Oksidacija organskih spojeva

Čobanković, Iva

Undergraduate thesis / Završni rad

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:782670

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO – TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Iva Čobanković

Oksidacija organskih spojeva

završni rad

Osijek, 2014.

SVEUČILIŠTE J. J. STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Završni rad

Oksidacija organskih spojeva

Opća i analitička kemija

Predmetni nastavnik: Dr. sc. Milan Čačić, doc.

Student/ica: Iva Čobanković (MB: 3436/11)

Mentor: Dr. sc. Milan Čačić, doc.

Predano (datum):

Pregledano (datum):

Ocjena: **Potpis mentora:**

OKSIDACIJA ORGANSKIH SPOJEVA

Sažetak

Ovome radu bio je cilj obradit oksidaciju organskih spojeva. Kako bi razumjeli njihovu oksidaciju prvo su postavljeni temelji ovoga rada stoga je on podijeljen u dva poglavlja. Prvi dio se odnosi na oksidaciju u anorganskoj kemiji. U ovome poglavlju razjašnjeni su pojmovi kao što je oksidacijski broj, njegovo pravilno određivanje te koliko je maksimalno moguć pozitivan, odnosno negativan oksidacijski broj nekog atoma. Također, obrađene su i redoks reakcije te je razjašnjeno što su oksidacijska i redukcijska sredstva te kako se može odrediti je li neki spoj dobro oksidacijsko odnosno redukcijsko sredstvo. U drugom poglavlju možemo vidjeti da i organski spojevi ulaze u redoks-reakcije, ali pri tom prijelaz elektrona najčešće nije potpun. Nastaju promjene u kovalentnom vezivanju među atomima različite elektronegativnosti stoga se ovaj tip reakcija koristiti za sintezu organskih spojeva kao što su aldehidi, ketoni i karboksilne kiseline.

Ključne riječi: oksidacijski broj, redoks-reakcije, krom, alkoholi, aldehidi, ketoni, autooksidacija, antioksidanti

OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS

Summary

This papre deals whit oxidation of organic compounds. To fully understand their oxidation we need to first understand the redox-reactions, therefore we have divided him into two chapters. The first part refers to the oxidation in inorganic chemistry. In this chapter we introduce the terms such as oxidation number, its proper determination and as much as possible the maximum positive or negative oxidation number of an atom. Also, we have covered redox reactions and we have clarify what are oxidizing and reducing agents, how can we determine whether some compound is good oxidizing or reducing agent. In the second chapter we can see that the organic compounds are also included in the redox reaction, but at the same time transfer of electrons are not usually complete. That is because changes in covalent bounding are occurring between the atoms of different electronegativity, therefore this type of reactions are used for the synthesis of organic compounds such as aldehydes, ketones and carboxylic acids.

Keywords: oxidation number, redox reactions, chromium, alcohol, aldehydes, ketones, autoxidation, antioxidants

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. OKSIDACIJA U ANORGANSKOJ KEMIJI 2
2.1 OKSIDACIJSKI BROJ 3
2.2 REDOKS REAKCIJE 6
3. OKSIDACIJA U ORGANSKOJ KEMIJI 11
3.1 ODREĐIVANJE STUPNJA OKSIDACIJE ORGANSKIH SPOJEVA 13
3.2 OKSIDACIJA ALKOHOLA, ALDEHIDA I KETONA 15
3.2.1 OKSIDACIJA POMOĆU Cr(VI) REAGENSA 16
3.2.2 PRIPREMA KROMA KAO OKSIDACIJSKO SREDSTVO 16
3.2.3 NEŽELJENA OKSIDACIJA ALDEHIDA 16
3.2.4 JONESOVA OKSIDACIJA 17
3.2.5 MODIFICIRANI Cr(VI) REAGENSI 17
3.2.6 MEHANIZAM OKSIDACIJE S Cr(VI) 18
3.3 OSTALI ANORGANSKI OKSIDACIJSKI REAGENSI 19
3.3.1 MnO_2 19
3.3.2 NaOCl 19
3.4 ORGANSKI OKSIDACIJSKI REAGENSI 20
3.4.1 BAEYER-VILLIGER-OVA OKSIDACIJA 20
3.4.2 CANIZZAROVA REAKCIJA 21
3.4.3 OPPENAUER-OVA OKSIDACIJA I SWERN-OVA OKSIDACIJA 22
3.5 OKSIDACIJA ALKILNIH SKUPINA 24
3.5.1 $KMnO_4$ i CrO_3 24
3.5.2 Cl_2CrO_2 24
3.5.3 SeO_2 24
3.6 AUTOOKSIDACIJA 26
3.6.1 AUTOOKSIDACIJSKI MEHANIZAM 26
3.6.2 ANTIOKSIDANSI 26
4. ZAKLJUČAK 28
5. LITERATURA 30

1. UVOD

Oksidacija i redukcija ne predstavljaju neke posebne reakcijske grupe i prikazuju zapravo promjene koje se mogu javljati adiciju, supstituciju ili eliminaciju. Njihov je naziv poznat iz anorganske kemije, gdje se pod tim imenom podrazumijeva otpuštanje ili primanje elektrona na atomu ili ionu. Za atome elemenata uzima se da imaju oksidacijsko stanje jednako nuli, pa je primanje ili otpuštanje elektrona promjena oksidacijskog stanja za $\pm$n. Takva anorganska redukcijsko-oksidacijska odnosno redoks promjena obuhvaća potpuni prijelaz elektrona s jedne vrste na drugu.

I organski spojevi ulaze u redoks reakcije, ali pri tom prijelaz elektrona najčešće nije potpun. Nastaju promjene u kovalentnom vezivanju među atomima različite elektronegativnosti (Pine i sur., 1984.: 22 str).

2. OKSIDACIJA U ANORGANSKOJ KEMIJI

2.1 OKSIDACIJSKI BROJ

Za razumijevanje redoks reakcije potrebno je razjasniti što je to oksidacijski broj ili stupanj oksidacije. Ako znamo da je valencija atoma njegova sposobnost da se veže s određenim brojem drugih atoma, odnosno da atomi prvi vezanju angažiraju jedan ili više elektrona (monovalentni i polivalentni), možemo zaključiti da stehiometrijska valencija proizlazi iz njihovog stehiometrijskog odnosa međusobno spojenih atoma. Stehiometrijska valencija predstavlja broj valentnih veza koje atom stvara s drugim atomima u molekuli. Valencija je dakle, sposobnost atoma da se veže s određenim brojem drugih atoma.

Prema tome stehiometrijska valencija ovisi o broju elektrona koje je taj atom angažirao da se poveže s drugim atomom. Način angažiranja elektrona dovodi do stvaranja različitih vrsta veza. Na primjeru spoja HCl atomi klora i vodika angažirali su svaki po jedan elektron te je njihova stehiometrijska valencija 1, dok u spoju ClO_2 atom kisika angažirao je četiri atoma, a atom kisika dva te je stehiometrijska valencija klora 4, a kisika 2.

Umjesto naziva stehiometrijska valencija znatno više se koristi naziv oksidacijski broj ili stupanj oksidacije koji odgovara oksidacijskom stanju atoma. Naime, uklanjanje (ili angažiranje) elektrona s nekog atoma je reakcija oksidacije (Filipović i Lipanović, 1995.: 362 str).

Na temelju oksidacijskog broja pišu se formule spojeva u kojima su atomi u stehiometrijskog omjeru. Označava se arapskim (ili rimskim) brojem iznad simbola elementa, a kod pisanja imena kemijskih spojeva oksidacijski broj se označava rimskim brojem u zagradi, npr. ugljikov(IV) oksid.

Pri određivanju oksidacijskog broja nekog elementa važno je obratit pažnju na određena pravila o kojima moramo voditi računa kako bi smo ga pravilno odredili, a ona glase:

1. Oksidacijski broj atoma u elementarnom stanju je nula jer se elektronski par između dva istovrsna atoma u molekuli elementarne tvari ne priklanja ni jednom atomu pa se veza između njih (nepolarna veza) ne može ionizirati (Filipović i Lipanović, 1995.: 362 str.).

   Na primjer:

   $\overset{0}{Zn}, \overset{0}{Fe}, \overset{0}{C}$, itd.

2. Oksidacijski broj monoatomskih iona u ionskim spojevima jednak je ionskoj valenciji ili elektrovalenciji; može biti pozitivnog ili negativnog predznaka koji se stavlja ispred

   broja za razliku od naboja iona gdje se predznak stavlja iza broja. Na primjer:

   $\overset{+2\ -1}{MgCl_2}$, $\overset{+3\ -2}{Fe_2O_3}$, $\overset{+1\ -2}{Na_2O}$, itd.

3. U kovalentnim spojevima atom veće elektronegativnosti ima negativan, a atom manje elektronegativnosti pozitivan oksidacijski broj. Tako flor sa svojom maksimalnom elektronegativnošću ima u svojim spojevima oksidacijski broj -1, kisik -2, dok atomi metala imaju pozitivan oksidacijski broj (jedino u intermetalnim spojevima atom metala veće elektronegativnosti ima negativan oksidacijski broj). Na primjer:

   $\overset{+1\ -2}{H_2O}$, $\overset{-2\ +1}{P_2H_4}$, $\overset{+4\ -2}{PbO_2}$, itd.

4. Vodik ima u spojevima s nemetalima i metaloidima uvijek oksidacijski broj +1, dok mu je taj broj u spoju s metalima (metalni hibridi) – 1. Kod takvog negativnog iona vodika s popunjenom K – ljuskom prilikom elektrolize rastaljenih alkalijskih hidrida razvija se vodik na anodi: $2\,H^- \rightarrow H_2 + e^-$ (Filipović i Lipanović, 1995.: 363 str).
5. Istovrsni atomi koji su zajedno povezani kao skupina u nekoj kompleksnoj molekuli ili ionu imaju isti oksidacijski broj odnosno cijela skupina istovrsnih povezanih atoma promatra se kao jedinstvena i oksidacijski broj se ravnomjerno raspoređuje. To je tzv. Prosječan ili srednji oksidacijski broj (Filipović i Lipanović, 1995.: 363 str).

   Na primjer:

   $\overset{+1\ -1}{H_2O_2}$, $[\overset{+5\ -2}{S_2O_6}]^{2-}$, $[\overset{+2\ -2}{S_2O_3}]^{2-}$,itd.

Ono što je potrebno razjasnit jest točka 5. Kako vidimo kod spoja H_2O_2 oksidacijski broj kisika je –1. Prema Filipoviću i Lipanoviću, kada je peroksidna skupina vezana za metalni ion dolazi kao peroksid – ion O_2^{-2} kao što je to slučaj u magnezijevom peroksidu i barijevom peroksidu:

$\overset{+2\ -1}{MgO_2}$, $\overset{+2\ -1}{BaO_2}$.

Potpuno analogno možemo uzimati i već spomenuta dva iona $S_2O_3^{2-}$ (tio-sulfat-ion) i $S_4O_6^{2-}$ (tetrationat-ion), ali u njihove strukture nećemo zalaziti. Iz toga vidimo da je u nekim

slučajevima potrebno znati i kako su atomi međusobno povezani ako hoćemo kazati kakav im je oksidacijski broj.

Nadalje ono što je potrebno naglasit u ovom poglavlju je koliko je maksimalno moguć pozitivan, odnosno negativan oksidacijski broj nekog atoma. Kako oksidacijski broj dobivamo tako da elektronski par u vezi atoma pribrojimo atomu veće elektronegativnosti, to je očito da je maksimalan pozitivan oksidacijski broj atoma jednak ukupnom broju valentnih elektrona (Filipović i Lipanović, 1995.: 364 str.). Najveći (maksimalan) oksidacijski broj za atome elemenata 13.–17. skupine periodnog sustava jednak je ukupnom broju valentnih (vanjskih) elektrona odnosno jednak broju s+p valentnih elektrona (tj. zadnjoj znamenki skupine). Tako za atom klora koji je element 17. skupine njegov oksidacijski broj je +7:

$$\overset{+1\ +7\ -2}{HClO_4}.$$

Nadalje, maksimalan negativan oksidacijski broj za atome elemenata 13. – 17. skupine periodnog sustava jednak je ukupnom broju valentnih odnosno vanjskih elektrona minus 8. Tako opet na primjeru klora maksimalan negativan oksidacijskih broj iznosi –1:

$$\overset{+1\ -1}{HCl}.$$

Filipović i Lipanović navode da je ovisnost maksimalnog oksidacijskog broja atoma prijelaznih elemenata u o njihovoj skupini u periodnom sustavu znatno je zamršenije. Ono što je potrebno naglasiti jest da maksimalni oksidacijski broj atoma prijelaznih elemenata jednak broju skupine za elemente od 3. do 7. skupine, a zatim opada od 8. do 12. skupine, ali raste odozgo prema dolje u 8. do 11. skupini. Najniži oksidacijski broj atoma prijelaznih elemenata je (uz oksidacijski broj 0) obično +2 i +1 (ns – elektroni), ali raste čak i do vrijednosti maksimalnog oksidacijskog broja kod elemenata u prvoj polovici prijelaznog niza jer su svi d elektroni atoma tih elemenata valentni elektroni.

2.2 REDOKS REAKCIJE

Njihov naziv poznat je već iz anorganske kemije gdje je A. L. Lavosier kemijske spojeve s kisikom nazvao oksidima, a reakciju spajanja s kisikom oksidacijom. Najbolji prikaz navedene reakcije je oksidacija ugljika u ugljik(II)-oksid i ugljik(IV)-oksid:

$$2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$$

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g).$$

Daljnjom oksidacijom ugljik(II)-oksida nastaje ugljik(IV)-oksid, a oduzmemo li dio kisika ugljik(IV)-oksidu u kemijskoj reakciji s ugljikom, ponovo ćemo dobiti ugljik(II)-oksid (Filipović i Lipanović, 1995.: 422 str.):

$$2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g),$$

$$CO_2(g) + C(s) \rightarrow 2CO(g).$$

Prevođenjem ugljik(IV)-oksida natrag u ugljik(II)-oksid došlo je do reakcije redukcije (grč. reducere = dovesti natrag). Iz toga možemo zaključiti da je redukcija obrnuti proces od oksidacije. Tvar koja veže kisik oksidira se, a tvar koja otpušta kisik reducira se.

Iz navedenog primjera vidimo da je oksidacijski broj ugljika kod oksidacije porastao, a pri redukciji opao. To vrijedi općenito za svaku oksidaciju i redukciju: prilikom oksidacije oksidacijski broj se povisuje, a kod redukcije snizuje.

$$\overset{0}{C}(s) + \overset{0}{O_2}(g) \rightarrow \overset{+4\ -2}{CO_2}(g).$$

$$\overset{+4\ -2}{CO_2}(g) + \overset{0}{C}(s) \rightarrow 2\overset{+2\ -2}{CO}(g).$$

Primijenimo li tu definiciju na sve ostale reakcije u kojima se mijenja oksidacijski broj atoma, reakcije oksidacije i redukcije nisu vezane za reakcije spajanja s kisikom, odnosno oduzimanja kisika (Filipović i Lipanović, 1995.: 422 str.). Tako na primjeru reakcije spajanja elementarnog natrija s elementarnim kolorom oksidacijski broj natrija povisuje se s 0 na +1 odnosno dolazi do oksidacije. S druge strane, istodobno dolazi do redukcije jer se oksidacijski broj atoma klora snizuje s 0 na – 1:

$$\overset{0}{2\,Na(s)} + \overset{0}{Cl_2(g)} \rightarrow \overset{+1\ -1}{2\,NaCl(s)}.$$

Iz svega navedenog možemo zaključiti da svaki proces oksidacije prati proces redukcije i obrnuto. Takve reakcije skraćeno nazivamo redoks reakcijama, a u svakoj redoks reakciji jedan od reaktanata povisuje, dok drugi istodobno snizuje oksidacijski broj ili stupanj oksidacije.

Iz definicije oksidacijskog broja koju smo naveli u poglavlju 2.1 „to pak znači da prilikom redoks reakcije dolazi do prividnog „prijenosa“ elektrona s atoma manje elektronegativnosti na atom veće elektronegativnosti“ (Filipović i Lipanović, 1995.: 423 str.). Taj prijenos elektrona može biti potpun ili samo djelomičan. Ukoliko se radi o potpunom „prijenosu“ elektron je potpuno prešao u sferu elektronegativnijeg atoma (ioni), dok kod djelomičnog „prijenosa“ elektron se nalazi više u sferi elektronegativnijeg atoma, a manje u sferi atoma manje elektronegativnosti (kovalentna veza s parcijalnim ionskim karakterom). U ovom slučaju „prijelaz“ elektrona znači veću gustoću elektronskog oblaka oko atoma veće elektronegativnosti. Ovaj „prijelaz“ elektrona možemo promatrati u reakciji koju smo prethodno obradili:

$$2\,Na(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,Na^+Cl^-(s),$$

pa imamo redoks-proces:

$$2\,Na(s) \rightarrow 2\,Na^+ + 2\,e^- \qquad \text{(oksidacija)}$$

$$Cl_2(g) + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^- \qquad \text{(redukcija)}$$

$$2\,Na(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,Na^+Cl^-(s) \qquad \text{(redoks-reakcija)}$$

U ovoj redoks-reakciji je vidimo da se atom natrija oksidirao i otpustio svoj elektron (elektrodonor), dok se atom klora reducirao i primio elektron natrija (elektronakceptor). Međusobni odnos elektrodonor i elektronakceptor predstavlja osnovu za razumijevanje redoks-reakcija. Tvar koja prima elektron i reducira se zovemo oksidacijskim sredstvom zato što oksidira onu tvar koja daje elektrone. S druge strane, tvar koja daje elektrone te na taj način se oksidira nazivamo redukcijskim sredstvom jer reducira tvar koja prima elektrone. Na temelju toga možemo uočiti na navedenom primjeru da je natrij redukcijsko sredstvo, a klor oksidacijsko sredstvo.

Redoks-reakciju općenito možemo prikazati u ovom obliku:

$$red_1 + oks_2 \rightleftarrows oks_1 + red_2$$

gdje se red_1 i oks_1 odnose na reducirani i oksidirani oblik sudionika jedan, a oks_2 i red_2 oksidirani i reducirani oblik sudionika dva (Filipović i Lipanović, 1995.: 424 str.). Ovaj oblik redoks-reakcije možemo prikazati u reakciji cinka i bakra:

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu.$$

Niži stupanj oksidacije predstavlja reducirani oblik, dok viši stupanj oksidacije oksidirani oblik sudionika u redoks-reakciji. „Takav niži i viši (ili viši i niži) stupanj oksidacije nekog sudionika redoks-reakcija (npr. Zn i Zn^{2+}, Cu i Cu^{2+}) nazivamo redoks-parom ili korespondirajućim redoks-parom ili redoks-sistemom (Filipović i Lipanović, 1995.: 424 str.):

$$red \rightleftarrows oks + e^-$$

$$oks + e^- \rightleftarrows red.“$$

Što tvar ima manji afinitet prema elektronu, odnosno što lakše prelazi reducirani oblik u oksidirani, to je jače redukcijsko sredstvo, i obratno što tvar ima veći afinitet prema elektronu to je jače oksidacijsko sredstvo. Filipović i Lipanović su na temelju toga zaključili: „što je oksidirani oblik redoks-sistema jače oksidacijsko sredstvo, to je odgovarajući reducirani oblik slabije redukcijsko sredstvo. Ili, što je reducirani oblik redoks-sistema jače redukcijsko sredstvo, to je odgovarajući oksidiram oblik slabije oksidacijsko sredstvo.“

Gledajući periodni sustav na lijevo se nalaze reducensi tj. elementi koji su elektrondonori (metali Li, Na, Zn, itd.), a oni čija je elektronegativnost veća (nemetali) su oksidansi tj. elektronakceptori. Kako smo naveli oksidacijsko sredstvo je to jače što posjeduje veći afinitet za elektrone pa su metali zbog male elektronegativnosti jaka redukcijska sredstva, a fluor zbog svoje maksimalne elektronegativnosti najjače oksidacijsko sredstvo.

Prema tome za halogene elemente općenito vrijedi:

$$I_2 < Br_2 < Cl_2 < F_2,$$

$$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

odnosno jod je najslabije, a fluor najjače od ova čeliri oksidacijska sredstva, dok kod redukcijskih oblika obratno raste redukcijska moć (jodid-ion djeluje najjače redukcijski).

Kod metala također možemo postaviti ovakav niz:

$$Na > Mg > Al > Zn > Sn > Cu > Ag > Au,$$

$$Na^{+} < Mg^{2+} < Al^{3+} < Zn^{2+} < Sn^{2+} < Cu^{2+} < Ag^{+} < Au^{3+},$$

U navedenom je nizu natrij najjače, a zlato najslabije redukcijsko sredstvo, no ion Au^{3+} je najjače, a ion Na^{+} najslabije oksidacijsko sredstvo.

Nadalje, ono što je važno za naglasit, a to ističu Filipović i Lipanović je: „što je viši stupanj oksidacije atoma, to je on jači elektronakceptor, odnosno oksidacijsko sredstvo. Obratno, što je niži stupanj oksidacije atoma, to je on jači elektrondonor, odnosno redukcijsko sredstvo.“ Zato su poznata oksidacijska sredstva:

$$\overset{+4}{MnO_2},\quad \overset{+6}{MnO_4^{2-}},\quad \overset{+7}{MnO_4^{-}},\quad \overset{+4}{PbO_2},\ \text{itd.}$$

Odnosno redukcijska sredstva:

$$Fe^{2+},\quad Sn^{2+},\quad Ti^{3+},\quad Cr^{2+},\quad \overset{+4}{SO_2},\ \text{itd.}$$

U tablici 1. nalazi se niz važnijih redoks sistema prema relativnoj oksidacijskoj i redukcijskoj moći njihovih oksidiranih ili reduciranih oblika. Poznajući relativne oksidacijske i redukcijske moći redoks-sistema možemo unaprijed kazati je li neka redoks-reakcija moguća. Naime, oksidirani oblik redoks-sistema, koji je jače oksidacijsko sredstvo (tj. niže u danom nizu), može oksidirati reducirani oblik svakog redoks-sistema kojem je odgovarajući oksidirani oblik slabije oksidacijsko sredstvo (tj. više u danom nizu). Ili, reducirani oblik redoks-sistema, koji je jače redukcijsko sredstvo (tj. više u danom nizu), može reducirati oksidirani oblik svakog redoks-sistema kojem je odgovarajući reducirani oblik slabije redukcijsko sredstvo (tj. niže u danom nizu) (Filipović i Lipanović, 1995.: 426 str.).

Tablica 1. Redoks sistemi poredani prema relativnoj oksidacijskoj i redukcijskoj moći njihovih oksidiranih ili reduciranih oblika.

Oksidacijsko sredstvo (oksidirani oblik)	Redukcijsko sredstvo (reducirani oblik)
Na^+	Na
Mg^{2+}	Mg
Al^{3+}	Al
Zn^{2+}	Zn
H_3PO_3	H_3PO_4
Fe^{2+}	Fe
Cr^{3+}	Cr^{2+}
Sn^{2+}	Sn
Pb^{2+}	Pb
H_3O^+	H_2
Ti^{4+}	Ti^{3+}
S	H_2S
$SO^{2+}{}_4$	$SO_3{}^{2-}$
Cu^{2+}	Cu
I_2	I^-
H_3AsO_4	H_3AsO_3
Fe^{3+}	Fe^{2+}
$Hg_2{}^{2+}$	Hg
Ag^+	Ag
Br_2	Br^-
$IO_3{}^-$	I^-
O_2	H_2O
H_2SO_4	SO_2
MnO_2	Mn^{2+}
Cl_2	Cl^-
NHO_3	Br^-
$Cr_2O_7{}^{2-}$	Pb^{2+}
Au^{3+}	Cl^-
$ClO_3{}^-$	Mn^{2+}
$BrO_3{}^-$	Ce^3
PbO_2	Bi^{3+}
HClO	H_2O
$MnO_4{}^-$	Cl^-
Ce^{4+}	Co^{2+}
BiO_3	F^-
H_2O_2	
$HClO_4$	
Co^{3+}	
F_2	

Moć redukcije raste ↑

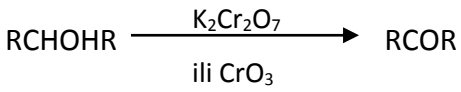
Moć oksidacije raste ↓

3. OKSIDACIJA U ORGANSKOJ KEMIJI

Kao što je navedeno u prethodnim poglavljima, ne možemo oksidirati jedan kemijski spoj, a da istovremeno ne reduciramo drugi kemijski spoj. Pri tim reakcijama dolazi do prijenosa elektrona s jedne kemijske vrste na drugu.

Iz toga proizlazi da reakcije oksidacije organskih spojeva obično zahtijevaju reakcije redukcije anorganskih reagenasa. S druge strane, reakcije redukcije organskih spojeva općenito uključuju istovremenu oksidaciju anorganskih reagenasa.

Prijenosa elektrona obično je teško vidjeti u redoks reakcijama organskih spojeva. Na primjeru pretvorbe 2°alkohola u ketone dešava se reakcija oksidacija, ali teško je uočiti prijenos elektrona gledajući njihove strukture. Međutim, ovaj prijenos elektrona je općenito vidljiv na anorganskim reagensima i produktima redoks reakcija. U slučaju oksidacije alkohola u keton, oksidacijsko sredstvo može biti spoj kroma Cr u +6 oksidacijskom stanju (Cr (VI)). Tijekom reakcije, Cr se reducira u +3 oksidacijsko stanje (Cr (III)) te pokazuje da prima elektrone iz alkohola nakon što je on oksidiran u keton:

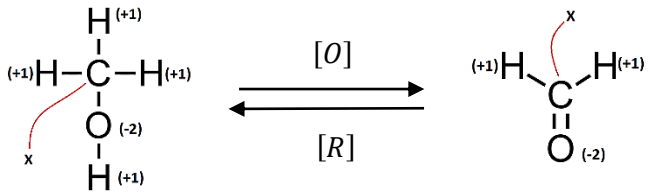


3.1 ODREĐIVANJE STUPNJA OKSIDACIJE ORGANSKIH SPOJEVA

Reakcije oksidacije i redukcije nekog organskog spoja možemo prikazati računanjem oksidacijskog broja ugljikovog atoma koji se oksidira ili reducira. Pravila koja se koriste pri određivanju oksidacijskih brojeva za organske spoje slična su onima koja se koriste kod anorganskih spojeva, a ona glase:

- vodikov atom ima oksidacijski broj +1 kada je vezan za ugljikov atom ili neki elektronegativniji atom
- atomu kisika, bilo da je vezan jednostrukom ili dvostrukom vezom, se pripisuje oksidacijski broj –2, osim ako je vezan s drugim atomom kisika.

Najjednostavniji prikaz izračunavanja oksidacijskog broja C atoma je oksidacija metanola u metanal. Oksidacijski broj C atoma označit ćemo u svakoj molekuli sa X. S obzirom da nam suma oksidacijskih brojeva svih atoma u svakoj pojedinoj molekuli mora biti jednaka naboju same molekule i da je naboj metanola i metanala jednak nula možemo izraziti jednadžbu pomoću koje ćemo izračunati oksidacijske brojeva za ugljikove atome.



Slika 1. Reakcija oksidacije metanola u metanal

Pa tako prema slici 1. imamo ovu jednadžbu:

- za metanol: +1 + 1 + 1 – 2 + 1 + X = 0
  +2 + X = 0
  X = – 2
- za metanal: + 1 – 2 + X = 0
  X = 0

Porastom oksidacijskog broja na C atomu bi značilo da se on oksidirao. Izračunima smo dobili oksidacijski broj –2 za C atom u metanolu i 0 u metanalu, odnosno oksidacijski broj je porastao

s –2 na 0. Prema tome možemo zaključiti da je došlo do reakcije oksidacije metanola u metanal.

Slične izračune koristimo i za ostale organske spojeve prema kojima ih onda možemo svrstati na različite stupnjeve oksidacije prikazanim u Tablici 2.

Tablica 2. Relativni stupnjevi oksidacije organskih spojeva

← *Više reduciran*				*Više oksidiran* →		
-3	**-2**	**-1**	**0**	**+1**	**+2**	**+3**
	RCH_2CH_2R	$RCH{=}CHR$	$RC{\equiv}CR$ $RC(OH)H\text{-}C(OH)HR$			
RCH_3		RCH_2OH	$RCH(OH)R$	$RC(=O)H$	$RC(=O)R$	$RC(=O)OH$
		RCH_2Z				$RC(=O)Z$
	Oksidacija →			← *Redukcija*		

Relativni oksidacijski brojevi nalaze se na vrhu tablice za podvučene C atome u strukturama ispod njih. Kako oksidacijski broj postaje pozitivniji, odnosno raste, tako i C atom postaje oksidiraniji. U slučaju opadanja oksidacijsko broja, on postaje negativniji, a C atom reduciraniji. Ova oksidacijska stanja ovise o R grupi koja je vezana za pojedini organski spoj.

Gledajući spojeve iz Tablice 2. možemo zaključiti da oksidacija C atoma u organskim spojevima uključuje jednu ili više slijedećih promjena:

I. povećanje višestrukih veza u C atomima
II. adicija kisika na C atom
III. supstituciju vodika s kisikom na C atomu

Na temelju toga možemo zaključiti da oksidacija organskih spojeva uključuje dobitak na kisiku i/ili gubitka na vodiku. Temeljnom obradom ovih reakcija u slijedećim poglavljima vidjeti ćemo da su ti kriteriji ispunjeni.

3.2 OKSIDACIJA ALKOHOLA, ALDEHIDA I KETONA

Oksidacijom alkohola dobivamo ketone ili aldehide, a oksidacijom aldehida dobivamo karboksilne kiseline kao što vidimo u dolje navedenim reakcijama.

$$\underset{\text{1° Alkohol}}{R\underline{C}H_2OH} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{Aldehid}}{R\underline{C}(=O)H}$$

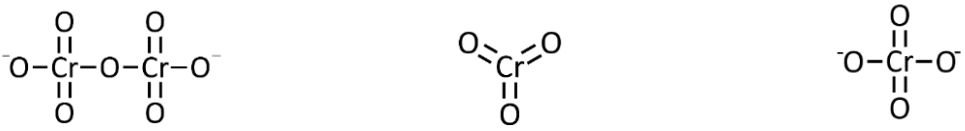
$$\underset{\text{2° Alkohol}}{R_2\underline{C}HOH} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{Keton}}{R_2\underline{C}=O}$$

$$\underset{\text{Aldehid}}{R\underline{C}(=O)H} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{Karboksilna kiselina}}{R\underline{C}(=O)OH}$$

Ove reakcije detaljnije ćemo obraditi dalje u tekstu, no možemo uočiti da one ispunjavaju gore navedene kriterije vezane uz oksidaciju. U prvim dvjema reakcijama povećavaju se višestruke veze na C atomu zbog „gubitka vodikova atoma“, a u trećoj reakciji vidimo supstituciju H sa O na C atomu – „dobitak kisika“.

3.2.1 OKSIDACIJA POMOĆU Cr(VI) REAGENSA

Česta oksidacijska sredstva koja se upotrebljavaju u reakcijama oksidacije su Cr(VI) spojevi, a njihove strukture možemo vidjeti na slici 2.



a) b) c)

Slika 2. a) Dikromat-ion ($Cr_2O_7^{2-}$); b) Kromov(VI)-oksid (CrO_3); c) Kromat-ion (CrO_4^{2-})

Za vrijeme oksidacije alkohola ili aldehida Cr(VI) se reducira u Cr(III):

$$\underset{\text{ili Alkohol}}{\text{Aldehid}} + \underset{\text{reagens}}{\text{Cr(VI)}} \longrightarrow \underset{\text{ili Aldehid ili Karboksila kiselina}}{\text{Keton}} + \underset{\text{reagens}}{\text{Cr(III)}}$$

3.2.2 PRIPREMA KROMA KAO OKSIDACIJSKO SREDSTVO

Krom(VI)-reagense možemo pripremiti dodavanjem natrijevog ili kaljevog dikromata ($Na_2Cr_2O_7$ ili $K_2Cr_2O_7$) ili kromov(VI)-oksida (CrO_3) u vodenu otopinu sumporne ili octene kiseline. U Tablici 3. možemo vidjeti da je nekoliko oblika Cr(VI) prisutno u ovim otopinama koji su u međusobnoj ravnoteži.

Tablica 3. Oblici Cr(VI) u otopinama $Na_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_2O_7$ ili CrO_3 u sumpornoj ili octenoj kiselini

Kromatne vrste	Dikromatne vrste
H_2CrO_4	$H_2Cr_2O_7$
$HCrO_4^-$	$HCr_2O_7^-$
CrO_4^{2-}	$Cr_2O_7^{2-}$

Dikromat-ion ($Cr_2O_7^{2-}$) je u kiselim otopinama vrlo jako oksidacijsko sredstvo, a to se može vidjeti iz potencijala parcijalne redoks-jednadžbe:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O \qquad E^\circ = -1{,}38\ V\ .$$

Nasuprot dikromat-ionu kromat-ion je u lužnatom mediju vrlo slabo oksidacijsko sredstvo:

$$CrO_4^{2-} + 4\,H_2O + 3\,e^- \rightarrow Cr(OH)_4^- + 4\,OH^- \qquad E^\circ = -0{,}72\ V,$$

pa se time objašnjava lako dobivanje kromata oksidacijom kromita u lužnatom mediju (Filipović i Lipanović, 1995.: 994 str.).

3.2.3 NEŽELJENA OKSIDACIJA ALDEHIDA

Cr(VI) reagensi su snažna oksidacijska sredstva i koriste se pri oksidaciji 2^o alkohola u ketone zbog otpornosti ketona na daljnju oksidaciju. Međutim, aldehidi koji se dobivaju oksidacijom 1^o alkohola uz korištenje Cr(VI) reagensa se dalje oksidiraju u karboksilne kiseline.

Daljnju oksidaciju možemo spriječiti korištenjem modificiranog Cr(VI) reagensa koji ćemo opisati kasnije u tekstu. Također, ako aldehid ima niže vrelište od alkohola i otapala u

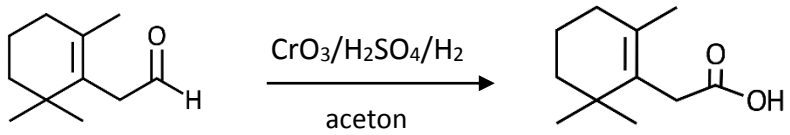
kojem se odvija reakcija, produkt se u toku nastajanja može destilirati iz reakcijske smjese (Pine i sur., 1984.: 482 str.):

$$\underset{\text{1-propanol } (t_V = 97°C)}{CH_3CH_2CH_2OH} + K_2Cr_2O_7 \rightarrow \underset{\text{propanal } (t_V = 50°C)}{CH_3CH_2CHO}$$

3.2.4 JONESOVA OKSIDACIJA

Budući da su ketoni prilično stabilni te su otporniji prema oksidaciji nego aldehidi, aceton se učestalo koristi kao otapalo za oksidaciju alkohola sa Cr(VI) kao oksidacijsko sredstvo. U spomenutim reakcijama, $CrO_3/H_2SO_4/H_2O$ smjesa se lagano dodaje otopini alkohola i acetona ili se alkohol miješa sa otopinom acetona i $CrO_3/H_2SO_4/H_2O$. Obje smjese, acetonova i $CrO_3/H_2SO_4/H_2O$ smjesa se zovu Jonesov reagens dok se sama reakcije zove Jonesova oksidacija (Neuman, 1992.: 7 str.).

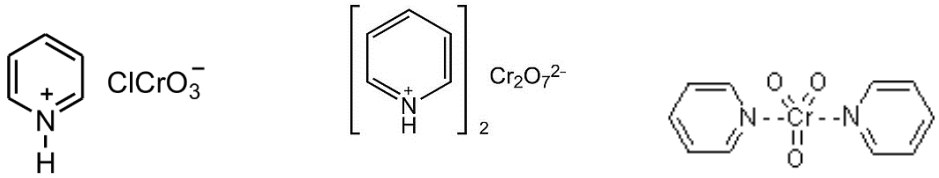
Uz to što je stabilan prema oksidaciji, aceton također otapa alkohole velike molekularne mase, a koji imaju relativno nisku topljivost u vodi, te ih je jednostavno ukloniti iz reakcijske smjese zbog niskog vrelišta (65°C). Simbolizirati ćemo Jonesovu oksidaciju setom reagenasa prikazani primjerom u slici 3.



Slika 3. Jonesova oksidacija

3.2.5 MODIFICIRANI Cr(VI) REAGENSI

U prethodnom poglavlju spomenuto je da se daljnja oksidacija aldehida u karboksilne kiseline može spriječiti pomoću modificiranog Cr(VI) reagens koji je slabiji oksidacijsko sredstvo od Jonesovog reagensa i dozvoljava formiranje aldehida bez naknadne oksidacije u karboksilnu kiselinu. Tri su kompleksa pridina sa Cr(VI) reagensom.



a) b) c)

Slika 4. Kompleksi piridina i Cr(VI); a) PCC b) PDC c) kromotrioksid-piridin

Kada se koriste sa topljivim diklorometanom (CH_2Cl_2) 1^o alkohole prevode u aldehide:

$$\text{1-heptanol} \xrightarrow[CH_2Cl_2]{PCC} \text{heptanal}$$

Organski kemičari također koriste ove komplekse pridina kako bi preveli 2^o alkohole u ketone kada je jedan dio molekule osjetljiv na jaka oksidacijska sredstva kao što su dikromat-ion ili kiseli kromov(VI)-oksid (CrO_3) (Neuman, 1992.: 9 str.).

3.2.6 MEHANIZAM OKSIDACIJE S Cr(VI)

Mehanizam oksidacije s kromovom kiselinom (kromtrioksid u kiselini) iscrpno je ispitan. Najprije nastaje kromatni ester, koji ulazi u 1,2-eliminacju, dajući dvostruku vezu karbonilne skupine. U tome slijedu kao baza obično služi otapalo, npr. voda ili pridin. Napredovanje oksidacije može se pratiti na osnovi obojenosti reagensa, koja se mijenja od žuto narančaste do zelene boje (Pine i sur., 1984.: 481 str.).

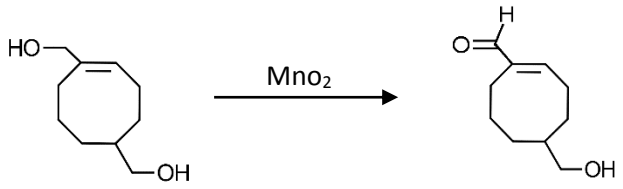
3.3 OSTALI ANORGANSKI OKSIDACIJSKI REAGENSI

Osim Cr(VI) reagenasa postoje raznovrsna anorganska oksidacijska sredstva koji oksidiraju alkohole i aldehide, a jedna od takva dva opisani su u daljnjem tekstu.

3.3.1 MnO_2

Mangan je u prirodi prilično rasprostranjen, a nalazimo ga u stupnjevima oksidacije od +2 do +7. Općenito se o ovim spojevima može reći da spojevi s nižim stupnjevima oksidacije imaju više izražen bazični i ionski karakter, dok su kiseli i kovalentni karakter osobine spojeva mangana s višim stupnjevima oksidacije (Filipović i Lipanović, 1995.1007 str.).

Ukoliko kao oksidacijsko sredstvo upotrijebimo Mn(VI) on će selektivno oksidirati alkohole u ketone ili aldehide pri čemu će se Mn(VI) reducira u Mm(II) (Neuman, 1992.: 11 str):



3.3.2 NaOCl

Ovaj jednostavni anorganski reagens se često koristi u komercijalnim svrhe, a jedna od takvih je i oksidacije 2°alkohola u ketone:

$$R_2CHOH \xrightarrow{NaClO} R_2C{=}O$$

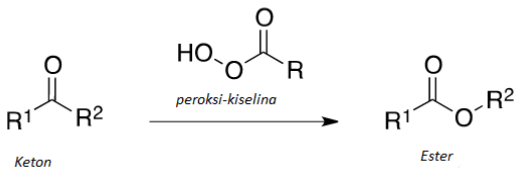
NaOCl je aktivan sastojak u komercijalnim tekućim izbijeljivačima, prema tome je jeftin i lako dostupan.

3.4 ORGANSKI OKSIDACIJSKI REAGENSI

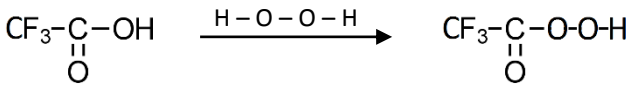
Postoje nekoliko različitih tipova organskih oksidacijskih sredstava koji oksidiraju alkohole ili karbonilne spojeve, a opisat ćemo ih narednom tekstu u sklopu reakcija: Baeyer-Villiger-ova oksidacija, Canizzarova reakcija, Oppenauer-ova oksidacijska i Swern-ova oksidacija.

3.4.1 BAEYER-VILLIGER-OVA OKSIDACIJA

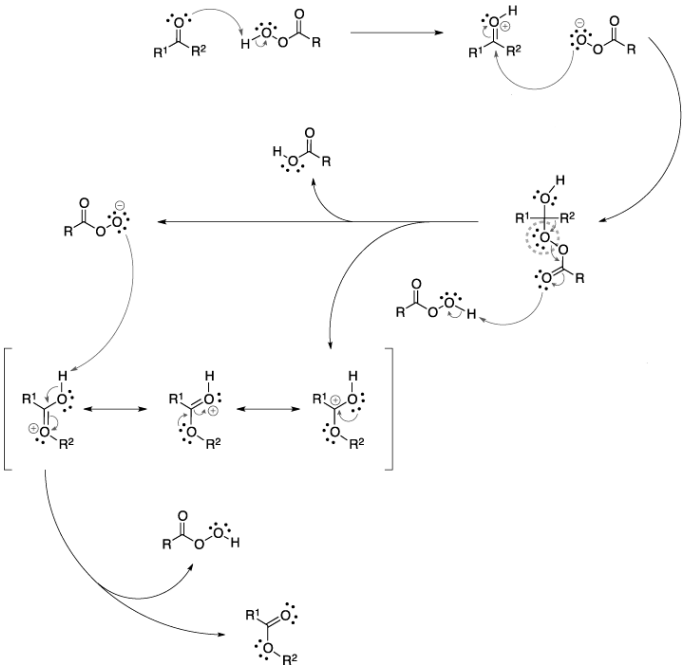
Budući da anorganski oksidacijski reagensi općenito ne oksidiraju ketone u korisne produkte, ketone možemo prevesti u estere reakcijom sa peroksi-kiselinom kao što je peroksitriflouroacetatna kiselina (Neuman, 1992.: 12 str.):



Peroksikarboksilna kiselina (ili perokiselina) formira se iz reakcije karboksilne kiseline sa vodikovim peroksidom (H_2O_2), kao što to vidimo na primjeru peroksitriflouracetatne kiseline (Neuman, 1992.: 12 str.):



U *Baeyer-Villiger-ovoj* premještanju se pojavljuje da peroksi-kiselina „dodaje“ atom kisika na C-R' vezu ketona (RC(=O)-R'). To je oksidacijska reakcija zato što se kisik dodaje karbonilnom ugljiku kako bi formiralo C(=O)-O, dok se oksidacijski broj kisika smanjuje sa -1 na -2 ukazujući na to da je reduciran. Mehanizam *Baeyer-Villiger-ove oksidacije*:

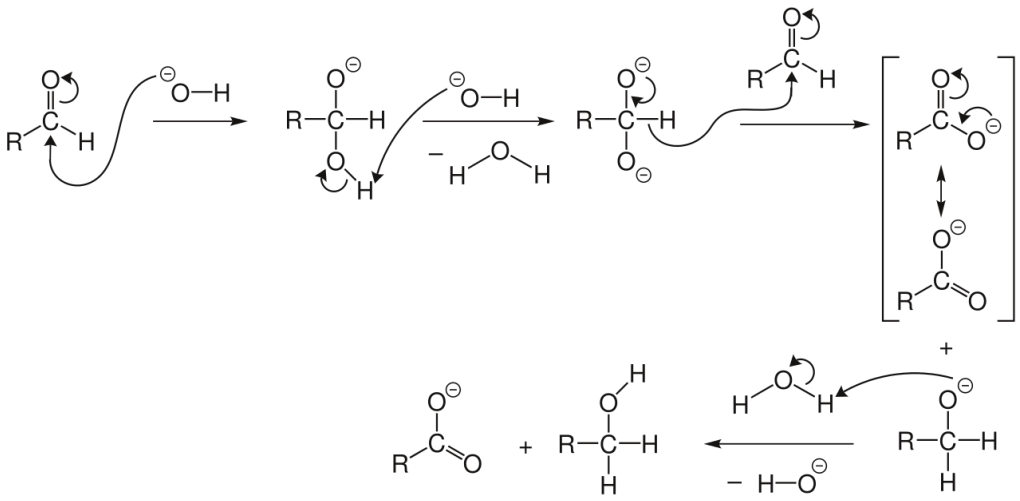


Slika 5. Mehanizam Baeyer-Villiger-ove oksidacije (izvor: http://www.name-reaction.com/baeyer-villiger-oxidation)

3.4.2 CANIZZAROVA REAKCIJA

Aldehide koji ne sadrže α-H atome (vodikovi atomi na ugljiku koji se nalaze u α-položaju prema karbonilnoj grupi) možemo prevesti u ekvimolarnu smjesu njima odgovarajuće karboksilne kiseline i alkohola koristeći pri tome jaku bazu kao što je natrijev hidroksid.

U ovoj *Canizzaro-voj reakciji,* karboksilna kiselina je oksidacijski produkt aldehida, dok je alkohol redukcijski produkt, odnosno jedna molekula karbonilnog spoja oksidira drugu (ili jedna molekula reducira drugu). Taj tip procesa naziva se reakcijom disproporcioniranja. Ključan korak ove reakcije je prijenos H atoma sa svojim veznim elektronima (hidridni prijenos) na drugu molekule aldehida.



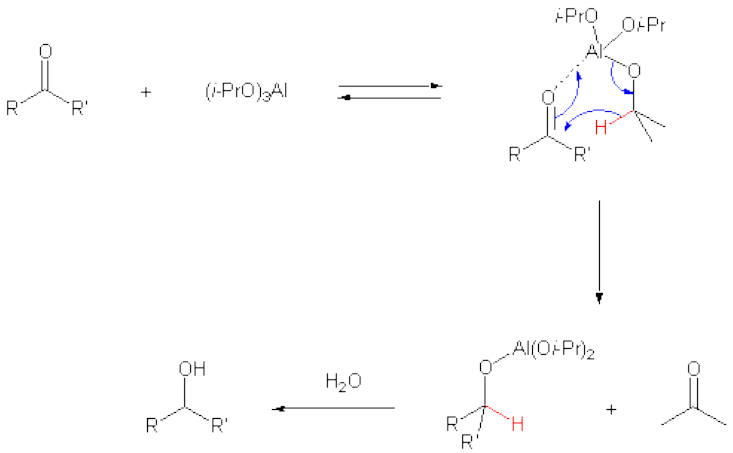
Slika 6. Mehanizam Canizzarove reakcije (izvor: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cannizzaro_reaction_mechanism_v1.svg)

3.4.3 OPPENAUER-OVA OKSIDACIJA I SWERN-OVA OKSIDACIJA

Jednostavni keton kao što je aceton ($(CH_3)_2C=O$) može služiti kao oksidacijsko sredstvo u reakciji prelaska 1° ili 2° alkohola u aldehide ili ketone:

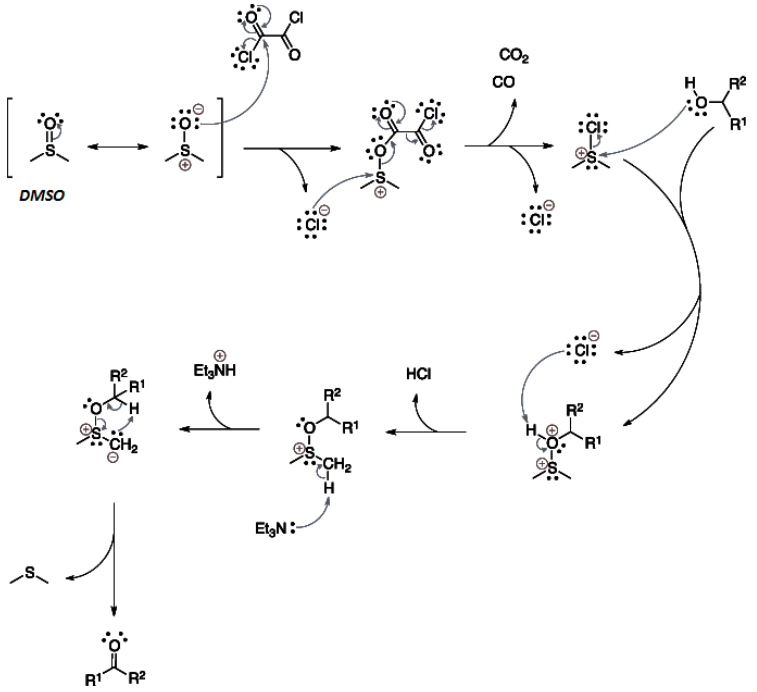
$$R_2CHOH \xrightarrow[Al(O–C(CH_3)_3)_3)]{(CH_3)_2C=O} R_2C=O$$

Mehanizam ove *Oppenauer-ove oksidacije* uključuje konverziju alkohola (R_2CHOH) u alkoside (R_2CHO-) gdje zatim dolazi do prijenosa hidridnih iona H na acetone. Kao rezultat, aceton je reduciran i alkosidni ion postaje karbonilni spoj.



Slika 7. Mehanizam Oppenauer-ove oksidacije (izvor: http://www.cedricbrule.com/media/reaction/m/mvp_m.gif?0.16481752513365327)

Nadalje, u novije vrijeme koristi se dimetilsulfoksid (DMSO) ($(CH_3)_2S=O$) kao oksidacijsko sredstvo, a koji može oksidirati 1^o alkohole i halogene spojeve u aldehide ili ketone. Mehanizam ove *Swern-ove oksidacije* je kompleksan. Alkohol se prvo konvertira u intermedijarni sulfoksidni ion koji se razlaže na dimetilsulfid i željeni aldehid.



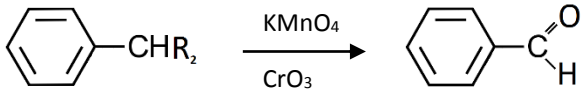
Slika 8. Mehanizam Swern-ove oksidacije (izvor: http://www.name-reaction.com/swern-oxidation)

3.5 OKSIDACIJA ALKILNIH SKUPINA

Nekoliko različitih reagenasa oksidiraju alkilne skupine R-, a produkti reakcije mogu biti alkoholi, ketoni ili aldehidi i karboksilne kiseline. Oksidacijska sredstva uključuju kalijev permanganat ($KMnO_4$), kromov(VI)-oksida (CrO_3), dikloro krom (Cl_2CrO_2) i selenijev dioksid (SeO_2). Njihova djelovanja opisna su u narednim poglavljima.

3.5.1 $KMnO_4$ i CrO_3.

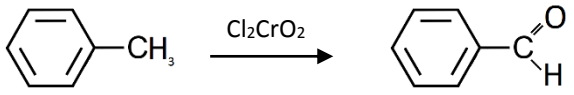
Snažni oksidacijska sredstva $KMnO_4$ ili CrO_3 oksidiraju alkilne skupine na aromatskom prstenu u karboksilnu skupinu koja je direktno povezana na benzenski prsten (Neuman, 1992.: 20 str.):



Ovi reagensi su toliko snažni da ograničavamo njihovu upotrebu na jednostavne aromatske sisteme koji ne sadrže ni jednu drugu skupinu koja bi mogla oksidirati.

3.5.2 Cl_2CrO_2.

U kontrastu sa slabijim oksidacijskim sredstvima diklorokrom (Cl_2CrO_2) oksidira metil skupinu na aromatskom prstenu u aldehidnu skupinu bez daljnje oksidacije u karboksilne kiseline (Neuman, 1992.: 20 str.):

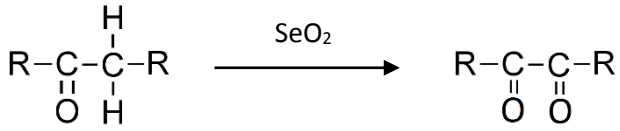


3.5.3 SeO_2

Selenijev dioksid (SeO_2) oksidira alifatske R- skupine u alkohole te alkilne skupine na benzenu u alkohole ili karboksilne kiseline (Neuman, 1992.: 20 str.):

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{SeO_2} CH_2{=}CH{-}CH_2OH$$

Ovi reagensi su posebno korisni zato što ne oksidiraju ostale funkcionalne skupine koje mogu biti oksidirane od strane $KMnO_4$ ili CrO_3. Tako na primjer, dvostruke veze u alifatskom sustavu lako se oksidiraju od strane $KMnO_4$ ili CrO_3, kao što je prethodno opisano, ali su stabilne prema SeO_2. Također, SeO_2 selektivno oksidira CH_2 skupinu koja se nalazi do α-C atoma u karbonilnu skupinu.



3.6 AUTOOKSIDACIJA

Atmosferski kisik (O_2) nekad reagira sa organskim spojevima pri sobnoj temperaturi dajući početne produkte perokside. Peroksidi se lako mogu dokazati mućkanjem s kuglicama čiste žive te ukoliko je peroksid prisutan površina žive potamni (Noller, 1972.: 881 str.). Ukoliko se ovaj pokus primjeni na otapala koja su neko vrijeme bila na zraku kod većine njih će se naći peroksid. Ovakve vrste reakcija su općenito nepoželjne i nužno ih je izbjegavat tako što pazimo da kemikalije, otapala i reakcijske smjese ne dođu u dodir s kisikom i svjetlom.

3.6.1 AUTOOKSIDACIJSKI MEHANIZAM

Nezasićeni ugljikovodici ulaze u autoksidaciju jer se njihovi alilni atom vodika lako oksidira. Reakciju započinje svjetlost ili tragovi inicijatora radikala u zraku. Kisik ne započinje te procese jer nije dobro sredstvo za otkidanje vodika.

3.6.2 ANTIOKSIDANSI

Tvari koje su prisutne u malim količinama, a spriječavaju autoksidaciju nazivaju se antioksidansima. Ove supstance imaju opće svojstvo da se mogu lako oksidirati. Tako sulfiti, jodidi, benzilalkohol, hidrokinon u koncentracijama od 0,001% smanjuju brzinu oksidacije na brzinu koja je zanemariva (Noller, 1972.: 886 str.)

Budući da se pozitivna kataliza autoksidacije može uočiti u porastu koncentracije slobodnih radikala, tako se djelovanjem antioksidanasa smanjuje njihova koncentracija. Nadalje, primarni i sekundarni alkoholi sprječavaju autoksidaciju jer slobodni radikal koji u početku nastaje može prenijeti vodikov atom dajući time aldehide i ketone.

4. ZAKLJUČAK

Česta oksidacijska sredstva koja se upotrebljavaju u reakcijama oksidacije alkohola su Cr(VI) spojevi koji su snažna oksidacijska sredstva i koriste se pri oksidaciji 2^o alkohola u ketone zbog otpornosti ketona na daljnju oksidaciju. Teorijskom analizom ustvrđeno da aldehidi primjenom čak i blagih sredstava za oksidaciju lako oksidiraju u karboksilne kiseline stoga se za njihovu sintezu nastoje koristiti sredstva za oksidaciju koja će djelovati na aldehide, a na ketone neće, te na taj način možemo koristit reakciju kao dokaz njihova razlikovanja (Noller, 1972.: 212 str.).

Na temelju ovog rada važno je za naglasiti primjenu stečenog znanja u razumijevanju reakcija oksidacije organskih spojeva na prehrambenim proizvodima. Ove reakcije su ne poželjne jer utječu na nutritivnu vrijednost hrane, sigurnost hrane, stabilnost hrane, ali i na samu tehnologiju proizvodnje (Kopjar, 2014).

5. LITERATURA

Filipović I., Lipanović S.: *Opća i anorganska kemija I. DIO*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.

Filipović I., Lipanović S.: *Opća i anorganska kemija II. DIO*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.

Kopjar M: Posmeđivanje, Prezentacije iz kolegija Kemija hrane, Prehrambeno tehnološki fakultet, 2014.

Neuman R. C. Jr.: Poglavlje 17: Oxidation and Reduction, U *Organic Chemistry,* University of California, 1992.

Noller R. C.: *Kemija organskih spojeva,* Tehnička knjiga, Zagreb, 1972.

Pine S. H., Hendrickson J. B., Cram D. J., Hammond G. S.: *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1984.