluminijum-hidroksid
HCl	hloridna kiselina	$Ba(OH)_2$	barijum-hidroksid

Tabela 1: Formule važnijih kiselina i baza

Koncentracija rastvora je količina rastvorene supstance u određenoj zapremini ili masi rastvora ili rastvarača. Postoji više načina za izražavanje koncentracije rastvora. Najčešće se upotrebaljavaju procentna, molarna, molalna koncentracija i osmolarnost. Prije objašnjavanja pojedinih formi koncentracija, ponovimo najprije osnovnu formulu iz opšte hemije:

$n = \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{M}}$, gdje je n-količina supstance (mol); m-masa supstance (g), a M-molarna masa (g/mol), odakle se izvodi: $\mathrm{m} = \mathrm{n} \cdot \mathrm{M}$, kao i $\mathrm{M} = \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{n}}$.

Objasnimo sada načine izražavanja koncentracija rastvora.

1. *Procentna koncentracija, maseni udio* – predstavlja odnos mase rastvorene supstance i ukupne mase rastvora, tj. $\boldsymbol{\omega} = \frac{\mathbf{m(rastvorene\ supstance)}}{\mathbf{m(rastvora)}} \cdot \mathbf{100}\%$. Na primjer, 25%-tni rastvor NaCl podrazumijeva da se u 100g rastvora nalazi 25g rastvorene supstance (tj. NaCl-a).
2. *Molarnost, količinska koncentracija* – predstavlja broj molova rastvorene supstance u dm^3 ili L rastvora, tj. $\mathbf{c} = \frac{\mathbf{n}}{\mathbf{V}}$. Jedinica za molarnost jeste mol/dm^3. Na primjer, rastvor H_2SO_4 količinske koncentracije 0,3 mol/dm^3, podrazumijeva da se u $1dm^3$ rastvora nalazi 0,3 mol ove kiseline.
3. *Molalnost* – predstavlja količinu rastvorene supstance u jedinici mase rastvarača; zapisano formulom: $\mathbf{b} = \frac{\mathbf{n}}{\mathbf{m(rastvarača)}}$. Jedinica za molalnost jeste mol/kg. Na primjer, rastvor KCl čija je molalnost 2 mol/kg podrazumijeva da se u 1kg rastvarača (obično voda), nalazi 2 mol ove soli.
4. *Osmolarnost* – predstavlja broj molova osmotski aktivnih čestica (osmola) u jedinici zapremine, odnosno koncentraciju osmotski aktivnih čestica i izražava se u osmol/L. Na primjer, ukoliko imamo rastvor NaCl-a količinske koncentracije 0,5 mol/dm^3, njegova molalnost jeste 1 osmol/L jer molekul NaCl-a disosuje do Na^+ i Cl^-, pa se jedna čestica (NaCl) razlaže na dvije osmotski aktivne čestice (Na^+ i Cl^-). Za razliku od nje, rastvor

glukoze ($C_6H_{12}O_6$), količinske koncentracije 0,5 mol/dm^3, ima osmolarnost od 0,5 osmol/L, jer molekul glukoze ne disosuje u vodenom rastvoru.

Medicinski značaj

U svakodnevnom životu, ali i u medicini se koriste različiti rastvori. Ovdje ćemo spomenuti samo neke od njih. *Fiziološki rastvor* je 0,9%-tni rastvor natrijum-hlorida (NaCl) u redestilovanoj sterilisanoj vodi. Primarna upotreba mu je rehidratacija pacijenta, mada je našao primjenu i u inhalaciji, u intranazalnim sprejevima, u ispiranju kontaktnih sočiva i sl. Nazvan je fiziološkim jer je izotoničan (ima isti osmotski pritisak) sa ljudskom plazmom, te stoga nije opasan za intravensku aplikaciju.

Različite rastvore koristimo za parenteralnu ishranu – ishranu putem direktne infuzije hranljivih materija u krv. To su različiti materijali aminokiselina, ugljenih hidrata (obično glukoze ili fruktoze). Rastvori elektrolita (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, HCO_3^- i sl.) su našli primjenu u medicini u cilju prevencije nastanka elektrolitnog disbalansa. Posebno se ističe *Ringerov rastvor* koji je kombinovani infuzijski rastvor sačinjen od NaCl, KCl, $CaCl_2$ i $NaHCO_3$, čiji je razmjer fiziološki usklađen sa potrebama organizma. Rastvor borne kiseline (*Acidum boricum solutionis*) se koristi u obliku kapi za oči u terapiji konjuktivitisa, a vodonik-peroksida kao antiseptik u obradi rane i kao rastvor za ispiranje sluznica (npr. sluznice usta u terapiji faringitisa).

Eksperimentalni dio

***Ogled br. 1:* Uticaj prirode rastvarača i rastvorene supstance na rastvorljivost**

A) U dvije epruvete sipati po malo natrijum-hlorida (NaCl). U prvu epruvetu dodati nekolika cm^3 vode, a u drugu isto toliko benzena. Epruvete malo promućkati i uočiti razlike u rastvorljivosti NaCl u ova dva rastvarača.
B) U dvije epruvete sipati po malo hloroforma. U prvu epruvetu dodati nekolika cm^3 vode, a u drugu isto toliko benzena. Epruvete malo promućkati i uočiti razliku u rastvorljivosti hloroforma u ova dva rastvarača.

***Ogled br. 2:* Pripremanje rastvora određene molarne koncentracije**

Pripremiti 250 mL rastvora glukoze količinske koncentracije 0,05 mol/dm^3.

Za pripremanje ovog rastvora potrebno je prvo izračunati masu glukoze koju treba rastvoriti u normalnom sudu date zapremine. Odmjerena supstanca se rastvori u malo vode i prenese u normalni sud (niz štapić, kroz lijevak). Čaša se ispira više puta destilovanom vodom, pažljivo prenosi u normalni sud i normalni sud potom pažljivo

dopuni destilovanom vodom do markirane crte. Normalni sud se zatvori i promućka da bi rastvor bio homogen.

Ogled br. 3: **Pripremanje rastvora razblaživanjem postojećeg rastvora poznate koncentracije**

Napraviti 100 cm3 rastvora glukoze koncentracije 0,025 mol/dm3 od rastvora napravljenog u prethodnom ogledu.

Zadaci za vježbanje

1. Naći maseni udio glukoze u rastvoru , koji sadrži 280 g vode i 40 g glukoze.
2. Izračunati maseni udio rastvora ako se 4 g kalijum-hlorida nalazi u 50 g rastvora.
3. Za otkrivanje sklonosti ka razvoju dijabetes melitusa u kliničkoj praksi se koristi OGTT (oralni glukozo-tolerans test), pri čemu se pacijentu daje da popije 75 g čiste glukoze rastvorene u 300 g vode, a potom se na svaki sat prati koncentracija glukoze u krvi ispitanika. Koliki je maseni udio rastvora koji pacijent uzima prilikom ovog testiranja?
4. 3%-tni rastvor vodonik-peroksida se koristi kao antiseptik u obradi i ispiranju rana, a 0,3%-tni rastvor iste supstance za ispiranje sluznica (npr. sluznice usta kod faringitisa). Sa koliko grama vode je potrebno razblažiti 100 g 3%-tnog rastvora kako bismo dobili rastvor za tretiranje faringitisa?
5. Koliko je grama vode potrebno ispariti iz 500 g 6% - nog rstvora natrijum – hlorida da bi se dobio 40% - ni rastvor?
6. Rastvor borne kiseline (H3BO3) se koristi u obliku kapi za oči u terapiji konjuktivitisa. Koliko se molova borne kiseline nalazi u 250 g ovog rastvora ako je poznato da je ovaj rastvor 3%-tni?
7. Izračunati koliko je grama kalijum – hidroksida potrebno rastvoriti u vodi za pripremanje 250 cm^3 rastvora kolinčiske koncentracije 0,2 mol/dm^3?
8. Koliko je kubnih centimetara 96% sulfatne kiseline , gustine 1,84 g/cm^3 , potrebno za pripremanje 1 dm^3 rastvora količinske koncentracije 0,1 mol/dm^3?
9. Koliki je maseni udio sulfatne kiseline u rastvoru koji sadrži 0,5 mola te kiseline u 43 cm^3 rastvora gustine 1,18 g/cm^3?
10. Koliko grama vode treba dodati u 400 g 40%-tnog rastvora neke supstance kako bi se dobio 20%-tni rastvor?
11. Izračunati maseni udio rastvora koji se dobija miješanjem 200 g 20%-tnog i 100 g 25%-tnog rastvora aluminijum-nitrata.
12. Izračunati zapreminu rastvora 36%-tne hloridne kiseline gustine 1,18 g/cm3 koja je potrebna za pripremanje 400g 10%-tnog rastvora te kiseline.
13. Izračunati količinsku koncentraciju rastvora ako se 5g natrijum-hidroksida nalazi u 200 cm^3 rastvora.

14. *Izračunati količinsku koncentraciju 36%-tne hloridne kiseline gustine 1,18 g/cm^3.
15. Koliko dm^3 vode treba dodati u 800 cm^3 rastvora količinske koncentracije 1,5 mol/dm^3 da bi se dobio rastvor količinske koncentracije 0,25 mol/dm^3?
16. Iz 2 dm^3 rastvora količinske koncentracije 1 mol/dm^3 isparilo je 500 cm^3 vode. Kolika je količinska koncentracija preostalog rastvora?
17. Barijum-sulfat se u radiologiji koristi kao kontrastno sredstvo za dobru vizuelizaciju digestivnog sistema. Kolika je količinska koncentracija rastvora barijum-sulfata ako je poznato da se u 0,5 dm^3 rastvora nalazi 116,5 g ove soli?
18. Sa koliko grama vode treba da se razblaži 30%-tni rastvor kalijum-hidroksida, da bi se dobilo 800g 12%-tnog rastvora?
19. *Do koje zapremine treba razblažiti 400 cm^3 rastvora hlorovodonične kiseline, masenog udjela 0,20, gustine 1,1 g/cm^3, da bi se dobio rastvor masenog udjela 0,08, gustine 1,05 g/cm^3?
20. *Koju zapreminu vode treba dodati u 200 cm^3 68%-tnog rastvora nitratne kiseline, gustine 1,4 g/cm^3 da bi se dobio rastvor masenog udjela 0,1?
21. *Izračunati zapreminu rastvora hlorovodonične kiseline, koncentracije 1 mol/dm^3, koju treba dodati u 50 cm^3 rastvora HCl, koncentracije 0,5 mol/dm^3, da bi se dobio rastvor koncentracije 0,6 mol/dm^3.
22. Koliko je vode potrebno izpariti iz 400 cm^3 5%-tnog rastvora natrijum-hlorida, gustine 1 g/cm^3, da bi se dobio 40%-tni rastvor?
23. Koliko treba rastvora 60%-tne nitratne kiseline, gustine 1,4 g/cm^3, za pripremanje 2 dm^3 rastvora, koncentracije 0,2 mol/dm^3?
24. *Koliko cm^3 36%-tnog rastvora HCl, gustine 1,18 g/cm^3, i koliko cm^3 vode treba uzeti da bi se napravilo 450 g 8%-tnog rastvora?
25. Koliku zapreminu vode treba dodati u 112,0 cm^3 48,4%-tnog rastvora natrijum-hidroksida gustine 1,51 g/cm^3 da bi se dobio 20%-tni rastvor?
26. *Koliko cm^3 37%-tne hlorovodonične kiseline gustine 1,19 g/cm^3 treba dodati u 200 cm^3 20%-tne hlorovodonične kiseline gustine 1,1 g/cm^3 da bi se dobio 25%-tni rastvor?
27. Izračunati molarnost i molalnost rastvora koji u 200 cm3 vode sadrži 117 g natrijum-hlorida.
28. Koliko cm^3 rastvora hloridne kiseline koncentracije 3 mol/dm^3 treba dodati u 120 cm^3 vode da bi se dobio rastvor koncentracije 2 mol/dm^3?
29. Odrediti maseni udio i procentnu koncentraciju rastvora koji u 240 g vode sadrži 0,25 mola kalijum-hidroksida.
30. Odrediti maseni udio rastvora koji se dovija miješanjem 100 g 20%-tnog rastvora kalcijum-nitrata, 300 g 10%-tnog rastvora iste supstance i 200 g vode.

Vježba br. 2

OKSIDO - REDUKCIJE

Uvod

Hemijske reakcije se mogu podijeliti na dvije osnovne grupe. U prvu grupu spadaju reakcije pri kojima ne dolazi do promjene, a u drugu one pri kojima dolazi do promjene oksidacionog broja atoma reaktanata. Ove druge se nazivaju oksido-redukcionim, ili kratko redoks reakcijama.

Redoks reakcije su osnova mnogih biohemijskih procesa. Najbolji primjer oksidoredukcije u ljudskom organizmu je respiratorni lanac na mitohondrijama gdje se elektroni predaju molekulskom kiseoniku i nastaje voda, a protoni (nastali u brojnim biohemijskim putevima) se koriste za nastanak ATP-a.

Oksidacioni broj (stepen oksidacije, oksidaciono stanje) kao mjera formalne promene elektronske gustine vezanog atoma u odnosu na njegovo elementarno stanje, jednak je algebarskom zbiru broja razmijenjenih (primljenih i otpuštenih) elektrona u hemijskoj vezi. Da li će pri razmjeni elektrona doći do primanja, otpuštanja ili samo djelimičnog pomjeranja elektrona, zavisi od razlike elektronegativnosti elemenata koji čine vezu. Oksidacioni broj obiljeležava se rimskim ili arapskim brojem iznad atoma elementa na koji se odnosi i ima predznak plus (+) ako je broj otpuštenih elektrona veći od broja primljenih, a u suprotnom oksidacioni broj ima predznak minus (-). Jasno, oksidacioni broj atoma u elementarnom stanju jednak je nuli. Maksimalna vrijednost oksidacionog broja elemenata u jedinjenju odgovara broju grupe u kojoj se nalazi element, a minimalna vrijednost je jednaka razlici broja osam i broja grupe. Npr. maksimalni oksidacioni broj sumpora (element šeste grupe) je +6, a minimalni -2. Algebarski zbir oksidacionih brojeva svih atorna koji grade molekul jednak je nuli, tj. molekul je elektroneutralan, dok je kod jona taj zbir jednak naelektrisanju samog jona.

Proces pri kojem dolazi do otpuštanja (udaljavanja) elektrona naziva se **oksidacija** i ima za posljedicu povećanje oksidacionog broja. Suprotan proces, tj. vezivanje elektrona (privlačenje) je praćeno smanjenjem oksidacionog broja elementa i naziva se **redukcija**. Supstanca koja prima elektrone je *oksidaciono sredstvo*, a supstanca koja otpušta elektrone je *redukciono sredstvo*. Svaki proces oksidacije neke supstance (red(1) → oks(1) + e) povezan je sa redukcijom druge (oks(2) + e →red(2)) što se može prikazati opštom jednačinom:

$$Red(1) + oks(2) \longrightarrow oks(1) + red(2)$$

Pri tome je ukupan broj elektrona koje prima oksidaciono sredstvo jednak broju elektrona koje otpušta redukciono sredstvo. Ukoliko je redukovani oblik neke supstance jače redukciono sredstvo, njegov oksidovani oblik je slabije oksidaciono sredstvo i obratno. Na jačinu oksidacione i redukcione sposobnosti neke supstance, pored prirode učesnika reakcije, utiče i koncentracija rastvora, kao i pH vrednost sredine.

Sposobnost atoma da se oksiduje ili redukuje u elementarnom stanju zavisi od njegove energije jonizacije i elektronegativnosti. Metali su zbog male energije jonizacije i male elektronegativnosti u elementarnnm stanju redukciona sredstva, dok su nemetali zbog velike energije jonizacije i velike elektronegativnosti u elementarnom stanju oksidaciona sredstva. Tako su alkalni metali najjača redukciona sredstva od svih metala, a fluor najjače oksidaciono sredstvo od svih nemetala.

Metali su prema njihovoj redukcionoj sposobnosti svrstani u **elektrohemijski (naponski) niz**, koji počinje najjačim redukcioni sredstvima (alkalnim metalima), a završava sa najmanje reaktivnim metalima, tj. najslabijim redukcionim sredstvima (plemenitim metalima):

..... K, Na, Ca,Mg,Al,Mn,Zn,Cr,Fe,Ni,Cd, Co, Sn,Pb, **H**, Cu,Hg,Ag,Au. ..

1. Svaki metal u ovom nizu može da "istisne" sve one metale iz rastvora njihovih soli koji se nalaze udesno od njega, predajući im svoje elektrone.
2. Svi metali koji se u nizu nalaze sa lijeve strane od vodonika mogu da ga "istisnu" iz rastvora kiselina: metali sa desne strane vodonika to ne mogu čak i ako se rastvaraju (reaguju) sa datom kiselinom.
3. Ukoliko se metali nalaze više na lijevoj strani ovog niza, utoliko su hemijski reaktivniji (najreaktivniji su kalijum i natrijum), i ponašaju se kao neobično jaka redukciona sredstva zbog čega se vrlo lako oksiduju ("neplemeniti metali"). Obratno, metali koji se nalaze na desnom kraju niza vrlo se teško oksiduju i slabo su reaktivni. Zato se srebro, zlato i platina nazivaju *"plemeniti metali"*.

Neki elementi u jedinjenjima imaju po pravilu stalne oksidacione brojeve. Tako vodonik irna u većini jedinjenja oksidacioni broj + 1, sa izuzetkom hidrida alkalnih i zemnoalkalnih metala u kojima mu je oksidacioni broj -1. Kiseonik ima oksidacioni broj -2 u najvećem broju jedinjenja, izuzev peroksida (- 1), superoksida (prosječno -1/2) i jedinjenja sa fluororn OF_2 (+ 2) i 0_2F (+ 1). Alkalni metali imaju u svim jedinjenjima oksidacioni broj + 1, a zemnoalkalni metali + 2, fluor, kao najelektronegativniji elemenat, ima oksidacioni broj -l. Za razliku od ovih, veliki broj elemenata daje jedinjenja u kojima se javljaju sa različitim oksidacionim brojevirna.

Pri razmatranju oksido-redukcionih svojstava nekog jedinjenja ili elementarnog jona, treba imati u vidu stepen oksidacije datog elementa u njemu. Naime, što je niži stepen oksidacije elementa, on je jače redukciono sredstvo, i obratno, ukoliko je stepen oksidacije viši, ono je jače

oksidaciono sredstvo. Otuda, jedinjenje ili elementarni jon u kojem element ima najniži mogući oksidacioni broj mora biti isključivo redukciono sredstvo. Isto tako, jedinjenje (jon) u kojem element ima najviši rnogući oksidacioni broj mora biti isključivo oksidaciono sredstvo. Jedinjenja ili elementarni joni koji pak sadrže element sa oksidacionim brojem izmedu najnižeg i najvišeg mogućeg mogu se ponašati i kao oksidaciona i kao redukciona sredstva što u odredenoj reakciji uvijek zavisi od oksido-redukcionog svojstva drugog reaktanta (redoks-partnera).

Za određivanje koeficijenata u oksido-redukcionim reakcijama koriste se dvije metode i to:
1. METODA PROMJENE OKSIDACIONOG BROJA ELEMENATA
2. METODA JONSKIH POLUREAKCIJA

Metoda promjene oksidacionog broja elementa

Za određivanje koeficijenata potrebno je uraditi sljedeće:

a) Odrediti oksidacione brojeve svih elemenata u reaktantima i proizvodima reakcije.
b) Za elemente koji mijenjaju oksidacioni broj tokom reakcije, sastaviti šemu razmjene elektrona (broj otpuštenih ili primljenih elektrona), i pomoću odgovarajućih koeficijenata izjednačiti broj razmenjenih elektrona.
c) Dopisati nađene koeficijente ispred formule ovih reaktanata i proizvoda reakcije koji sadrže elemente sa promenjenim oksidacionim brojem.
d) Odrediti koeficijente i za one reaktante i proizvode reakcije kod kojih se oksidacioni broj ne menja.

Primjer:

$$KMnO_4 + NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + NaNO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

a) $$K\overset{+7}{Mn}O_4 + Na\overset{+5}{N}O_3 + H_2SO_4 \rightarrow \overset{+2}{Mn}SO_4 + Na\overset{+5}{N}O_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

b) $$\overset{+7}{Mn} + 5e \rightarrow \overset{+2}{Mn} \quad /\cdot 2$$

$$\overset{+3}{N} \rightarrow \overset{+5}{N} + 2e \quad /\cdot 5$$

c) $$2KMnO_4 + \underline{5Na}NO_2 + _H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + \underline{5Na}NO_3 + _K_2SO_4 + _H_2O$$

d) $$2KMnO_4 + 5NaNO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5NaNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Medicinski značaj

Kao što je već rečeno, oksido-redukcioni procesi su osnova preživljavanja većine naših ćelija. Naime, da nema oksido-redukcionih procesa, ne bi bilo stvaranja velike količine ATP-a, neophodnog ljudskim ćelijama. ATP se sintetiše na unutrašnjoj membrani mitohondrija, dejstvom enzima ATP sintaze. Detaljnije o ovim procesima učićete na biohemiji.

Eksperimentalni dio

***Ogled br. 1:* Uticaj prirode rastvarača i rastvorene supstance na rastvorljivost**

RADI SE U DIGESTORU!!!
U epruvetu ubaciti komadić bakra i preliti ga sa 1 cm^3 cc. H_2S0_4. Sadržaj epruvete veoma oprezno zagrejati. Obratiti pažnju na boju rastvora i na boju gasa koji se oslobada. Napisati jednačinu reakcije.

Ogled br. 2

U epruvetu sipati do 2 cm^3 rastvora $KMnO_4$ **i** zakiseliti rastvorom H_2SO_4. Sadržaj epruvete podijeliti na tri dijela:

a) u prvu epruvetu dodati rastvor H_2O_2;
b) u drugu epruvetu dodati čvrst Na_2SO_3;
c) u treću epruvetu dodati rastvor gvožde(II)-sulfata, $FeSO_4$. '

Obratiti pažnju na promjenu boje rastvora u sva tri slučaja i napisati jednačine reakcija.

Ogled br. 3

U epruvetu sipati do 1 cm^3 rastvora $KMnO_4$ i dodati u višku čvrst Na_2SO_3. Obratiti pažnju na boju taloga koji se izdvaja i napisati jednačinu reakcije.

Zadaci za vježbanje

1. U kojoj od navedenih reakcija je sulfitna kiselina oksidaciono sredstvo?
   a. $H_2SO_3 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4 + H_2O$
   b. $H_2SO_3 + 2\ KMnO_4 + 2KOH \rightarrow 2K_2MnO_4 + H_2SO_4 + H_2O$
   c. $2H_2S + H_2SO_3 \rightarrow 3S + 3H_2O$
   d. $H_2SO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HI$
   e. $3\ H_2SO_3 + 2\ KMnO_4 + H_2O \rightarrow MnO_2 + 3\ H_2SO_4 + 2KOH$
2. Odrediti oksidacione brojeve u sljedećim jedinjenjima: H_2SO_4 , H_3PO_3, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$.

3. U kom od ovih jedinjenja hlor ima oksidacioni broj +5?
    a. PCl_3
    b. Cl_2O_3
    c. $KClO_2$
    d. $NaClO_4$
    e. $Ca(ClO_3)_2$
4. Koji od navedenih zapisa predstavlja oksidaciju?
    a. $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$
    b. $C(III) \rightarrow C(IV)$
    c. $Cl_2 \rightarrow 2Cl^-$
    d. $S(VI) \rightarrow S(IV)$
5. Odrediti koeficijente u jednačinama:
    a. $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$
    b. $HClO_3 \rightarrow HClO_4 + ClO_2 + H_2O$
    c. $K_2MnO_4 + H_2O \rightarrow KMnO_4 + H_2MnO_3 + KOH$
    d. $P + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_3 + NO$
    e. $NH_3 + O_2 \rightarrow H_2O + N_2$
    f. $KMnO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2 \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O + O_2$
    g. $MnO + H_2O_2 \rightarrow MnO_2 + H_2O$
6. Odredite koeficijente u sljedećim jednačinama:
    a. kalijum-permanganat + hlorovodonična kiselina → mangan(II)-hlorid + hlor + kalijum-hlorid + voda
    b. kalijum-permanganat + vodonik-peroksid + sulfatna kiselina → kiseonik + mangan(II)-sulfat + kalijum-sulfat + voda
    c. gvožđe(II)-hlorid + kalijum-permanganat + hlorovodonična kiselina → gvožđe(III)-hlorid + kalijum-hlorid + mangan(II)-hlorid + voda
    d. kalijum-sulfit + kalijum-permanganat + sulfatna kiselina → kalijum-sulfat + mangan(II)-sulfat + voda
    e. nitratna kiselina + jod → jodna kiselina (HIO_3) + azot(II)-oksid + voda
    f. kalijum-hidroksid + hlor → kalijum-hlorat ($KClO_3$) + kalijum-hlorid + voda
    g. nitritna kiselina + kalijum-permanganat + sulfatna kiselina → nitratna kiselina + mangan(II)-sulfat + kalijum-sulfat + voda
    h. kalijum-permanganat + kalijum-nitrit + sulfatna kiselina → mangan(II)-sulfat + nitratna kiselina + kalijum-sulfat + voda
    i. gvožđe(II)-sulfat + nitratna kiselina + sulfatna kiselina → azot(II)-oksid + gvožđe(III)-sulfat + voda
    j. kalijum-sulfit + kalijum-permanganat + voda → kalijum-sulfat + mangan(IV)-oksid + kalijum-hidroksid
    k. kalijum-dihromat + kalijum-jodid + sumporna kiselina → jod + hrom(III)-sulfat + kalijum-sulfat + voda
    l. kalijum-dihromat + sulfidna kiselina + sulfatna kiselina → sumpor + hrom(III)-sulfat + kalijum-sulfat + voda
    m. olovo + nitratna kiselina → olovo(II)-nitrat + azot(II)-oksid + voda

Vježba br. 3

KVANTITATIVNO ODREĐIVANJE ELEKTROLITA

Uvod

Čista voda je slab provodnik elektriciteta. Međutim, vodeni rastvori neorganskih jedinjenja: kiselina, baza i soli odlikuju se sposobnošću da dobro provode elektičnu struju. S druge strane, većina organskih jedinjenja i njihovih vodenih rastvora ne provode struju. Na osnovu ove osobine, sve supstance su podijeljene na **elektrolite** i **neelektrolite**. Pri rastvaranju u vodi, molekuli elektrolita disosuju na pozitivne i negativno naelektrisane čestice – jone.

Koncentracija jona se može odrediti različitim metodama: volumetrijski, potenciometrijski, kolorimetrijski itd.

Principi volumetrije

Volumetrija je metoda kvantitativne hemijske analize, kod koje se mjerenjem zapremina dva rastvora, koja su kvantitativno proreagovala, izračunava količina jedne supstance, na bazi utrošene količine druge supstance poznate koncentracije.

Operacija volumetrijskog određivanja naziva se **titracija**. Ova operacija se sastoji u dodavanju rastvora iz birete (*titracioni rastvor*) u rastvor u erlenmajeru (*titrisani rastvor*), sve dotle dok dodata količina rastvora iz birete ne bude ekvivalentna ispitivanoj količini rastvora u erlenmajeru, tj dok se ne postigne **ekvivalentna tačka** (TE). Ekvivalentna tačka je momenat kada su u rastvoru prisutne međusobno ekvivalentne količine titracionog i titrisanog rastvora (ispitivanog rastvora).

Kraj reakcije, odnosno momenat kada je postignuta završna tačka titracije može da se odredi pomoću indikatora. **Indikatori** su supstance koje ne utiču na tok reakcije, ali promjenom svoje boje pri dodatku malog viška titracionog sredstva pokazuju kraj reakcije.

Dakle, u idelanom slučaju titraciono sredstvo bi dodavali tačno do tačke ekvivalencije, koja odgovara teorijskom stehiometrijskom odnosu u samoj reakciji, ali primjenom indikatora ne određujemo teorijsku tačku ekvivalencije, već neku njoj blisku tačku koja se naziva **završna tačka titracije** (ZTT). Razlika između te dvije tačke titracije predstavlja grešku metode. Izračunavanje se izvodi iz molskog odnosa u kojem reaguju supstanca čiju koncentraciju određujemo i titraciono sredstvo.

Određivanje koncentracije hloridnog jona pomoću standardnog rastvora srebro-nitrata uz indikator kalijum-hromat (Mohr-ova metoda)

Hlorid je glavni vanćelijski anjon, čija je osnovna fiziološka funkcija regulisanje prometa vode u organizmu, osmotskog pritiska, te održavanje anjonsko-katjonske ravnoteže. Joni hlorida filtriraju se iz plazme kroz glomerularnu membranu i pasivno reapsorbuju, zajedno sa jonima natrijuma, u bubrezima. Određivanje ima najveću važnost kod bubrežnih poremećaja, kao i u praćenju acidobaznog statusa.

Kvantitativno se koncentracija hloridnog jona može odrediti volumetrijski pomoću standardnog rastvora $AgNO_3$. Metoda je zasnovana na jonskoj reakciji taloženja, pri čemu nastaje jedinjenje koje je praktično nerastvorljivo u vodi (ima mali proizvod rastvorljivosti Ksp).

$$Cl^- (aq) + Ag^+ (aq) \rightarrow AgCl(s) \downarrow \textbf{talog bijele boje}$$

Za određivanje ZTT kao indikator se koristi kalijum-hromat, K_2CrO_4. Indikator reaguje sa srebro-nitratom gradeći crveni talog srebro-hromata.

$$CrO_4^{2-} (aq) + 2Ag^+ (aq) \rightarrow Ag_2CrO_4 (s) \downarrow \textbf{talog crvene boje}$$

Osim razlike u boji srebro-hlorida i srebro-hromata ova dva taloga se razlikuju u rastvorljivosti. AgCl je manje rastvorljiv od Ag_2CrO_4. Prema tome, ako se rastvoru koji sadrži hloridni i hromatni jon dodaje rastvor $AgNO_3$, prvo će se kao manje rastvorljiv taložiti bijeli talog AgCl. Kada je praktično cijela količina Cl^- jona istaložena, prva kap viška $AgNO_3$ (koja u ovom slučaju predstavlja grešku između ZTT i TE) reagovaće sa kalijum-hromatom i počeće da se taloži crveni Ag_2CrO_4.

Iz reakcije vidimo da Cl^- i Ag^+ reaguju u odnosu **1 : 1** , pa je u ZTT

$\mathbf{n_{Cl^-} = n_{Ag^+}}$ odatle slijedi $\mathbf{c_{Cl^-} \cdot V_{Cl^-} = c_{AgNO3} \cdot V_{AgNO3}}$

Eksperimentalni dio

Odmjeriti pipetom u erlenmajer 10 ml rastvora za analizu i dodati 2 kapi indikatora, rastvora kalijum-hromata. Rastvor je obojen žuto od prisustva indikatora. U biretu kroz lijevak sipati standardni rastvor srebro nitrata poznate koncentracije (0,2000 mol/L). Nivo rastvora u bireti spustiti (spojiti) do nekog cijelog podioka u visini očiju i zabilježiti nivo.

Iz birete postepeno dodavati rastvor srebro-nitrata uz stalno miješanje, pri čemu počinje da se taloži AgCl. Boja rastvora u erlenmajeru postaje mliječno žuta. Titracija je završena kada od jedne kapi rastvora srebro-nitrata suspenzija postane svijetlo-ružičaste boje, koja se pri miješanju ne gubi. U tom momentu zabilježiti nivo rastvora u bireti.

Ponoviti postupak još jednom.

Budući da se titruje isti rastvor, dobijene zapremine $AgNO_3$ u prvoj i drugoj titraciji treba da budu približno jednake. Radi veće preciznosti analize pri izračunavanju koncentracije hloridnog jona koristi se srednja vrednost utrošene zapremine srebro-nitrata na osnovu podataka iz dvije titracije.

Medicinski značaj

Joni elektrolita u ljudskom organizmu imaju ulogu u regulisanju osmotskog pritiska, omogućavaju pravilan rad srčanog mišića, kofaktori su brojnih enzima, neophodni su za stvaranje ATP-a iz glukoze, održavaju acido-baznu ravnotežu, imaju značajnu ulogu u procesu koagulacije krvi itd. I najmanja promjena koncentracije bilo kog od jona prisutnih u organizmu, povezana je sa ozbiljnim metaboličkim poremećajima, što u nekim slučajevima može dovesti i do smrti.

Glavni intracelularni joni su joni: K^+, Mg^{2+}, i PO_4^{3-}; a ekstracelularno su zastupljeniji: Na^+, Ca^{2+}, Cl^- i HCO_3^-. Poremećaji koncentracije navedenih elektrolita mogu ići u pravcu povećanja (hiper-) ili smanjenja (hipo-) njihove koncentracije. Određivanje njihove koncentracije predstavlja dio standardnih laboratorijskih ispitivanja, a njihovo određivanje (naročito Cl^- i HCO_3^-) se radilo upravo titracijama.

Poznato je da se u želucu sekretuje HCl (jedina neorganska kiselina koja se sintetiše u ljudskom organizmu). Poremećaji njene sekrecije mogu ići u pravcu hiperhlorhidrije ili hipohlorhidrije, a određivanje njene sekrecije se u prvim laboratorijama radilo upravo titracijom sa NaOH. Naime, od pacijenta se uzimao želudačni sok u periodu od 1h koji je potom podlijegao procesu titracije sa rastvorom NaOH poznate koncentracije. Referentne vrijednosti su: 2-4 mmol HCl/h. Povećanje sekrecije iznad ove vrijednosti može izazvati sumnju na postojanje ulkusa (čira).

Vježba br. 4

ODREĐIVANJE pH. PUFERI

Uvod

Voda je medijum koji čini gotovo 70% čovječijeg organizma (sama ćelija sadrži od 70-95% vode, a krvna plazma oko 90%). Većina biohemijskih reakcija, koje omogućavaju vršenje esencijalnih životnih procesa, odvija se u vodenoj sredini. Voda je sama po sebi slab elektrolit. Stoga se njena disocijacija može predstaviti na sledeći način:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Veličina koja predstavlja proizvod koncentracija vodonikovih jona[1] i hidroksilnih jona je konstantna i naziva se *jonski proizvod vode* (*Kw*):

$$Kw = [H^+] \cdot [OH^-]$$ [2]

Ova veličina je konstantna za datu vrijednost temperature i na 25 ^{0}C iznosi $1 \cdot 10^{-14} \frac{mol^2}{dm^6}$.

U vodi su koncentracije H^+ i OH^- jona jednake pa je ona neutralna. Ukoliko se koncentracija H^+ jona poveća (na račun čega se smanjuje koncentracija OH^- jona), rastvor više nema neutralnu već kiselu reakciju. Obratno, ukoliko se koncentracija hidroksilnih jona poveća (na račun smanjenja koncentracije vodonikovih jona), rastvor reaguje bazno.

Kao mjerilo kiselosti nekog rastvora uvodi se pojam vodoničnog eksponenta (pH); mjerilo baznosti bi, shodno tome, bila vrijednost pOH. Obje veličine predstavljaju vrijednost negativnog dekadnog logaritma od koncentracije vodonikovih, odnosno hidroksilnih jona:

$$\mathbf{pH = -log[H^+]} \qquad \mathbf{pOH = -log[OH^-]}$$

Iz jednačine za jonski proizvod vode se logaritmovanjem dobija sledeće:

$$-logKw = -log[H^+] \cdot -log[OH^-]$$

$$\Rightarrow pKw = pH + pOH \text{ odnosno:}$$

$$\mathbf{pH + pOH = 14}$$

---

[1] Vodonikov jon (H^+), u literaturi se često označava kao proton i skraćeni je prikaz hidronijum-jona, H_3O^+, koji je nosilac kiselih osobina rastvora.

[2] Koncentracija supstance A može se obilježiti na dva načina: c(A) ili [A]; sasvim je svejedno koji od ta dva načina se izabere.

pH-vrijednost je važna karakteristika svakog rastvora. Ukoliko je pH = 7, rastvor ima neutralnu reakciju; ukoliko je pH > 7, rastvor reaguje bazno, a ako je pH < 7, u pitanju je kiseo rastvor. Primjera radi, u tabeli 2 su navedene pH-vrijednosti nekih tjelesnih tečnosti. U organizmu je poznavanje kiselinsko-baznih osobina neke sredine od krucijalne važnosti za razumijevanje i proučavanje svih fizioloških aspekata koji se u njoj dešavaju: metabolitičke reakcije, dejstvo ljekova, razvoj bolesti, mogućnost razvoja mikroorganizama i slično:

Tjelesna tečnost	**pH**
Želudačni sok	1,0 – 2,0
Mokraća	4,7 - 8,0
Pljuvačka	5,0 - 6,8
Žuč	5,8 - 8,5
Intestinalna tečnost	6,2 - 7,5
Pankreasni sok	7,5 - 8,3
Krvna plazma	7,39 ± 0,05
Cerebrospinalna tečnost	7,35 ± 0,10

Tabela 2: pH-vrijednosti nekih tjelesnih tečnosti

Organske kiseline su slabi elektroliti. One su česti proizvodi ili intermedijeri brojnih metabolitičkih puteva koji se odvijaju u organizmu, a njihova disocijacija se može predstaviti slično kao i u slučaju vode (HA je opšti izraz za kiselinu):

$$\underset{\text{kiselina}}{HA} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{konjugovana baza}}{A^-}$$

pa bi konstanta ravnoteže ove kiseline (Ka) imala sljedeći oblik:

$$Ka = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]}$$

S obzirom na to da je u pitanju ravnotežni sistem, svaka promjena koncentracije bilo koje od komponenti koje taj sistem čine, biva superionirana (Le Chatelier-ov princip). Na primjer, posmatrajmo disocijaciju jedne tipične slabe organske kiseline – sirćetne:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

Ukoliko ovom rastvoru dodamo natrijum-acetat (natrijumova so sirćetne kiseline), disocijacija kiseline će biti potisnuta, jer se povećava koncentracija acetatnog jona (konjugovane baze) i stoga se ravnoteža pomjera u lijevu stranu. Na taj način koncentracija sirćetne kiseline postaje približno jednaka ukupnoj koncentraciji kiseline (nesmanjenoj za disosovani dio na acetat, jer smo ga upravo dodali i sama disocijacija je potisnuta). Sa druge strane, koncentracija konjugovane baze (CH_3COO^-) postaje približno jednaka koncentraciji dodate soli. Na taj način se dobija:

$$[H^+] = Ka \cdot \frac{C_{kiseline}}{C_{soli}}$$

ili u logaritamskom obliku:

$$\mathbf{pH = pKa + log\,\frac{C_{soli}}{C_{kiseline}}}$$

Ova jednačina predstavlja **Henderson-Hasselbalch-ovu jednačinu pufera**.

Prema definiciji, puferski sistem čine slaba kiselina i njena so ili slaba baza i njena so. Glavna osobina pufera je da se prilikom dodatka male količine neke jake kiseline ili baze odupiru promjeni pH-vrijednosti rastvora.

Iz Henderson-Hasselbalch-ove jednačine se može vidjeti da pH puferskog rastvora zavisi od pKa kiseline kao i od odnosa koncentracija kiseline i soli. Kako pH-vrijednost ne zavisi od zapremine, razblaživanjem puferskog rastvora njegova pH se ne mijenja! Međutim, kapacitet pufera se razblaživanjem smanjuje.

Mehanizam djelovanja pufera

Mehanizam djelovanja pufera objasnićemo na jednom kiselom sistemu – acetatnom puferu.

<u>Acetatni pufer</u> se sastoji od sirćetne kiseline i neke njene soli (npr. natrijum-acetata):

CH_3COOH – kao slaba kiselina ne disosuje

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

Kada acetatnom puferu dodamo neku jaku **kiselinu**, ona će reagovati sa acetatnim jonom (iz soli) i gradiće se slaba sirćetna kiselina, koja je komponenta pufera, pa do promjene pH ne dolazi:

$$H^+ + CH_3COO^- \leftrightarrow CH_3COOH$$

Kada acetatnom puferu dodamo **bazu**, hidroksilni joni iz nje će reagovati sa sirćetnom kiselinom i nagradiće se so, acetat (konjugovana baza kiseline), pa se ni ovdje pH neće mijenjati:

$$OH^- + CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

Primjer 1

Za koliko se promijeni pH-vrijednost kada se u 1000 mL destilovane vode doda 1 mL rastvora hloridne kiseline, koncentracije 1 mol/dm^3?

Rješenje:

pH čiste vode je 7. Nakon dodatka 1 mL HCl, dobija se rastvor kiseline u kome je koncentracija 10^{-3} mol/dm^3, pa je pH = 3. Dakle, pH-vrijednost rastvora se promijenila za 4 jedinice.

Primjer 2

Za koliko se promijeni pH-vrijednost kada se u 1000 mL acetatnog pufera, koji sadrži 0,2 mol/dm^3 sirćetne kiseline i 0,2 mol/dm^3 natrijum-acetata, doda 1 mL rastvora hloridne kiseline, koncentracije 1 mol/dm^3? pKa (CH_3COOH) = 4,74

Rješenje:

Najprije izračunajmo pH acetatnog pufera:

$$pH = pKa + \log \frac{C_{soli}}{C_{kiseline}} = 4{,}74 + \log \frac{0{,}2}{0{,}2} = \mathbf{4{,}74}$$

Nakon dodatka HCl, reaguje acetani jon (bazna komponenta pufera), prema jednačini:

$$H^+ + CH_3COO^- \leftrightarrow CH_3COOH$$

Broj molova dodate HCl se računa iz sledeće jednačine:

$$n(HCl) = c(HCl) \cdot V_R(HCl) = 1\ mol/dm^3 \cdot 0{,}001\ dm^3 = 0{,}001\ mol.$$

Količina acetatnog jona će biti umanjena za vrijednost od 0,001 mol (jer HCl reaguje sa njim, pa se on troši), dok će količina sirćetne kiseline biti uvećana za tu istu vrijednost. S obzirom na to da na raspolaganju imamo 1 litar rastvora, koncentracije soli i kiseline su brojno jednake njihovim količinama. Prema tome dobijamo:

$$n(CH_3COO^-) = 0{,}2\ mol - 0{,}001\ mol = 0{,}199\ mol$$

$$n(CH_3COOH) = 0{,}2\ mol + 0{,}001\ mol = 0{,}2001\ mol.$$

Zamjenom u jednačinu pufera imamo:

$$pH = pKa + \log \frac{0{,}199}{0{,}2001} = 4{,}74 + \log 0{,}99 = \mathbf{4{,}79}.$$

Kao što se vidi, razlika pH-vrijednosti pufera prije i nakon dodatka HCl je neznatnih 0,05 jedinica.

Primjer 3

Koliko će iznositi pH-vrijednost rastvora koji nastaje miješanjem 200 mL rastvora NaOH, koncentracije 0,08 mol/dm^3 i 100 mL HCl, koncentracije 0,1 mol/dm^3?

Rješenje:

Najprije ćemo napisati jednačinu hemijske reakcije između NaOH i HCl (reakcija neutralizacije):

$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$

Sada ćemo, na osnovu datih podataka, izračunati broj molova obje reagujuće komponente:

$n(NaOH) = c(NaOH) \cdot V_R(NaOH) = 0{,}08\ mol/dm^3 \cdot 0{,}2\ dm^3 = 0{,}016\ mol$

$n(HCl) = c(HCl) \cdot V_R(HCl) = 0{,}1\ mol/dm^3 \cdot 0{,}1\ dm^3 = 0{,}010\ mol$

Iz jednačine hemijske reakcije se vidi da je količinski odnos NaOH i HCl = 1:1. Međutim, računom smo došli do podatka da se NaOH nalazi u višku. Količina viška NaOH se dobija na sledeći način:

$n_{viška}(NaOH) = n(NaOH) - n(HCl) = 0{,}016\ mol - 0{,}01\ mol = 0{,}006\ mol$

Ukupna zapremina dobijenog rastvora se računa sabiranjem zapremina rastvora koji su pomiješani:

$V_{ukupno} = V_R(NaOH) + V_R(HCl) = 0{,}2\ dm^3 + 0{,}1\ dm^3 = 0{,}3\ dm^3$

Na osnovu ovoga se može izračunati koncentracija viška NaOH (a samim tim i hidroksilnih jona) u dobijenom rastvoru:

$$c_2(NaOH) = \frac{n_{viška}(NaOH)}{V_{ukupno}} = \frac{0{,}006\ mol}{0{,}3\ dm^3} = 0{,}02\ \frac{mol}{dm^3}$$

Kako je NaOH jaka baza, to znači da je potpuno disosovan na Na^+ i OH^-, a kako je količinski odnos NaOH i OH^- = 1:1, to znači da je i koncentracija OH^- -jona takođe 0,02 mol/dm^3.

Na osnovu toga imamo da je:

$pOH = -\log[OH^-] = -\log(0{,}02) = 1{,}7.$

Iz jednačine: pH + pOH = 14, nalazimo konačno i pH-vrijednost dobijenog rastvora:

$pH = 14 - pOH = 14 - 1{,}7 = 12{,}3.$

Medicinski značaj

Najvažniji puferi u čovjekovom organizmu su: fosfatni, bikarbonatni (hidrogenkarbonatni), proteinski i hemoglobin, a organi koji učestvuju u održavanju konstantnosti pH su: krv, jetra, bubrezi i pluća.

Fosfatni pufer je jedan od glavnih pufera ćelijske tečnosti čije su komponente: hidrogenfosfat (HPO_4^{2-}) i dihidrogenfosfat ($H_2PO_4^-$).

Kada se doda jaka kiselina, reaguje hidrogenfosfat: $H^+ + HPO_4^{2-} \leftrightarrow H_2PO_4^-$

Dodatak baze uslovljava reakciju sa dihidrogenfosfatom: $OH^- + H_2PO_4^- \leftrightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$

Bikarbonatni pufer je glavni neorganski pufer krvi i njegovi sastojci su karbonatna kiselina i njena konjugovana baza – bikarbonat, u odnosu 1:20 (udio bikarbonata je veći jer u metabolitičkim procesima nastaje više kiselina, sa kojima on reaguje).

Ugljena (karbonatna) kiselina je slaba i nestabilna i zapravo predstavlja vodeni rastvor ugljenik(IV)-oksida, koji nastaje u procesima katabolizma u organizmu:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

Kada neka kiselina dospije u krv, promjeni koncentracije vodonikovih jona se suprostavlja bazna komponenta bikarbonatnog pufera:

$$H^+ + HCO_3^- \leftrightarrow H_2CO_3$$

Povećanje koncentracije hidroksilnih jona uslovljava reakciju sa kiselinom:

$$OH^- + H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H_2O$$

Proteinski puferi imaju značajnu ulogu u održavanju pH-vrijednosti mnogih tjelesnih tečnosti, s obzirom na prisustvo proteina u svim ćelijama. Mehanizam puferskog dejstva se temelji na reakcijama bočnih nizova aminokiselina iz proteinskog lanca.

Održavanje normalne vrijednosti pH u organizmu je veoma važno, a upravo puferi omogućavaju to održavanje mogućim. pH-vrijednost krvi se kreće između 7,35 i 7,40, zavisno od toga da li govorimo o arterijskoj ili venskoj krvi. pH-vrijednost krvi održava nekoliko pomenutih puferskih sistema: neorganski puferi (bikarbonatni i amonijačni), zatim protetini krvi, a najveći puferski kapacitet u ljudskoj krvi ima sami hemoglobin (do 80%). Povećanje pH-vrijednosti nazivamo alkaloza, a sniženje acidoza. Ni jedno ni drugo stanje nije dobro za ljudski organizam i promjena pH krvi za samo 0,3 jedinice može biti fatalna. Narušena kiselinsko-bazna ravnoteža u organizmu dovodi do niza zdravstvenih tegoba: glavobolje, pada krvnog pritiska, srčane aritmije, bolova u stomaku, nadutosti, karijesa, hroničnog umora, razdražljivosti, nervoze ili depresije i anksioznosti.

Provjeravanje rada naših bubrega se, između ostalog, vrši određivanjem pH-vrijednosti urina pomoću specijalnih trakica. Fiziološki pH urina je od 4,5 do 8,0. Uzroci povišene vrijednosti pH mokraće su: infekcije urinarnog trakta izazvane mikroorganizmima koji sadrže enzim ureazu; vegetarijanska ishrana; poremećaji metabolizma amonijaka; neki ljekovi... Mogući uzroci sniženja pH urina su: dijabetes, gladovanje, veliki unos proteina, malignitet i sl.

Eksperimentalni dio

Ogled 1. Eksperimentalno određivanje pH destilovane vode

Reagensi: destilovana voda, hloridna kiselina (c = 0,1 mol/dm^3)
Pribor: Epruvete, pH-metar
Postupak: U epruvetu sipati 10 mL destilovane vode i pomoći pH-metra odrediti pH-vrijednost.[3] Dodati jednu kap rastvora HCl i izmjeriti za koliko se promijeni pH-vrijednost rastvora.

Ogled 2: Pripremanje fosfatnog pufera

Za pripremanje rastvora pufera različitih pH-vrijednosti koristiće se rastvori u kojima su koncentracije obje komponenti iste (0,2 mol/dm^3), tj. za fosfatni pufer (koji se koristi za interval pH-vrijednosti od 6,00 do 8,00) rastvori: NaH_2PO_4 i Na_2HPO_4; $Ka(H_2PO_4^-) = 7 \cdot 10^{-8}$;

Napraviti 100 mL fosfatnog pufera u kome je pH=7, polazeći od rastvora NaH_2PO_4, koncentracije 0,2 mol/dm^3, i rastvora Na_2HPO_4, iste koncentracije.

Zadaci za vježbanje

1. Koliko se grama nitratne kiseline nalazi u 150 ml rastvora čiji je pH=2?
2. Izračunati pH rastvora koji u 250 ml sadrži 10 mg natrijum-hidroksida.
3. Izračunati pOH rastvora nitratne kiseline koji u 100 ml sadrži 63 mg čiste kiseline.
4. Koliko grama natrijum-hidroksida treba dodati u 2 l rastvora nitratne kiseline, kocentracije 0,15 mol/dm^3, da bi pH rastvora bio 1?
5. Koliko je potrebno miligrama kalijum-hidroksida za potpunu neutralizaciju 40 ml rastvora sulfatne kiseline u kome je pH=3?
6. Koliko je potrebno miligrama natrijum-hidroksida za neutralizaciju 100 cm^3 rastvora nitratne kiseline u kome je pH 2?
7. Koliki je pH rastvora koji se dobija miješanjem 1,5 dm^3 rastvora HCl u kome je koncentracija supstance 0,04 mol/dm^3 i 0,5 dm^3 rastvora NaOH kocentracije supstance 0,08 mol/dm^3?
8. Koliko je pH rastvora nastalog rastvaranjem 16 mg natrijum-hidroksida u 200 cm^3 rastvora nitratne kiseline čiji je pH=3? (Dodatkom baze ne dolazi do promjene zapremine).
9. Kolika je vrijednost pH rastvora dobijenog miješanjem 50 cm^3 rastvora sulfatne kiseline koncentracije 0,20 mol/dm^3 i 50 cm^3 rastvora kalijum-hidroksida koncentracije 0,30 mol/dm^3?

[3] Destilovana voda je slabo kisela zbog rastvorenog CO_2, koji je apsorbovan iz vazduha.

10. Koliki je pH rastvora nastalog miješanjem 500 cm^3 rastvora nitratne kiseline, koncentracije 0,1 mol/dm^3 i 500 cm^3 rastvora kalijum-hidroksida koncentracije 0,2 mol/dm^3?
11. Koliko se grama nitratne kiseline nalazi u 150 mL rastvora čiji je pH=0?
12. Izračunati promjenu pH vrijednosti rastvora NaOH koncentracije 0,100 mol/dm^3 ako se u 30,0 cm^3 ovog rastvora doda 30,0 cm^3 sulfatne kiseline koncentracije 0,100 mol/dm^3.
13. Koliko treba uzeti cm^3 rastvora CH_3COOH koncentracije 1 mol/dm^3 i rastvora CH_3COONa koncentracije 2 mol/dm^3 da bi se dobilo 500 cm^3 pufera, čiji je pH=5,00? $Ka(CH_3COOH)=1,8x10^{-5}$ mol/dm^3
14. Koliko grama kalcijum-hidroksida treba dodati u 100 cm^3 rastvora sirćetne kiseline koncentracije 0,1 mol/dm^3 da bi se dobio pufer čiji je pH=5,3? $Ka(CH_3COOH)=1,8x10^{-5}$ mol/dm^3
15. Koliko cm^3 rastvora nitratne kiseline masene koncentracije 2mol/dm^3 treba dodati u 500 cm^3 rastvora amonijaka koncentracije 2 mol/dm^3 da bi se dobio pufer čiji je pH=9. $K_b(NH_3)=1,8x10^{-5}$ mol/dm^3.
16. Koliko cm^3 rastvora natrijum-hidroksida koncentracije 0,1 mol/dm^3 treba dodati u 50,0 cm^3 rastvora sirćetne kiseline koncentracije 0,1 mol/dm^3, da bi se dobio rastvor čiji je pH=7? $Ka(CH_3COOH)=1,8x10^{-5}$ mol/dm^3
17. Izračunati pH u rastvoru dobijenom kada se 2,00 g natrijum-hidroksida doda u 1,00 dm^3 rastvora u kojem su koncentracije sirćetne kiseline i natrijum-acetata po 0,100 mol/dm^3. $Ka(CH_3COOH)=1,8x10^{-5}$ mol/dm^3
18. Nakon dodatka 30 cm^3 rastvora NaOH koncentracije 0,025 mol/dm^3 u 50 cm^3 rastvora sulfatne kiseline, dobijen je rastvor čije je pH=11. Koliko je iznosila koncentracija (mol/dm^3) rastvora sulfatne kiseline ?

Vježba br. 5

REAKCIJE BIOLOŠKI VAŽNIH FUNKCIONALNIH GRUPA

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 tabeli 1:

ORGANSKA JEDINJENJA	NEORGANSKA JEDINJENJA
Hemijska veza je skoro uvijek kovalentna	Veliki broj jedinjenja sadrži jonsku vezu
Temperature topljenja su relativno niske (do 350	Tačke topljenja su znatno iznad 350 ^{o}C
Najveći broj se ne rastvara u vodi	Najveći broj je u vodi rastvoran
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)

Tabela 1: Razlike između organskih i neorganskih jedinjenja

Osnovna karakteristika organskog molekula je funkcionalna grupa**. Funkcionalna grupa** je dio molekula koji je odgovoran za njegove fizičke i hemijske osobine (takozvani „identitet“ organskog jedinjenja). 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 (-C=O), amina amino-grupa (-NH_2) i slično. Postoje jedinjenja koja sadrže više funkcionalnih grupa (aminokiseline, hidroksi-kiseline, halogen-alkoholi, hidroksi-supstituisani alkeni i slično). U tom slučaju jedinjenje pokazuje osobine svake pojedinačne grupe.

U tabeli 2 su navedene neke važnije funkcionalne grupe u organskim jedinjenjima, a naznačen je i njihov biološki značaj – prirodni proizvodi u čiji sastav ulaze.

KLASA JEDINJENJA	FUNKCIONALNA GRUPA	TIPIČNE REAKCIJE	BIOLOŠKI ZNAČAJ
Alkeni	**-C=C-**	Adicije	Nezasićene masne kiseline, terpenoidi.
Alkoholi	**-OH**	Oksidacija, esterifikacija, dehidratacija	Glicerol, estradiol, holesterol, vitamin D_3
Fenoli	**Ar-OH**	Reakcije OH-grupe, elektrofilne supstitucije	Vitamin E, aspirin
Amini	**$-NH_2$**	Kiselinsko-bazne reakcije, alkilovanje, acilovanje	Histamin, dopamin, adrenalin, lecitini
Aldehidi i ketoni	**-C=O**	Nukleofilna adicija	Vitamin A, vitamin B_6, ugljeni hidrati, polni hormoni
Karboksilne kiseline	**-COOH**	Esterifikacija, neutralizacija	Masne i hidroksi-kiseline, acetil-holin, kreatinin, aminokiseline

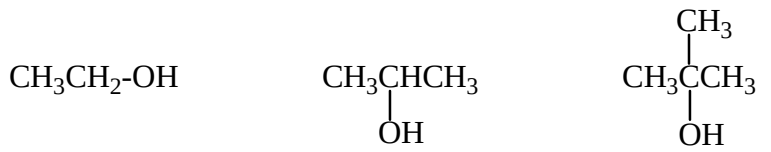
Tabela 2: Važnije funkcionalne grupe u organskoj hemiji, njihove karakteristične reakcije i biološki značaj

A L K O H O L I

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:

CH_3OH	$HO-CH_2CH_2-OH$	$HO-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$
Metanol	1,2-Etan-diol	1,2,3-Propan-triol (glicerol)

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):



Primarni Sekundarni Tercijarni

Tri važne reakcije alkohola su: oksidacija, esterifikacija i dehidratacija. Ove reakcije se vrše u živim sistemima u prisustvu enzima. Bilo da se reakcija odvija *in vivo* ili *in vitro* dobijaju se identični proizvodi (na primjer, oksidacijom etanola nastaje acetaldehid, a zatim dalje i sirćetna kiselina, nezavisno od toga da li se reakcija odigrava u epruveti ili u ćeliji).

1. Oksidacija

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 oksidacija vrši. Oksidacija se odigrava u prisustvu katalitičke količine neke mineralne kiseline (HCl, H_2SO_4, HNO_3), dok se kao oksidaciona sredstva najčešće koriste vodeni rastvori kalijum-permanganata ($KMnO_4$) i kalijum-dihromata ($K_2Cr_2O_7$). 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).

Ogled 1: Oksidacija alkohola pomoću kalijum-permanganata

Vodeni rastvor $KMnO_4$ ima intenzivnu ljubičastu boju i kada se ta boja promijeni u braon (ili potpuno iščezne) reakcija oksidacije je završena. Jednačina reakcije oksidacije je:

$$4\ KMnO_4 + 6\ H_2SO_4 + 5\ \underline{\mathbf{C_2H_5OH}} \rightarrow 4\ MnSO_4 + 2\ K_2SO_4 + 5\ \underline{\mathbf{CH_3COOH}} + 11\ H_2O$$

U biološkim sistemima se etanol oksiduje pomoću enzima alkohol-dehidrogenaze, u prisustvu koenzima NAD^+.

Reagensi: Etanol, rastvor $KMnO_4$, razblažena H_2SO_4 (1:1)
Pribor: Epruveta, vodeno kupatilo[4]
Postupak: Sipati u epruvetu oko 1 mL etanola i 0,5 mL rastvora kalijum-permanganata, a zatim nekoliko kapi sulfatne kiseline. Protresti epruvetu nekoliko puta, pri čemu se uočava

[4] 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 ^oC. U čašu se potapaju epruvete sa sadržajem koji treba zagrijati.

početak promjene boje rastvora, a zatim je staviti u vodeno kupatilo i zagrijavati, do potpune promjene boje.

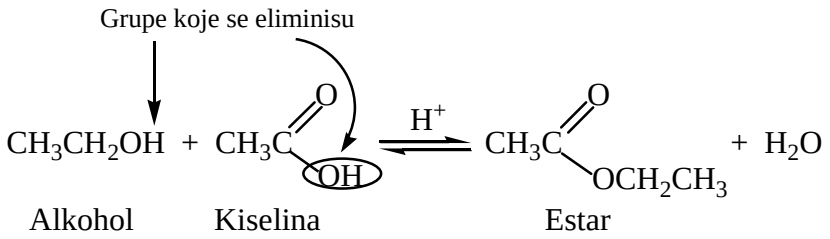
Ogled 2. Oksidacija alkohola pomoću kalijum-dihromata

Alkalni dihromati ($Na_2Cr_2O_7$ i $K_2Cr_2O_7$) su narandžasto obojene kristalne supstance, koje se odlično rastvaraju u vodi. Kada reaguju sa alkoholima u kiseloj sredini, oni boju iz narandžaste mijenjaju u tamno-zelenu, što je pokazatelj završene reakcije oksidacije. Na ovoj hemijskoj reakciji se zasniva princip funkcionisanja alko-testa.

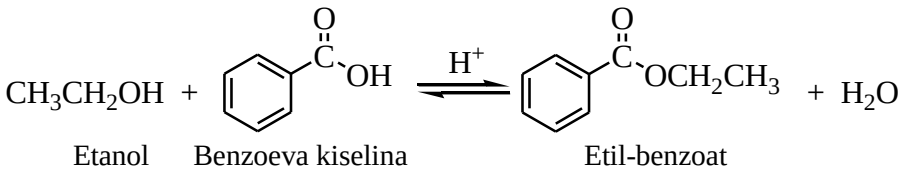
Reagensi: Etanol, rastvor $K_2Cr_2O_7$, koncentrovana H_2SO_4
Pribor: Epruveta, vodeno kupatilo
Postupak: U epruvetu sipati oko 2 mL etanola, dodati jednu kap koncentrovane sumporne kiseline i oko 2 mL vodenog rastvora kalijum-dihromata. Rastvor zagrijavati na vodenom kupatilu sve do promjene boje rastvora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

2. Esterifikacija

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).

Ogled 3. Esterifikacija etanola benzoevom i sirćetnom kiselinom

Reagensi: Etanol, benzoeva kiselina, sirćetna kiselina, sulfatna kiselina (1:1)

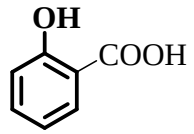
Pribor: Epruvete, vodeno kupatilo, kašičica

Postupak: *Uzeti punu kašičicu benzoeve kiseline i preliti je u epruveti 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 smješu 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.

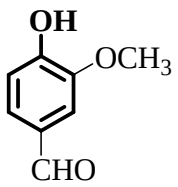
F E N O L I

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

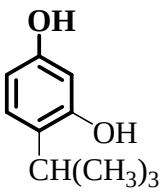
Mnogi fenoli se nalaze široko rasprostranjeni u prirodi i imaju farmakološki i medicinski značaj. Na primjer, salicilna kiselina se nalazi u kori vrbe i ima analgetičko i antipiretsko dejstvo, vanilin se nalazi kao aktivni princip arome vanile, timol u majčinoj dušici, a estradiol je ženski polni hormon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



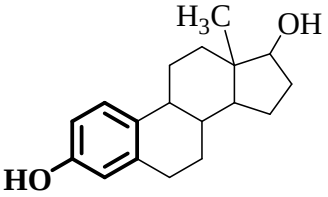
Salicilna kiselina



Vanilin



Timol

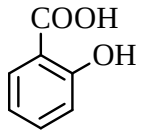


Estradiol

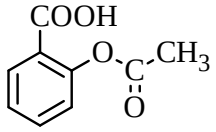
Prostiji fenoli imaju izraženo antiseptičko dejstvo i ranije su se koristili za dezinfekciju hirurških instrumenata. Pored toga, obzirom da se veoma lako oksiduju, fenoli i njihovi derivati su važni antioksidansi - lako reaguju sa slobodnim radikalima koji nastaju u organizmu, čime sprečavaju razvoj različitih oboljenja. Sam fenol (Ph-OH) snažno denaturiše proteine pa je vrlo toksičan za organizam. Za razliku od njega, acetil-salicilna kiselina (**aspirin**, derivat fenola) je poznati antipiretik, analgetik, antireumatik i inhibitor agregacije trombocita. Aspirin hidrolizuje u želucu na salicilnu kiselinu, koja inhibira enzim ciklooksigenazu (ovaj enzim inače katalizuje sintezu prostaglandina, signalnih molekula koji izazivaju bol). Sam aspirin može da inhibira transformaciju arahidonske kiseline u prostaglandine. Ipak, aspirin ima i neželjena dejstva: prilikom češće upotrebe iritira želudac, a nekad izaziva i krvarenje. Postoje dokazi da može izazvati Reye-ov sindrom kod male djece. S obzirom na to da je po hemijskoj strukturi estar, očekivana je njegova sklonost ka hidrolizi (koja se dešava u usnoj duplji, jednjaku, želucu).

N-(4-Hidroksifenil)acetamid ili **paracetamol** se koristi da bi se prevazišle mane koje ima aspirin. Fiziološka dejstva su mu ista kao i kod aspirina, ali je znatno stabilniji prema hidrolizi, jer je amid.

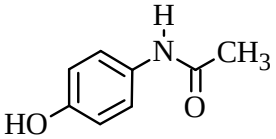
p-Aminosalicilna kiselina (PAS) je poznati i jedan od prvih primjenjivanih tuberkuloostatika, a evidentni su i uspjesi prilikom primjene ovog jedinjenja u liječenju Kronove bolesti.



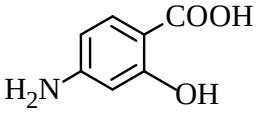
Salicilna kiselina



Acetil-salicilna kiselina (aspirin)



N-(4-hidroksifenil)acetamid (paracetamol)



p-Aminosalicilna kiselina (PAS)

Ogled 4. 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:

$$6\ C_6H_5OH\ +\ FeCl_3\ \rightarrow\ [Fe(C_6H_5O)_6]^{3-}\ +\ 6\ H^+\ +\ 3\ Cl^-$$

Reagensi: Vodeni rastvori fenola i gvožđe(III)-hlorida

Pribor: Epruveta

Postupak: U epruvetu usuti 2 mL rastvora fenola i dodati par kapi $FeCl_3$. Pojavljuje se ljubičasta boja od nastalog kompleksa.

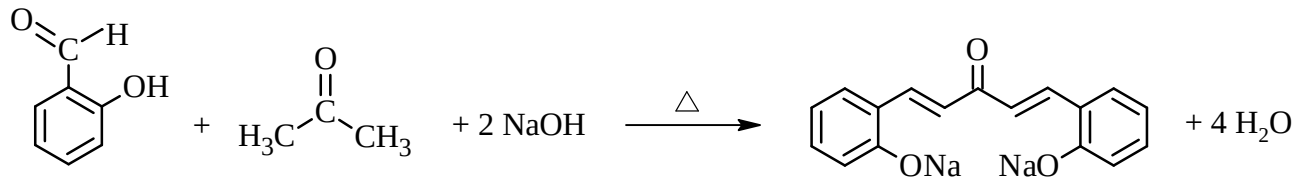
KARBONILNA JEDINJENJA

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. 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).

Usled prisustva karbonilne grupe aldehidi i ketoni podliježu sličnim reakcijama: mogu se oksidovati, redukovati ili stupiti u reakcije sa nukleofilnim reagensima. Jedna od najznačajnijih reakcija u organskoj hemiji je reakcija **aldolne kondenzacije**, u kojoj međusobno reaguju dva karbonilna jedinjenja. Ova reakcija je vrlo česta u biološkim sistemima (npr. biosinteza fruktoze iz gliceraldehida i dihidroksiacetona).

Ogled 5. Frommer-ova reakcija sa acetonom

Prilikom reakcije acetona sa salicil-aldehidom u baznoj sredini dolazi do aldolne kondenzacije, koja je praćena eliminacijom četiri molekula vode i nastajanjem obojenog kondenzacionog proizvoda:



Salicil-aldehid Aceton Natrijum-2,2'-[3-oksapenta-1,4-dien-1,5-diil]difenolat

Dobijeni adukt je intenzivno crvene boje i ova reakcija je dugo vremena korišćena za dokazivanje acetona u mokraći kod pacijenata koji su oboljeli od acetonurije i dijabetesa.[5] Reakcija je veoma osjetljiva tako da se njom mogu dokazati i tragovi acetona.

Reagensi: Aceton, rastvor salicil-aldehida, koncentrovan rastvor NaOH

Pribor: Epruveta, plamenik

Postupak: U epruvetu sipati 1 mL acetona, dodati mu desetak kapi rastvora salicil-aldehida i pažljivo niz zid epruvete uliti 3 mL rastvora natrijum-hidroksida. Epruvetu zagrijavati pažljivo na plameniku, pri čemu se na dodirnoj površini između dva sloja obrazuje prsten crvene boje.

1. 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 ($KMnO_4$, HNO_3), pri čemu nastaju smješe karboksilnih kiselina. 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.

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 Cu^{2+} - jona, koji se redukuju do bakar(I)-oksida, Cu_2O, koji se izdvaja kao talog cigla-crvene boje); **Neslerov reagens**

[5] U mokraći zdravog čovjeka količina takozvanih „**ketonskih tijela**“ (aceton, acetosirćetna kiselina i 3-hidroksibutanska kiselina) je neznatna. Međutim, ukoliko se ishrana bazira isključivo na namirnicama siromašnim ugljenim hidratima, a bogatim proteinima i mastima, dolazi do gomilanja značajnih količina ovih jedinjenja u mokraći. Gladovanje ima iste efekte.

(kao aktivni metalni jon sadrži Hg^{2+}, koji se redukuje do elementarne žive u prisustvu aldehida, dok sa ketonima gradi obojene adicione proizvode); **Nilanderov reagens** (vodeni rastvor Bi^{3+}-jona, pri čemu se kao rezultat pozitivne reakcije oksidacije aldehida izdvaja elementarni bizmut).

Ogled 6. 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:

$$R\text{-}CHO + 2\,[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow R\text{-}COONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$$

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

Reagensi: Rastvor aldehida (metanal, glukoza), rastvor $AgNO_3$, koncentrovan NaOH, 25% NH_3
Pribor: Epruveta, vodeno kupatilo
Postupak: U epruvetu sipati 1 mL rastvora $AgNO_3$ 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:

$$\underset{\substack{\text{Metanal}\\ \text{(formaldehid)}}}{HCHO} + 2Ag^{+} + 2OH^{-} \rightarrow \underset{\substack{\text{Metanska}\\ \text{kiselina}}}{HCOOH} + 2Ag\downarrow + H_2O$$

2. <u>Jodoformska reakcija (halogenovanje karbonilnih jedinjenja)</u>

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** (CHI_3) 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:

$CH_3CH_2OH + I_2 \rightarrow CH_3CHO + 2HI$ /oksidacija/
$CH_3CHO + 3\ I_2 \rightarrow CI_3CHO + 3HI$ /supstitucija/
$CI_3CHO + NaOH \rightarrow \mathbf{CHI_3}\downarrow$[6] $+ HCOONa$ /oksidacija-supstitucija/

Jodoform (CHI_3) je žuta praškasta supstanca koja se koristi u stomatologiji kao antiseptik i veoma je karakterističnog mirisa.

Jodoformska reakcija se koristi za razlikovanje metanola (koji ne gradi jodoform) i etanola (koji ga gradi). Metanol je veoma toksičan jer se u organizmu oksiduje najprije do metanala (formaldehida), a zatim i do metanske (mravlje) kiseline, koja snižava pH-vrijednost krvi i dovodi do acidoze i smrti. Letalna doza metanola za odraslog čovjeka je oko 50 mL. U količini nižoj od te izaziva slepilo. Etanol je protivotrov za metanol jer se sam lakše oksiduje, na račun čega se metanol izbaca iz organizma hemijski netransformisan.

Ogled 7. Jodoformska reakcija sa etanolom

Reagensi: Etanol, Lugolov rastvor, rastvor NaOH
Pribor: Epruveta, vodeno kupatilo
Postupak: U epruvetu sipati 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.

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 **karbo**nilne (C=O) i hidro**ksilne** (OH) grupe (podvučeni djelovi objašnjavaju naziv grupe).

U zavisnosti od ugljovodoničnog ostatka, kiseline mogu biti **aciklične** (zasićene i nezasićene), **ciklične** (aliciklične i aromatične) i **supstituisane** (hidroksi-, halogen-, keto-, amino-kiseline i sl.), dok se prema broju karboksilnih grupa dijele na **monokarboksilne** i **polikarboksilne**. U tabeli 3 su navedene neke važnije karboksilne kiseline. Prve tri spadaju u ***niže masne kiseline***, a naredne četiri u ***više masne kiseline*** (imaju neprocjenjiv biohemijski značaj za život). Benzoeva kiselina je najprostija ***aromatična kiselina***, a oksalna je najprostija ***dikarboksilna kiselina***. Vinska i limunska spadaju u tzv. ***voćne kiseline***, a po sastavu su hidroksi-polikarboksilne kiseline, dok mliječna kiselina spada u hidroksi-monokarboksilne kiseline.

[6] Oznaka „↑" iza formule neke hemijske supstance označava da se ona u datoj reakciji oslobađa kao gasoviti proizvod, dok oznaka „↓" predstavlja supstancu koja se izdvaja u obliku taloga.

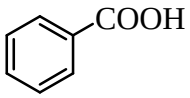
Kiselina	Formula	Naziv soli	Nalaženje u prirodi
Metanska (mravlja)	HCOOH	Metanoati (formijati)	Mravi, kopriva
Etanska (sirćetna)	CH_3COOH	Etanoati (acetati)	Sirće, trulo voće
Butanska (buterna)	$CH_3CH_2CH_2COOH$	Butanoati (butirati)	Buter, znoj
Palmitinska	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	Palmitati	Masti
Stearinska	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Stearati	Masti
Oleinska	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	Oleati	Ulja
Arahidonska		Arahidonati	Kikiriki
Benzoeva		Benzoati	Mnoge biljke.
Oksalna	COOH | COOH	Oksalati	Zelene biljke
Vinska	COOH | HO-C-H | HO-C-H | COOH	Tartarati	Grožđe, vino
Mliječna	CH_3-CH(OH)-COOH	Laktati	Mlijeko
Limunska	CH_2-COOH | HO-C-COOH | CH_2-COOH	Citrati	Limun, pomorandža, mandarina, grejpfrut

Tabela 3: Neke značajnije karboksilne kiseline, njihove soli i prirodni proizvodi u kojima se nalaze

Ogled 8. 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 lakmusa)[7], bilo reakcijom sa **natrijum-karbonatom,** u kojoj se izdvaja slaba ugljena (karbonatna) kiselina (H_2CO_3). Ona je nepostojana i razlaže se na vodu i ugljen-dioksid, koji se oslobađa kao gasoviti proizvod:

$$H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$

Inače, za reakciju razlaganja ugljene kiseline u organizmu neophodno je prisustvo enzima karboanhidraze.

$$2\ R\text{-}COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2\ R\text{-}COONa + H_2O + CO_2\uparrow$$

Pored navedenog, važno je naglasiti da kiselost bilo kog jedinjenja dolazi do izražaja samo ukoliko postoji **medijum (rastvarač)**, kroz koji se prenose kiseli H-atomi.

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

Pribor:

Postupak: * Na sahatno staklo staviti malo čvrstog natrijum-karbonata i preliti ga sa 0,5 mL rastvora sirćetne kiseline. Izdvajanje mjehurića CO_2 dokaz je prisustva kiselih vodonikovih atoma.

* 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.

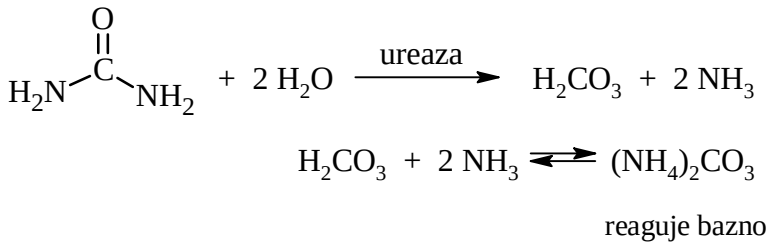
* U epruvetu sipati oko 1 mL vodenog rastvora sirćetne kiseline i dodati 2-3 kapi rastvora metil-oranža. Doći će do promjene njegove boje iz narandžaste u crvenu.

Karboksilne kiseline grade četiri tipa **derivata**: halogenide, anhidride, estre i amide. Od derivata ćemo na ovom mjestu pomenuti samo **ureu (karbamid)** koja spada u klasu amida (tačnije, u pitanju je diamid ugljene kiseline). Urea je krajnji proizvod metabolizma azota kod sisara. Nastaje u jetri, a izlučuje se putem mokraće. Zbog visokog procenta azota koristi se kao vještačko đubrivo. Hidrolizom u baznoj sredini (kao i enzimskom hidrolizom) nastaju amonijak i karbonatna kiselina. Iz uree se sintetišu barbiturati, a njen derivat je i guanidin (koji ulazi u sastav arginina, kreatina i kreatinina).

Ogled 9. Enzimsko razlaganje uree

Enzim **ureaza** katalizuje hidrolitičko razlaganje uree na karbonatnu (ugljenu) kiselinu i amonijak, koji dalje međusobno reaguju i grade amonijum-karbonat. Usled hidrolize amonijum-karbonata, rastvor reaguje bazno, što se dokazuje fenolftaleinom.

[7] 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.



Reagensi: Rastvor uree, rastvor ureaze, fenolftalein

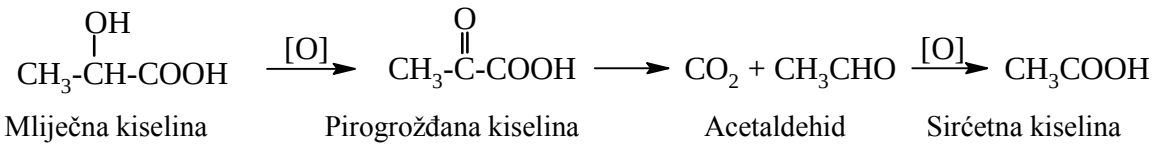
Pribor: Epruvete, vodeno kupatilo

Postupak: U dvije epruvete usuti po 2 mL rastvora uree i u jednu dodati 3-4 kapi rastvora ureaze. Posle blagog zagrijavanja, u obje epruvete dodati par kapi rastvora fenolftaleina. Samo u epruveti u kojoj je dodata ureaza pojavljuje se intenzivno ljubičasta boja.

Ogled 10. Oksidacija mliječne kiseline

Supstituisane kiseline nastaju zamjenom jednog ili više atoma vodonika u alkil-nizu kiseline nekom grupom. Hidroksi- i keto-kiseline su najznačajnije sa biološke tačke gledišta jer u živim sistemima podliježu reakcijama oksidoredukcije. Jedna od veoma važnih hidroksi-kiselina je **mliječna kiselina** (IUPAC-ov naziv: α-hidroksi-propanska kiselina), čije se soli nazivaju **laktati**. Mliječna kiselina je bezbojna do žućkasta uljasta tečnost, koja je dobro rastvorna u vodi. Ulazi u sastav mlijeka i mliječnih proizvoda. U stanjima premora, izlučuje se u mišiće i taj proces je poznat kao zapaljenje (upala) mišića. Ona se u malim količinama nalazi u želudačnom soku, dok joj se koncentracija značajno povećava u slučaju malignih oboljenja ili teških oblika anemije.

Oksidacijom mliječne kiseline dobija se pirogrožđana, koja je krajnji proizvod glikolize – ciklusa biohemijskog razlaganja glukoze. U mišićima se u toku fizičkog napora, tj. nedostatka kiseonika pirogrožđana kiselina konvertuje u mliječnu pod dejstvom enzima laktat-dehidrogenaze (LDH). Mliječna kiselina se dejstvom nekog oksidacionog agensa oksiduje do pirogrožđane, koja dekarboksilacijom daje acetaldehid, a koji se dalje oksiduje do sirćetne kiseline.



Reagensi: Mliječna kiselina, rastvor kalijum-permanganata, rastvor sulfatne kiseline (1:1)

Pribor: Epruveta, plamenik

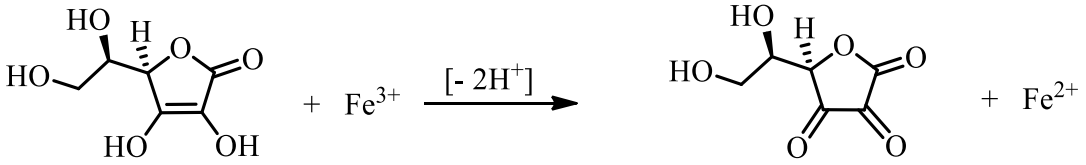
Postupak: U epruvetu sipati 1 mL mliječne kiseline, 2 mL rastvora kalijum-permanganata i 1-2 mL rastvora H_2SO_4. Reakcionu smješu pažljivo zagrijati na plameniku.

Karakteristična ljubičasta boja kalijum-permanganata se gubi, a javlja se prijatan miris acetadehida.

Ogled 11. Dokazivanje vitamina C

Vitamin C (*L*-askorbinska kiselina) je bijela praškasta supstanca kiselog ukusa koja se lako rastvara u vodi. Prvi put je u čistom stanju izolovan iz kore nadbubrežne žlijezde i iz crvene paprika. Spada u slabe kiseline (jača je kiselina od sirćetne, ali je slabija od limunske i mliječne). Nalazi se u skoro svim vrstama voća i povrća. Raspada se na povišenoj temperaturi (od 60 ^{o}C pa naviše), nakon dužeg kontakta sa vazduhom ili bazama. U kiseloj sredini je stabilan. Biohemijski značaj mu se ogleda u prenosu vodonikovih jona i omogućavanja vršenja reakcija hidroksilacije – uvođenja OH-grupe u druge molekule. Sinteza **kolagena** (koji gradi kosti, kožu i hrskavicu) je nemoguća bez prisustva vitamina C. Veće količine vitamina C se nalaze u kori nadbubrežne žlijezde i tu se koristi za reakciju prevođenja holesterola u kortikosteroide. Sa izuzetkom mišića, velike količine ovog vitamina se nađene u svim tkivima i organima sa visokom metabolitičkom aktivnošću.

Lako se oksiduje pa ima važnu ulogu kako kao biološki redoks-sistem tako i kao moćan antioksidans. Smanjuje koncentraciju ukupnog holesterola i triglicerida u krvi. Dnevne doze ovog vitamina za odraslog čovjeka su oko 70 mg.[8] Nedostatak vitamina C izaziva skorbut – oboljenje direktno povezano sa nemogućnošću sinteze kolagena, a koje se manifestuje pojavom bledila, depresije, a u težim slučajevima nastaju otvorene rane i gubitak zuba, slabljenje kostiju pa čak i smrt. Eksperimentalno, u stanju je da potpuno zaustavi malignu transformaciju ćelija, a dokazano je da smanjuje mortalitet kod ljudi sa kardiovaskularnim oboljenjima, a pojačava i efikasnost imunog sistema. Vitamin C lako redukuje Fe^{3+}-jon do Fe^{2+}-oblika. Fe^{2+} je oblik gvožđa koji ima biološku ulogu (ugradnja u hem, tj. hemoglobin), dok je Fe^{3+}-forma štetna po eritrocite.[9] Istina, i trovalentni oblik gvožđa može da se veže za hem iz hemoglobina (takozvani met-hemoglobin), ali takva forma hemoglobina nema sposobnost vezivanja kiseonika, pa samim ti ni njegovog prenošenja kroz krv. Sama redukcija trovalentnog gvožđa u dvovalentno stanje nije jednostavan proces, tako da se ovom reakcijom pokazuje redukciona moć askorbinske kiseline.



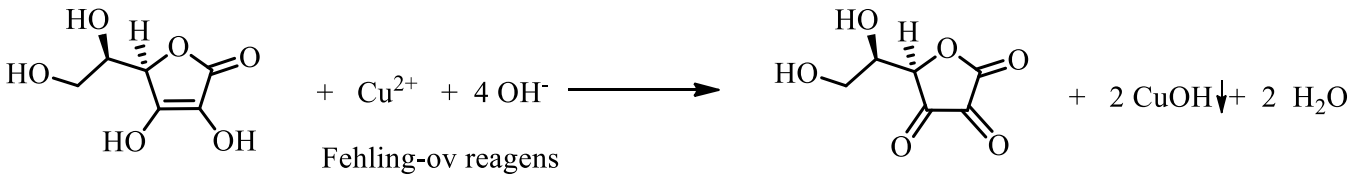
L-Askorbinska kiselina (vitamin C)

L-Dehidroaskorbinska kiselina

[8] Maksimalna količina vitamina C koju čovjek može unijeti u organizam u toku 1 dana je 20 g. Međutim, dugotrajno uzimanje velikih količina ove supstance može oštetiti želudac, povisiti arterijski krvni pritisak i narušiti funkcije bubrega.

[9] Zbog ove reakcije nutricionisti savjetuju sa bi zelenu salatu (koja je bogata gvožđem) trebalo začiniti limunom (bogat vitaminom C) kako bi se pospiješilo unošenje redukovanog oblika gvožđa.

Redukcione osobine vitamina C su toliko izražene da je on u stanju da iz rastvora srebrovih soli trenutno izdvoji elementarno („koloidno”) srebro već na sobnoj temperaturi. U reakciji sa Fehling-ovim reagensom, takođe na sobnoj temperaturi, dolazi do taloženja žutog taloga koji potiče od CuOH (kada se ova reakcija izvodi sa aldehidima ili šećerima, reakcionu smješu je neophodno zagrijati).



Sa jačim oksidacionim sredstvima od jona prelaznih metala (npr. $KMnO_4$), dolazi do trenutne reakcije.

Reagensi: Rastvor vitamina C[10], rastvor gvožđe(III)-hlorida, rastvor srebro-nitrata, Feling I, Feling II, rastvor kalijum-permanganata

Pribor: Epruvete

Postupak: * U epruvetu sipati oko 1 mL rastvora vitamina C i dodati 2 kapi rastvora $FeCl_3$. Žuta boja ovog rastvora odmah se gubi usled redukcije Fe^{3+}-jon do Fe^{2+}-oblika.

* U epruvetu sipati 2 mL rastvora vitamina C i dodati par kapi rastvora $AgNO_3$. Bistar rastvor se polako zamućuje da bi se vrlo brzo izdvojila suspenzija koloidnog srebra sive boje.

* 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 vodenog rastvora vitamina C. Odmah po dodatku stvara se žuti talog od CuOH, koji stajanjem (ili zagrijavanjem) prelazi u mrko-crveni talog Cu_2O.

* U 2 mL rastvora vitamina C dodati 1-2 kapi vodenog rastvora kalijum-permanganata. Intenzivna ljubičasta boja permanganata se odmah gubi prilikom dodira sa rastvorom vitamina.

[7] Vodeni rastvor vitamina C se razgrađuje stajanjem i na svjetlosti, pa se priprema neposredno pred upotrebu.

Zadaci za vježbanje

1. Napisati strukturne formule sljedećih jedinjenja:

a. 2-hlor-propan
b. 2-metil-pentan
c. 4-etil-2,3,4-trimetilnonan
d. 3,3-dietil 2,4,6-trimetilheptan
e. 3-dietil 2,2,7-trimetil 6-propilnonan
f. 2,5-dimetil-2-okten
g. 4,4-dietil 5,6,6-trimetil 2-okten
h. 4,7-dietil 2,6-dimetil 2,5-nonadien
i. cis-2-buten
j. 4,5-dietil 3,4,5,6-tetrametil 1-oktin
k. 2-metil-3-hidroksi-toluen
l. 2-metil-2-propanol
m. fenol
n. 3-etil 1-metil cikloheksen
o. 2-butanon
p. 2-metil-3-heksanon
q. 2-metil-3-pentanon
r. 2-metil-butanska kiselina
s. anhidrid etanske kiseline
t. anhidrid propanske kiseline
u. 3-metil-pentanska kiselina
v. etil-metanoat
w. Na-benzoat
x. etil-etanoat
y. metil-butanoat
z. jabučna kiselina

2. Napisati strukturne formule sljedećih jedinjenja:

a. acetil-salicilna kiselina
b. 2-pentin
c. 2,2-dimetil-propan
d. 5,5-dietil 6,6-dimetil 4,4-dipropil 2-okten
e. kalijum-benzoat
f. 3,3-dimetil-2-pentanon
g. 3,3-dietil 2,4,6-trimetiloktan
h. 3,3-diizopropil-2-metil-heptan
i. o-hidroksi benzoeva kiselina
j. izobutil-butanoat
k. o-krezol
l. 4-metil-1,3-heksadien
m. β-metil-heksanska kiselina
n. 4-izopropil-5-propiloktan
o. 2-metil 3-heksanon
p. metil-cikloheksan
q. 5-etil 2,6-dimetil 3-hepten
r. 3,5,5-trietil 2,3-dimetilheptan
s. limunska kiselina
t. 2,2,3-trihidroksi-butan
u. α-hidroksi-butanska kiselina
v. natrijum-etanolat
w. 2,2-dihidroksi-3-metil-heksan
x. 1,2-dimetil-cikloheksan
y. 1,3-dietil-cikloheksan
z. terc-butanol

3. Kod kojih od navedenih jedinjenja je moguća geometrijska izomerija? a)1-buten b)2-buten c)2-metil-2-buten d)1-penten e)2-penten f) 3-metil-4-etil-3-heksen

4. Predstaviti hemijskom jednačinom sljedeće reakcije i imenovati dobijena jedinjenja:

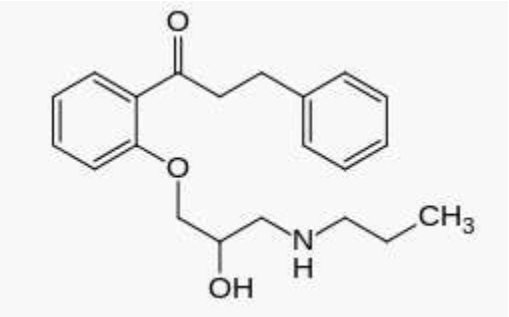
a. 2-propanol + H_2SO_4
b. 2-propanol + $KMnO_4$
c. 2-propanol + $Mg(OH)_2$
d. propanon + 1 mol etanola
e. 1-hlorpropan + 1 mol KOH
f. 2-butin + 1mol HBr
g. metanol + metanska kiselina, H^+
h. propanska kiselina + 2-propanol, H^+

i. etan + $Cl_2/h\upsilon$
j. eten + H_2/Pt
k. propanska kiselina + Na
l. etanal + 2 mola etanola
m. 2,2-dihlor-butan + 2 mola KOH
n. oksalna kiselina + 2 mola KOH
o. salicilna kiselina + NaOH
p. benzoeva kiselina + NaOH
q. propanska kiselina + $Ca(OH)_2$
r. etanal + 1 mol 2-butanola
s. metanal + butanal
t. propanon + butanal
u. etanska kiselina + izopropil-alkohol, H^+
v. benzen + HNO_3, H^+
w. 2-butin + HCl (2mol)
x. 1,5-heksadien + HBr (1mol)

5. Prikazati logičnu šemu hemijskih reakcija za sintezu butanske kiseline polazeći od 1,1-dibrom-butana.
6. Napisati jednačinu oksidacije 2-metil-1-propanola i imenovati dobijeno jedinjenje.
7. Napisati jednačinu oksidacije etanola u kiseloj sredini kalijum-permanganatom.
8. Atom vodonika sa prvog ugljenikovog atoma u 3-metilheksanu zamijenjen je 2-propil grupom. Napisati strukturnu formulu i naziv nastalog jedinjenja.
9. Atom vodonika sa drugog ugljenikovog atoma u 4-etil 3-metil heptanu zamijenjen je izopropil grupom. Napisati strukturnu formulu i naziv nastalog jedinjenja.
10. Koji je sporedni proizvod adicije HCl na 1,3-butadien? Predstaviti hemijskom jednačinom.
11. Koliko ima primarnih, sekundarnih, tercijarnih i kvartenernih C-atoma u molekulu 3,3-dietil-2,4,4,6,6-pentametil-5,5-dipropil oktana?
12. Koje jedinjenje nastaje u reakciji oksalne kiseline i 2 mola 2-butanola? Prikazati hemijskom jednačinom.
13. Hemijskom jednačinom prikazati građenje obojenog kompleksa fenola sa $FeCl_3$.
14. Hemijskim jednačinama prikažite logičan slijed za dobijanje 1-butanola polazeći od butana, koristeći samo neorganske reagense.
15. Navesti sve moguće proizvode aldolne kondenzacije propanona i etanala.
16. Koliko primarnih, sekundarnih i tercijernih ugljenikovih atoma ima u molekulu 2,3,4-trimetil pentana?
17. Koje jedinjenje nastaje oksidacijom 1,2-dimetil-benzena? Napisati hemijsku jednačinu.
18. Polazeći od a) propena, b) propina, c) propanona prikazati sintezu 2-propanola.
19. Napisati formulu jednog alkohola koji daje pozitivnu jodoformsku probu. Napisati zatim i reakciju oksidacije izabranog alkohola.
20. Kako se zovu jedinjenja koja nastaju u reakciji aldehida sa: a) jednim molom b) dva mola alkohola? Hemijskom jednačinom predstaviti reakciju butanala sa 2 mola etanola i imenovati dobijeno jedinjenje.
21. Napisati formulu najjednostavnijeg aldehida koji pokazuje optičku izomeriju. Imenovati to jedinjenje.

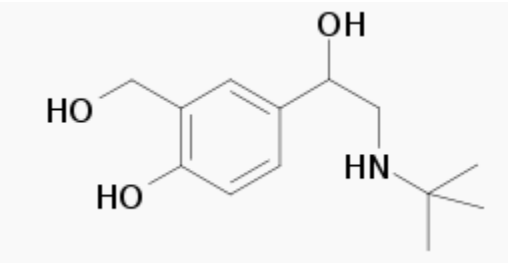
22. Hemijskom jednačinom predstaviti reakciju između izopropil-alkohola i metanske kiseline. Imenovati dobijeno jedinjenje a zatim napisati jednačinu reakcije tog jedinjenja sa metanolom.
23. Hemijskom jednačinom prikazati reakciju između propanske kiseline i etanola u kiseloj sredini. Imenovati nastali proizvod reakcije. Kojoj grupi jedinjenja on pripada?
24. Prikazati logičan slijed reakcija za sintezu etil-etanoata polazeći od etina, koristeći samo neorganske reagense.
25. Aldehidi su jedinjenja koja, za razliku od ketona, reaguju sa Tolensovim reagensom. Šta je Tolensov reagens? Predstaviti Tolensovu reakciju na propanal.
26. Hemijskom jednačinom predstaviti reakciju između 2-propanola i metanske kiseline u kiseloj sredini, a zatim imenovati dobijeni proizvod.
27. Koliko postoji različitih butanola? Da li neki od njih pokazuje optičku izomeriju?
28. Prikazati logičnu hemijsku šemu reakcija kojima se iz propana dobija propanska kiselina.
29. Kojom reakcijom možemo razlikovati aldehide od ketona? Objasniti na primjeru butanala i butanona.
30. Hemijskom jednačinom prikazati jodoformsku reakciju na proizvoljno odabranom ketonu.
31. Hemijskom jednačinom prikazati reakciju između sek-butanola i etanske kiseline u kiseloj sredini i imenovati dobijeno jedinjenje.
32. Koji su mogući proizvodi aldolne adicije između propanona i butanala?
33. Koja jedinjenja nastaju oksidacijom: a) toluena, b) p-ksilena? Predstaviti hemijskim jednačinama.
34. Koliki je oksidacioni broj tercijarnog ugljenikovog atoma u 2-metil-propanu?
35. Aspirin je lijek koji se koristi protiv blažih bolova, kao antipiretik, protiv zapaljenja, ali i u prevenciji infarkta miokarda. Prikazati njegovu sintezu, ako su reaktanti salicilna kiselina i anhidrid etanske kiseline.
36. Jodoform (CHI_3) je jedinjenje koje je tokom XX vijeka imalo široku primjenu u medicini kao lokalni anestettik i antiseptik. Prikazati njegovu sintezu polazeći od metana.
37. Hemijskom jednačinom prikazati reakciju između oksalne kiseline i 2 mola etanola u kiseloj sredini. Imenovati dobijeno jedinjenje.
38. Navesti sve moguće proizvode aldolne adicije između etanala i propanona.
39. Koja od navedenih jedinjenja daju obojeni kompleks sa gvožđe (III)-hloridom?
    m-krezol; acetil-salicilna kiselina; α-naftol; salicilna kiselina; benzaldehid
40. Napisati formule i imena jedinjenja koja nastaju energičnom oksidacijom 5-metil-2-heksanona.
41. Napisati formulu i naziv najjednostavnijeg alkena koji pokazuje optičku izomeriju.

42. Kod kojeg od navedenih jedinjenja *nije* moguća geometrijska izomerija? 1,2-dihloreten; 1-hlor-propen; 1,2-dihlorpropan; 2,4-heksadien?
43. Napisati formule i nazive po jednog alkohola, aldehida i ketona sa kojima *nije* moguće izvesti jodoformsku reakciju.
44. Napisati formule i nazive jedinjenja koja nastaju mononitrovanjem toluena.
45. Napisati jednačinu oksidacije 4,5-dimetil-2-heksanola i imenovati dobijeno jedinjenje. Koji proizvodu nastaju njegovom oksidacijom?
46. Predstaviti hemijskom jednačinom sintezu butanona polazeći od 1-butina.
47. Hemijskim jednačinama reakcija predstaviti adiciju vode na 3-heksin, u prisustvu Hg^{2+} jona. Imenovati dobijeno jedinjenje.
48. Napišite formule a) bromida; b) anhidrida; c) etil-estra; d) amida; e) N-metil N-etil amida β-hidroksi butanske kiseline. Sa koliko molekula NaOH može reagovati ova kiselina? Napisati hemijsku jednačinu.
49. Napisati jednačinu hemijske reakcije 1-propina sa jednim molekulom HBr. Imenovati dobijeno jedinjenje. Da li ono pokazuje optičku izomeriju? Ako je odgovor potvrdan, napisati optičke izomere.
50. Hemijskom jednačinom predstaviti reakciju između 2-etil pentanala sa: a) etanolom b) etanalom c) etil-aminom i imenovati dobijene proizvode.
51. Napišite jednačine hemijskih reakcija 4-butil 5-metil 2-nonena sa: a) HCl; b) KMnO4; c) H2O i imenovati dobijene proizvode.
52. Hemijskom jednačinom prikazati reakciju između 2-pentanona i etanala. Imenovati dobijeni proizvod reakcije, a zatim zaključiti da li on pokazuje optičku izomeriju i da li daje pozitivnu jodoformsku reakciju. Obrazložiti odgovore.
53. Hemijskom jednačinom prikazati reakciju između propanoil-hlorida i natrijum-etanoata? U koju grupu jedinjenja spada dobijeni proizvod reakcije?
54. Koje se jedinjenje dobija oksidacijom 4,4,5-trimetil-2-heksanola? Hemijskom jednačinom predstavite reakciju između tog jedinjenja i fenil-hidrazina?
55. Napisati strukturnu formulu najjednostavnijeg ketona koji pokazuje optičku izomeriju, a zatim napišite jednačinu reakcije između tog ketona i 2 molekula 2-propanola.
56. Na primjeru molekula Propafenona, lijeka koji se široko upotrebljava u terapiji srčanih aritmija, odgovoriti na sljedeća pitanja:



a. Izvedite molekulsku formulu Propafenona.
b. Koje funkcionalne grupe u molekulu Propafenona prepoznajete? Zaokružite ih i imenujte ih.
c. Sa koliko najviše molekula etanola može reagovati molekul Propafenona? Obrazložite.

57. Na osnovu hemijske formule Salbutamola, odgovorite na sljedeća pitanja:



a. Izvedite molekulsku formulu Salbutamola.
b. Sa koliko molekula NaOH bi molekul Salbutamola mogao reagovati? Napišite reakciju.
c. Koliko sekundarnih ugljenikovih atoma ima molekul Salbutamola?

Vježba br. 6

UGLJENI HIDRATI

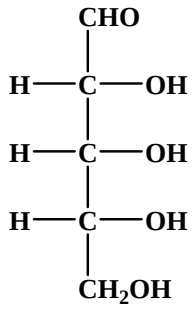
Ugljeni hidrati (šećeri ili saharidi) predstavljaju najrasprostranjenija prirodna organska jedinjenja. Po hemijskoj strukturi predstavljaju polihidroksilne aldehide ili ketone, kao i njihove polimere. Dijele se na **monosaharide** (šećeri koji se dalje ne mogu razlagati), **oligosaharide** (sadrže od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

$$6\,CO_2 + 6\,H_2O \xrightarrow[\text{hlorofil}]{\text{svjetlost}} C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2$$

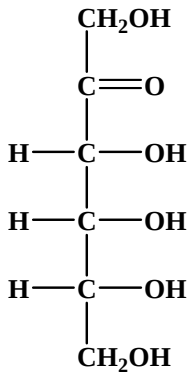
Primarno, šećeri su izvori energije za sva živa bića, ali se često mogu naći i kao gradivni materijal funkcionalnih biomolekula (glikoproteini, nukleinske kiseline i sl.). Zbog svoje visoke rastvorljivosti u vodi monosaharidi i niži oligosaharidi se vezuju za proteine i lipide i na taj način značajno povećavaju njihovu rastvorljivost.

Empirijska formula najvećeg broja jednostavnih ugljenih hidrata je $C_n(H_2O)_n$, pa se oni smatraju hidratima ugljenika. Mnogi su poznati iz svakodnevnog života: **glukoza** ili grožđani šećer je monosaharid, **fruktoza**[11] se nalazi u voću, **skrob** je polisaharid kog ima u krompiru, žitaricama i voću, **celuloza**[12] ulazi u sastav svih biljaka i daje im potporu, a **saharoza** ili obični bijeli šećer se koristi kao zaslađivač.

Šećeri sa aldehidnom funkcionalnom grupom zovu se **aldoze**, a sa keto-grupom **ketoze.** Prema broju ugljenikovih atoma dijele se na: **trioze** (3 C atoma), **tetroze** (4), **pentoze** (5)**, heksoze** (6)**, heptoze** (7)... Ugljeni hidrati se najčešće predstavljaju **Fišerovim** ili **Hejvortovim projekcionim formulama**:

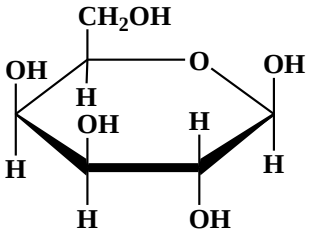


Aldopentoza



Ketoheksoza

(Fišerove projekcione formule)



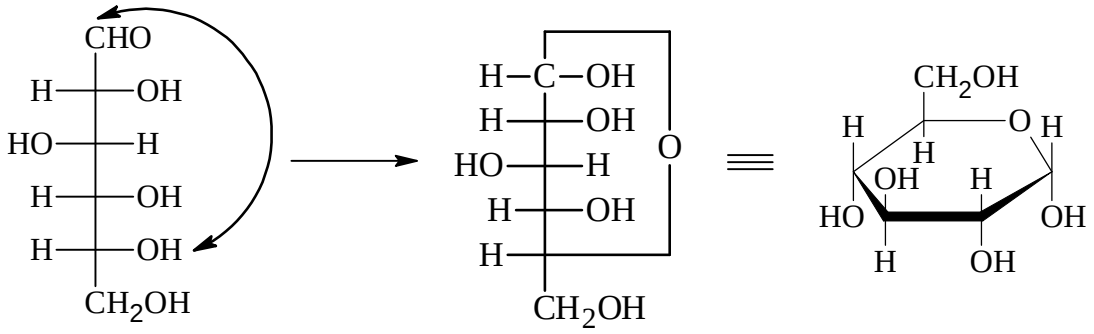
Piranozni oblik šećera

(Hejvortova projekciona formula)

[11] Fruktoza je najslađi prirodni šećer. Zbog njenog prisustva u medu, on je slađi od običnog bijelog šećera.

[12] Celuloza u prosjeku čini oko 30% mase biljke (osim pamuka, koji je 98% celuloza), pa to celulozu čini najrasprostranjnijim orgasnkim jedinjenjem u prirodi.

Jedan od najvažnijih monosaharida i, uopšte, ugljenih hidrata je glukoza. Spada u grupu aldoheksoza:



Prevođenje Fisher-ove formule L-glukoze u Haworth-ovu formulu α-D-glukopiranoze

Kod čovjeka se glukoza nalazi u krvi, a deponuje se u jetri u obliku polisaharida **glikogena**. Koncentracija glukoze u krvi ima referentnu vrijednost i održavanje (homeostaza) te koncentracije je važno za normalno funkcionisanje svih organa, a posebno centralnog nervnog sistema. Iz krvi glukoza prelazi u ćelije gdje se razgrađuje, na račun čega se dobija energija. Osim toga, može poslužiti i za sintezu drugih šećera.

Ogled 1. Rastvorljivost ugljenih hidrata

Prostiji šećeri su bijele kristalne čvrste supstance sa odličnom rastvorljivošću u vodi, dok su polisaharidi čvrste praškaste supstance i u vodi se slabije rastvaraju. Kristaličnost 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.

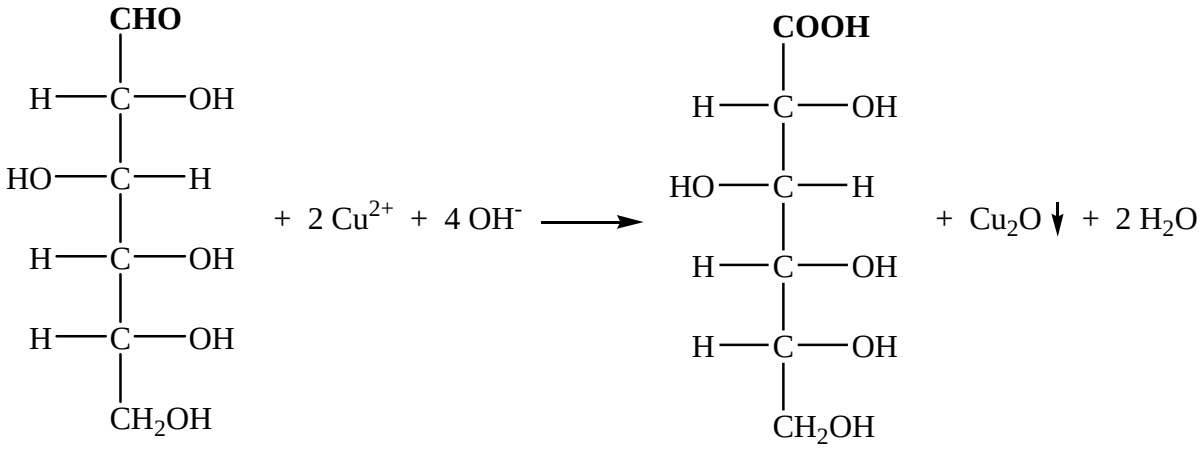
Reagensi: Glukoza, saharoza, skrob, destilovana voda
Pribor: Epruvete, špatula
Postupak: U četiri epruvete dodati na vrhu špatule ugljene hidrate prema navedenom redosledu. Zatim u svaku dodati po 3 mL vode, protresti epruvete i posmatrati da li se i koliko brzo određeni šećer rastvara u vodi.

1. <u>Dokazivanje aldehidne grupe šećera</u>

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 prisusutvu **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.

Ogled 2. Fehling-ova reakcija na glukozu

Felingov reagens se priprema miješanjem istih zapremina Felinga I (vodeni rastvor $CuSO_4$) i Felinga II (rasvor NaOH i K-Na-tartarata u vodi). Zagrijavanjem aldoze sa navedenim reagensom dolazi do taloženja bakar(I)-oksida, crvene boje:



Glukoza Glukonska kiselina

Reagensi: Vodeni rastvor glukoze, 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 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.

Ogled 3. Neslerova reakcija sa ugljenim hidratima

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 aldehid ili keton. Naime, sa aldozama nastaje sivi talog koji potiče od elementarne žive, dok se u reakciji sa ketozama formiraju rastvorni adicioni proizvodi koji su obojeni. To ovu reakciju čini dobrom metodom za razlikovanje aldehida od ketona, odnosno aldoza od heksoza.

Reagensi: Rastvor glukoze, Neslerov reagens

Pribor: Epruveta, vodeno kupatilo

Postupak: U epruvetu sipati 2 mL rastvora glukoze i dodati oko 1 mL Neslerovog reagensa. Sadržaj epruvete zagrijati u vodenom kupatilu. Pojavljuje se zamućenje sive boje koje potiče od elementarne žive[13], čime je dokazana aldehidna grupa.

2. Dehidratacione reakcije

Jake neorganske kiseline prilikom zagrijavanja sa ugljenim hidratima vrše dehidrataciju, pri čemu se iz monosaharida dobijaju furfurali. Furfurali imaju osobinu da sa fenolima grade karakteristično obojena kondenzaciona jedinjenja, pa se ta reakcija koristi kao za identifikaciju tako i za razlikovanje pojedinih klasa šećera.

Ogled 4. Molish-ova reakcija

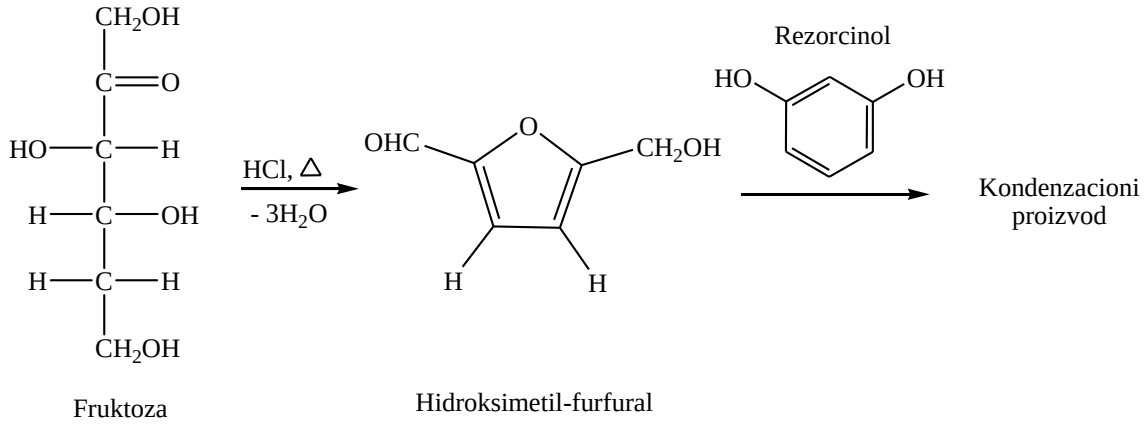
Svi monosaharidi (slobodni ili vezani u biomolekulima) podliježu reakciji dehidratacije kada se tretiraju koncentrovanom sumpornom kiselinom uz zagrijavanje. Kada se dehidratacioni adukt pomiješa sa Molish-ovim reagensom (rastvor α-naftola u etanolu) dolazi do nastajanja ljubičasto-obojenih jedinjenja.

Reagensi: Molish-ov reagens, rastvor glukoze, konc. H_2SO_4
Pribor: Epruveta
Postupak: U epruvetu sipati oko 3 mL rastvora glukoze, par kapi Molish-ovog reagensa i smješu dobro homogenizovati. Zatim niz zid epruvete pažljivo uliti oko 2 mL koncentrovane sumporne kiseline. Na dodirnoj površini između dva sloja formira se purpurno ljubičasti prsten.

Ogled 5. Selivanovljeva reakcija na fruktozu

Selivanovljeva reakcija je karakteristična samo za ketoze, pa je pogodna za njihovo razlikovanje od aldoza. Zasniva se na 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.

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



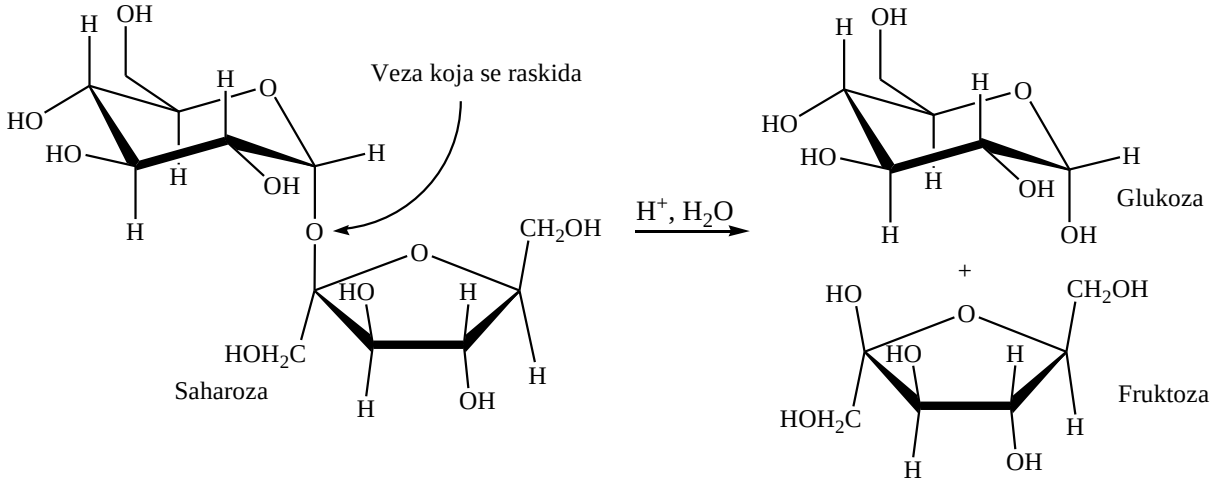
Reagensi: Vodeni rastvori fruktoze i glukoze, Selivanovljev reagens

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.

Ogled 6. Inverzija saharoze

Saharoza (obični, bijeli ili konzumni šećer) 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.

Ogled 7. Dokazivanje skroba

Reagensi: Rastvor skroba, Lugolov rastvor, Fehling I, Fehling II

Pribor: Epruvete

Postupak: ***** U jednu epruvetu sipati oko 1 mL rastvora skroba i dodati 1-2 kapi Lugolovog rastvora. Pojavljuje se intenzivno plava boja.

* U drugoj epruveti najprije napraviti 2 mL Fehling-ovog rastvora i dodati 1 mL rastvora skroba. Epruvetu zagrijati na vodenom kupatilu i zaključiti da li dolazi do građenja taloga bakar(I)-oksida, odnosno da li skrob ima redukcione osobine.

Zadaci za vježbanje

1. Napisati strukturne formule sljedećih jedinjenja:
   a. α-D-glukopiranoza
   b. N-acetil-glukozamin
2. Haworth-ovom formulom predstaviti N-acetil-galaktozamin.
3. Haworth-ovim formulama predstaviti anomerne oblike glukopiranoze.
4. Haworth-ovom formulom predstaviti glukozo-6-fosfat.
5. Napisati formulu 1,5-laktona D-glukonske kiseline.
6. Haworth-ovom formulom predstaviti jedan neredukujući disaharid po izboru.
7. Haworth-ovom formulom predstaviti α-D-ribofuranozu.
8. Haworth-ovom formulom predstaviti α-D-glukopiranozil-β-D-fruktofuranozid. Koje je njegovo trivijalno ime?
9. Haworth-ovom formulom predstaviti molekul laktoze. Da li je ona redukujući ili neredukujući disaharid?
10. Haworth-ovom formulom predstaviti izopropil estar α-D-glukuronske kiseline.
11. Haworth-ovom formulom predstaviti etil estar β-D-glukuronske kiseline.

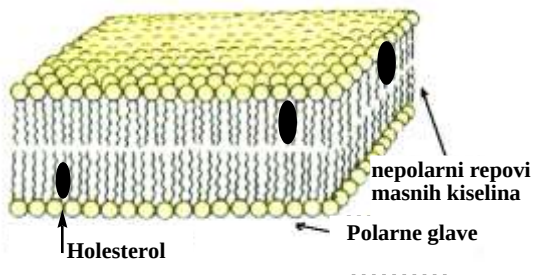
12. Koja od navedenih jedinjenja daju pozitivnu Felingovu reakciju: etanol, butanon, butanal, sirćetna kiselina, mravlja kiselina, aceton, fruktoza, metanol, acetaldehid, 2-metil-3-pentanon, formaldehid, skrob?
13. Fisher-ovom formulom predstaviti C3 epimer D-glukoze.
14. Hemijskom jednačinom predstaviti reakciju između D-glukoze i hidrazina.
15. Konformacinim formulama prikazati anomerne forme D-glukoze.
16. Haworth-ovom formulom predstaviti D-fruktozo-6-fosfat.
17. Hemijskom jednačinom prikazati Felingovu reakciju na glukozu.
18. Šta su epimeri? Haworthov-om formulom prikazati C2 i C4 epimer glukoze i imenovati ih.
19. Glukozo-6-fosfat, fruktozo-6-fosfat i dihidroksiacetonfosfat su intermedijeri glikolize. Napisati njihove formule.
20. Da bi se glukoza mogla koristiti u našim ćelijama, mora se prvo fosforilisati. Time nastaje glukozo-6-fosfat, koji se zatim prevodi u fruktozo-6-fosfat. Prikazti Fisher-ovim formulama ova dva jedinjenja.
21. Haworth-ovom formulom prikazati molekul glukuronske kiseline.
22. Fisher-ovom formulom prikazati molekule galakturonske kiseline i glukozo-6-fosfata.
23. Hemijskom jednačinom prikazati Benediktovu reakciju na glukozu.
24. Napisati formulu i ime alkohola koji se dobija redukcijom manoze.
25. Fisherov-im formulama prikazati: a) C3 epimer galaktoze, b) glukozo-6-fosfat.
26. Hemijskom jednačinom prikazati hidrolizu saharoze.
27. Kao krajnji proizvodi glikolize nastaje pirogrožđana kiselina, koja se u ćeliji, u odsustvu kiseonika redukuje u mlječnu kiselinu. Napisati formule ove dvije kiseline, kao i Fisher-ovu formulu supstrata za glikolizu.
28. Napisati hemijsku formulu α-D-glukopiranozil-1,1‘-α-D-glukopiranozida i odgovoriti da li je to redukujući ili neredukujući šećer.
29. a. Napisati hemijsku formulu β-D-glukopiranozil-1,4‘-D-glukopiranoze i odgovoriti da li je to redukujući ili neredukujući šećer?
    b. Hemijskom jednačinom prikazati dobijanje β-D-etilglukopiranozida.

Vježba br. 7

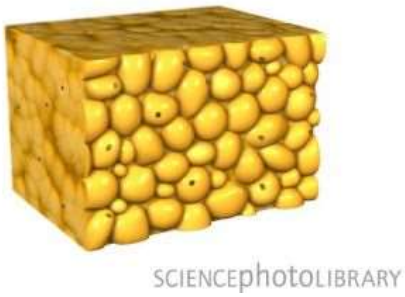
LIPIDI. PROTEINI

Lipidi su prirodni proizvodi koji su slabo rastvorni u vodi, a dobro se rastvaraju u nepolarnim organskim rastvaračima. U zavisnosti od toga da li se mogu hidrolizovati ili ne, lipidi se dijele na **hidrolizabilne** i **nehidrolizabilne.** Hidrolizabilni se dalje dijele na proste (estri glicerola i viših masnih kiselina) i složene (pored glicerola i masnih kiselina, sadrže još i aminoalkohole, fosfornu kiselinu, ugljene hidrate i slično).

Masti i ulja spadaju u klasu prostih hidrolizabilnih 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 kiselo-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 - sapuni). Prema tome, masti i ulja su po hemijskoj prirodi **estri,** (s obzirom na to 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. Značajni su i kao energetski rezervoari. Omega-kiseline su važne za pravilan rad srčanog mišića, a smatra se i da smanjuju vjerovatnoću za mnoga oboljenja.[14]



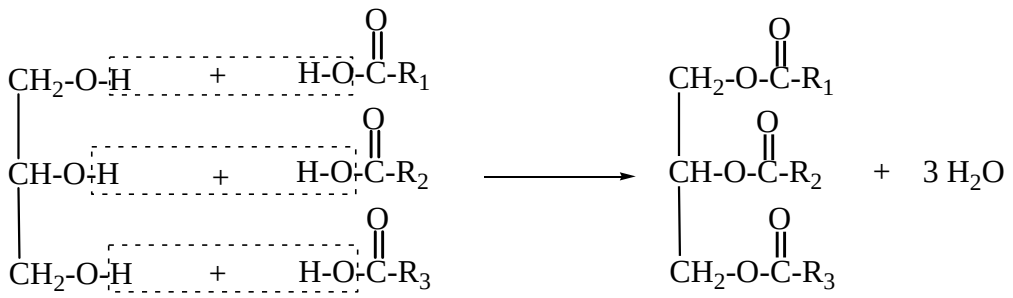
Ćelijska membrana (presjek)



Masno tkivo

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

[14] 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.

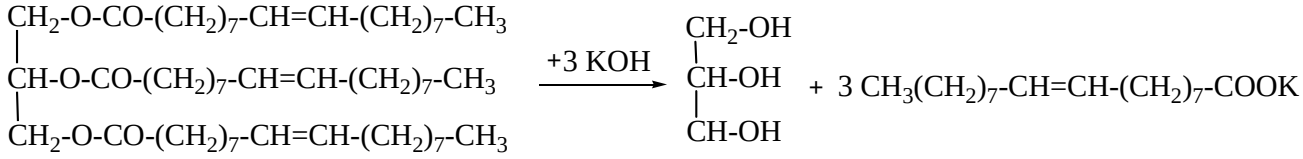


Glicerol Više masne kiseline Triglicerid

U prikazanoj jednačini R_1, R_2 i R_3 su ostaci viših masnih kiselina i to najšešće onih sa 12-20 ugljenikovih atoma. Kao što smo vidjeli, masne kiseline mogu biti zasićene (palmitinska, stearinska) i nezasićene (oleinska, arahidonska). 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.

Ogled 1. Hidroliza jestivog ulja i dobijanje sapuna

Pomenuto je da se hidroliza triglicerida može izvršiti kiselinama, bazama, ali se koriste i metode razlaganja pregrijanom vodenom parom i enzimske metode[15]. 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.



Glicerol-trioleat (ulje) Glicerol Kalijum-oleat (sapun)

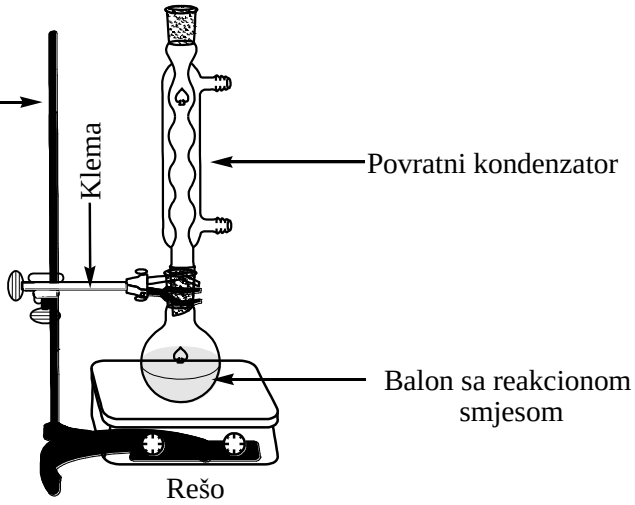
Reagensi: Čvrst kalijum-hidroksid, etanol, jestivo ulje

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

[15] 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.

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 oglede.



Aparatura za saponifikaciju ulja

Ogled 2. Akroleinska reakcija

Akroleinska reakcija spada u reakcije dehidratacije alkohola i služi za dokazivanje glicerola, a indirektno i masti i ulja (koje ga sadrže). Prilikom zagrijavanja glicerola sa nekim dehidratacionim sredstvom (razblažena sumporna kiselina, kalijum-hidrogensulfat, kalcijum-hlorid i sl.), iz glicerola se izdvajaju dva molekula vode i nastaje nezasićeni aldehid – **akrolein (**čije je ime po IUPAC-ovoj nomenklaturi **propenal)**. Akrolein ima oštar i neprijatan miris na zagorelu mast. On se oslobađa zagrijavanjem svih ulja i masti; izrazito je otrovan, citotoksičan i kancerogen pa je ovo razlog zbog čega jedno te isto ulje ili mast ne treba više puta koristiti za termičku pripremu hrane.

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}OH \\ | \\ CH\text{-}OH \\ | \\ CH_2\text{-}OH \end{array} \xrightarrow[\triangle]{KHSO_4} \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

Glicerol Akrolein

Reagensi: Glicerol, čvrst $KHSO_4$

Pribor: Epruveta, plamenik, drvena štipaljka, kašičica

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

Ogled 3. 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:

$$2\ CH_3(CH_2)_7\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOK\ +\ CaCl_2\ \rightarrow\ [CH_3(CH_2)_7\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COO]_2Ca\downarrow\ +\ 2\ KCl$$

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.

Ogled 4. Istiskivanje viših masnih kiselina iz njihovih soli

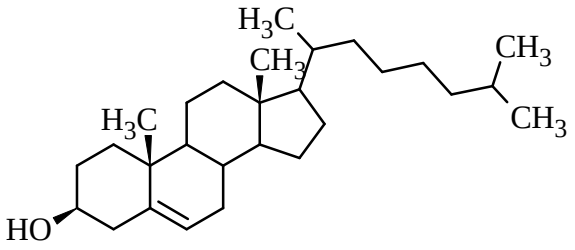
Istiskivanje viših masnih kiselina iz njihovih soli se odvija dejstvom mineralnih kiselina na sapune. Slobodne masne kiseline se izdvajaju na površini rastvora u vidu uljastih kapi (ukoliko se radi sa hidrolizatom ulja) ili bijelih grumuljica (kada su u pitanju hidrolizati masti).

$$CH_3(CH_2)_7\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOK\ +\ HCl\ \rightarrow\ CH_3(CH_2)_7\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH\downarrow\ +\ KCl$$

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.

Holesterol

Holesterol spada u klasu nehidrolizabilnih lipida. Po sastavu je sekundarni alkohol sa steranskom strukturom. Polarna OH-grupa mu daje amfibilni karakter, dok kondenzovani prstenovi obezbjeđuju čvrstinu.



Holesterol

Nalazi se u membranama svih ćelija, a u serumu (plazmi) je većim dijelom esterifikovan višim masnim kiselinama. Holesterol u koži prililom sunčanja prelazi u vitamin D_3 (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 HDL[16]. Veća koncentracija holesterola u krvi uzrokuje njegovo taloženje po unutrašnjim zidovima krvnih sudova i izazivanje ozbiljnih oboljenja (ateroskleroze na primjer). Holesterol se sintetiše 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.

Ogled 5: Dokazivanje holesterola Salkowsky-jevom metodom (*demonstraciono*)

U prisustvu smješe sulfatne kiseline, holesterol se dehidratiše 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.

Reagensi: Holesterol, hloroform, koncentrovana H_2SO_4

Pribor: Epruveta

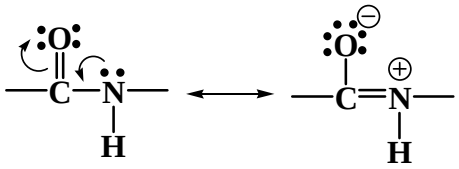
Postupak: U suvu epruvetu staviti na vrhu špatule holesterol i dodati mu oko 1 mL hloroforma u cilju rastvaranja. U hloroformski rastvor holesterola pažljivo niz zidove epruvete uliti koncentrovanu sulfatnu kiselinu. Na dodirnom sloju organske i kiselinske faze pojavljuje se žutocrveni prsten. Kada se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

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, vezivna tkiva, kožu, nerve...

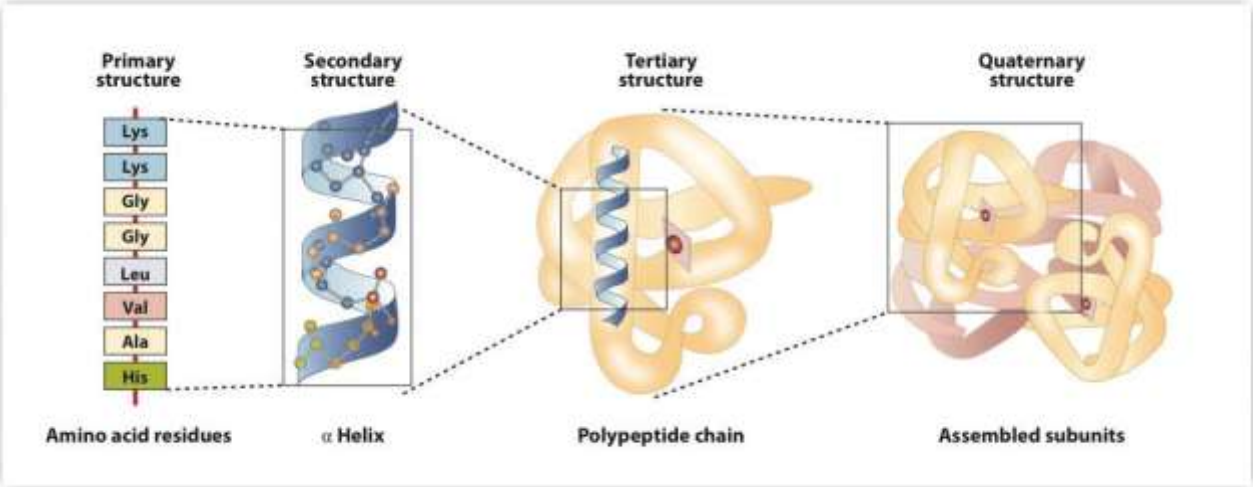
[16] **LDL** (engl. Low Density Lipoproteins) - lipoproteini niske gustine, transportuju holesterol i triacilglicerole iz jetre u tkiva i u kliničkom žargonu se označavaju kao ,,loš“ holesterol. **HDL** (engl. High Density Lipoproteins) – lipoproteini velike gustine transportuju holesterol iz tkiva u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

Po hemijskom sastavu proteini su biopolimeri **α-aminokiselina** i osobine samog proteina uslovljene su osobinama aminokiselina od kojih je izgrađen. ***Potpunom hidrolizom proteina kao krajnji proizvodi se dobijaju aminokiseline*.** 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, tako da je sama struktura rigidna (kruta). 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. **Primarna struktura** proteina podrazumijeva redosled vezivanja (sekvencu) aminokiselina koje ga grade. **Sekundarna struktura** predstavlja konformaciju polipeptidnog lanca (kičme) koja se stabilizuje vodoničnim vezama između peptidnih fragmenata u lancu. Najstabilnija i najučestalija sekundarna struktura je α-heliks. **Tercijarna struktura** podrazumijeva prostorni raspored svih atoma koji ulaze u sastav proteinskog molekula – to je zapravo način organizovanja sekundarnih struktura i stabilizovana je elektrostatičkim i hidrofobnim interakcijama, vodoničnim i disulfidnim vezama koje grade R-ostaci aminokiselina. Još viši nivo strukture, **kvaternarna**, podrazumijeva asocijaciju vise tercijarnih struktura (primjer hemoglobina).



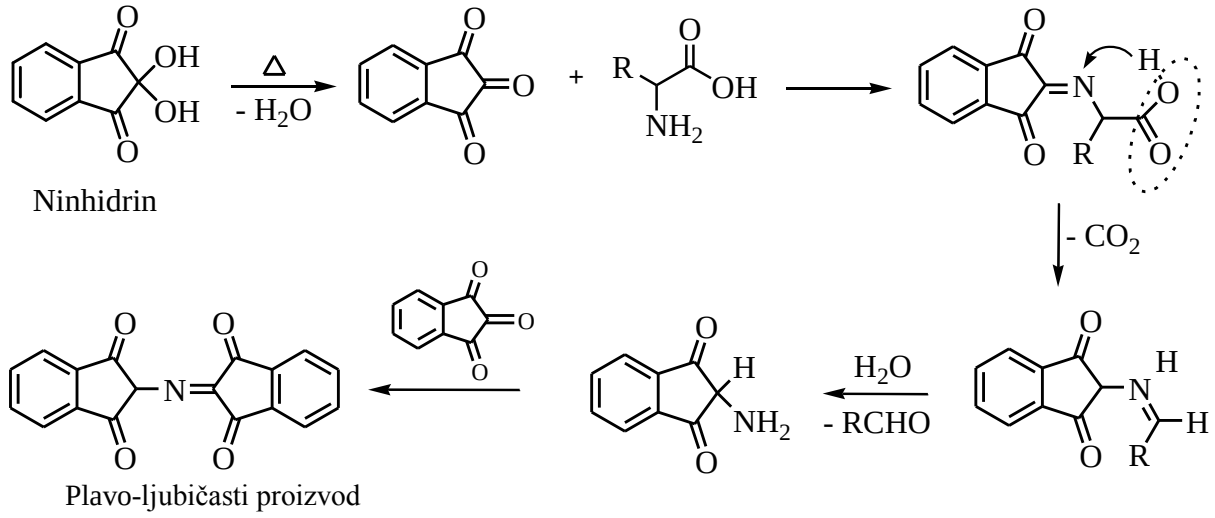
Kvalitativne reakcije proteina su podijeljene na dvije grupe:

- bojene reakcije proteina;
- taložne reakcije proteina.

1. Bojene reakcije proteina

Ogled 6. Ninhidrinska 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 bjelanceta[17], rastvor glicina, 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.
* Na isti način izvesti eksperiment samo što umjesto rastvora bjelanceta treba koristiti rastvor glicina.

Ogled 7. Biuretska reakcija

Biuretskom reakcijom dokazuje se prisustvo peptidne veze. Najmanje dvije peptidne veze moraju biti prisutne u molekulu da bi bile 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.

[17] 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.

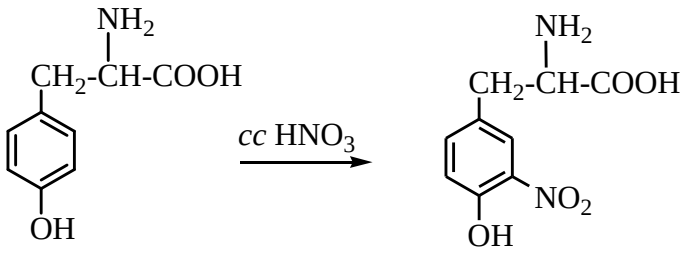
Reagensi: Vodeni rastvor bjelanceta, rastvor NaOH, rastvor $CuSO_4$

Pribor: Epruveta

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

Ogled 8. 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 HNO_3

Pribor: Epruveta, plamenik

Postupak: U epruvetu sipati oko 2 mL rastvora bjelanceta, dodati nekolike kapi koncentrovane azotne kiseline i zagrijati smješu. Izdvaja se talog žute boje.

Ogled 9. 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:

$$\underset{SH}{CH_2}\text{-}\underset{NH_2}{CH}\text{-}COOH + 3\,NaOH \longrightarrow \underset{OH}{CH_2}\text{-}\underset{NH_2}{CH}\text{-}COOH + Na_2S + 2\,H_2O$$

$$Na_2S + (CH_3COO)_2Pb \longrightarrow PbS\downarrow + 2\,CH_3COONa$$

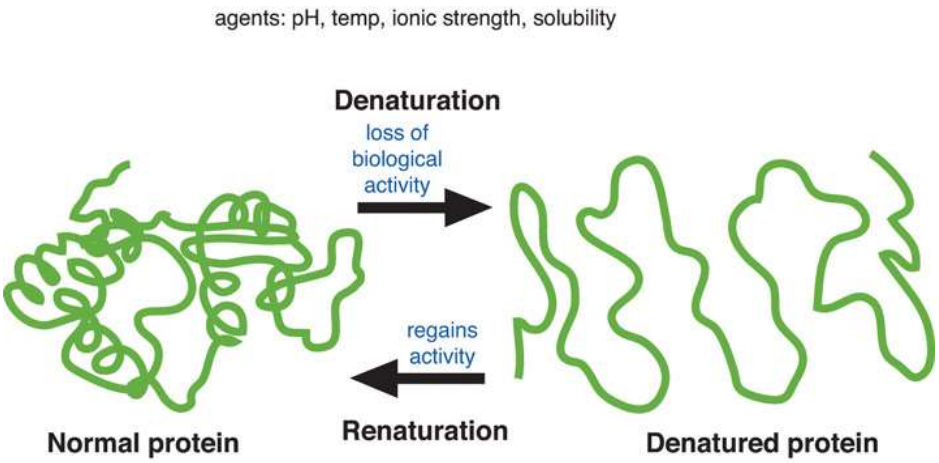
Reagensi: Vodeni rastvor bjelanceta, koncentrovan rastvor NaOH, rastvor $(CH_3COO)_2Pb$

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 zamućenja je pozitivan znak da je u ispitivanom proteinu bio prisutan sumpor.

2. Taložne reakcije proteina

Molekuli proteina u rastvoru imaju **nativnu** (biološki aktivnu, prirodnu) konformaciju, koja je direktno odgovorna za biološku aktivnost koju protein ima. Ova konformacija je strogo definisana svim nivoima strukture proteina, a informacija o njoj nalazi se u primarnoj strukturi. Proteini se mogu istaložiti iz rastvora na više načina. Solima lakih metala (NaCl, $MgCl_2$), amonijum-solima ($(NH_4)_2SO_4$) ili nekim organskim rastvaračima na niskim temperaturama (aceton, 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 ($HgCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, Cu-, Cd-soli i slično), koncentrovanih rastvora kiselina i baza (izazivaju dehidrataciju proteinskih čestica) ili 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.



Taložne reakcije proteina imaju veliki značaj u izučavanju proteina (izdvajanje proteina iz bioloških tečnosti, dokazivanje prisustva proteina u tečnostima gdje ne bi trebalo da ih bude, razdvajanje pojedinih frakcija proteina i slično).

Ogled 10. Reverzibilno taloženje proteina solima lakih metala

Princip ove metode je da pri visokim koncentracijama soli lakih metala (NaCl, $MgCl_2$) ili amonijum-soli dolazi do uklanjanja vodenog omotača sa molekula proteina usled hidratacije jona dodate soli. Opisano taloženje proteina drugačije se naziva **isoljavanje**.

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.

Ogled 11. Ireverzibilno taloženje proteina solima teških metala

Soli teških metala (žive, olova, kadmijuma) ireverzibilno talože proteine usled reakcije sa tiolnim grupama sumpornih aminokiselina koje čine protein. Zbog ove reakcije, soli teških metala su izuzetno toksične za cjelokupan živi svijet.

Reagensi: Vodeni rastvor bjelanceta, rastvor $(CH_3COO)_2Pb$, rastvor $HgCl_2$
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.

Ogled 12. Ireverzibilno taloženje proteina neorganskim kiselinama

Koncentrovane neorganske kiseline izazivaju izražene konformacione ali i kovalentne promjene u strukturi proteina na račun poremećenja izoelektrične tačke ili čak reakcije sa pojedinim bočnim aminokiselinskim nizovima, što za posledicu ima denaturaciju i taloženje proteina.

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.

Ogled 13. Ireverzibilno taloženje proteina organskim kiselinama

Slično neorganskim, i jake organske kiseline imaju identične efekte na stabilnost proteina.

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 CCl_3COOH. Protein se taloži u obliku bijelog taloga.

Ogled 14. Ireverzibilno taloženje proteina zagrijavanjem

Na povišenoj temperaturi protein gubi svoje prirodne osobine, dobru rastvorljivost i denaturiše se, usled raskidanja nekovalentnih interakcija (u prvom redu vodoničnih veza). Većina proteina se taloži na 50-55 ^oC.

Reagensi: Vodeni rastvor bjelanceta, razblažena CH_3COOH
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.

Zadaci za vježbanje:

1. Hemijskom jednačinom prikazati sintezu glicerol-1,2distereo-3-oleata, a zatim njegovu reakciju sa NaOH. Kako se naziva ova reakcija?
2. Hemijskom jednačinom prikazati sintezu alanil-metionil-glicina.
3. Hemijskom jednačinom prikazati sintezu glicerol-trioleata, a zatim reakciju njegove saponifikacije.
4. Hemijskom jednačinom prikazati sintezu arginil-valil-metionina.
5. Hemijskim jednačinama objasniti princip dokazivanja sumpora u aminokiselinama. Koje aminokiseline sadrže sumpor?
6. Napisati jednačinu saponifikacije na primjeru triolenoilglicerola.
7. Navesti formule i imena dvije aminokiseline čiji bočni ostaci imaju heterocikličnu strukturu.
8. Hemijskom jednačinom prikazati reakciju natrijum-palmitata sa HCl.
9. Aminokiseline histidin i triptofan podliježu dekarboksilaciji pri čemu nastaju histamin i triptamin. Predstaviti te reakcije hemijskim jednačinama.
10. Izvesti molekulsku formulu za metionil-valil-glicin.
11. Hemijskom jednačinom prikazati nastajanje glicerol-1-stearo-2-oleata, a zatim njegovu reakciju sa NaOH. Imenovati dobijene proizvode reakcije.

12. Glicerol je polihidroksilni alkohol koji ulazi u sastav nekih masti i ulja. Kojom reakcijom dokazujemo ovaj alkohol? Prikazati hemijskom jednačinom
13. Hemijskom jednačinom prikazati sintezu izoleucil-leucil-leucina.
14. Hemijskom jednačinom predstaviti dobijanje glicerol-2-stearata, a zatim njegovu saponifikaciju sa NaOH.