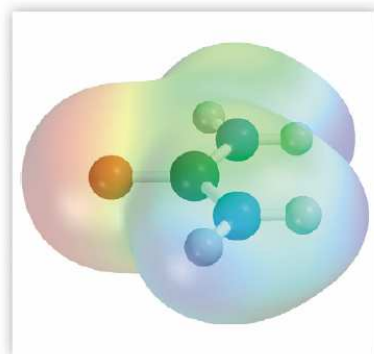


# Osnove organske kemije - nastavni tekst

## (2. dio)

(za stručni studij)



Pripremio: Dr.sc. Igor Jerković, izv. prof.

# Sadržaj

## 6. Alkani

6.1. Fizička svojstva.....	7
6.2. Rotacija oko jednostruke veze - konformacija.....	9
6.3. Kemijske reakcije.....	12
6.4. Mogućnosti pripreve.....	13
6.5. Jednostavno dokazivanje.....	14

## 7. Alkeni

7.1. Ograničena rotacija i dvostruka veza.....	15
7.2. Kemijske reakcije.....	18
7.3. Mogućnosti pripreve.....	25
7.4. Jednostavno dokazivanje.....	27

## 8. Alkini

8.1. Kemijske reakcije.....	29
8.2. Mogućnosti pripreve.....	31

## 9. Halogenalkani

9.1. Kemijske reakcije.....	34
9.1.1. $S_N2$ nukleofilna supstitucija.....	35
9.1.2. $S_N1$ nukleofilna supstitucija.....	36
9.1.3. E2 eliminacija.....	40
9.1.4. E1 eliminacija.....	41
9.1.5. Kompetitivnost supstitucije i eliminacije.....	43
9.1.6. Primjeri supstitucija s različitim nukleofilima.....	43

## 10. Alkoholi

10.1. Kemijske reakcije.....	44
10.3. Mogućnosti priprave.....	46

## 11. Eteri

11.1. Kemijske reakcije.....	49
11.2. Mogućnosti priprave.....	50

## 12. Aldehidi i ketoni

12.1. Kemijske reakcije.....	52
12.1.1. Reakcije na kisiku karbonilne skupine.....	52
12.1.2. Reakcije na vodiku karbonilne skupine.....	56
12.1.3. Reakcije na vodiku $\alpha$ -C atoma.....	57
12.2. Mogućnosti pripreve .....	58
12.3. Jednostavno dokazivanje karbonilne skupine.....	59

## 13. Karboksilne kiseline i derivati

13.1. Mogućnosti pripreve.....	61
13.2. Derivati karboksilnih kiselina.....	62

## 14. Aromatski ugljikovodici

14.1. Elektrofилna aromatska supstitucija.....	65
14.1.2. Utjecaj skupina na elektrofилnu aromatsku supstituciju.....	67
14.1.3. Oriјentacija i sinteza.....	70

## 15. Areni

## 16. Fenoli i aromatski amini

## 17. Ugljikohidrati

17.1. Cikličke strukture.....	76
17.2. Kemijske reakcije.....	85
17.3. Oligosaharidi i polisaharidi.....	81

## 18. Amini

18.1. Kemijske reakcije.....	85
18.2. Mogućnosti priprave.....	89

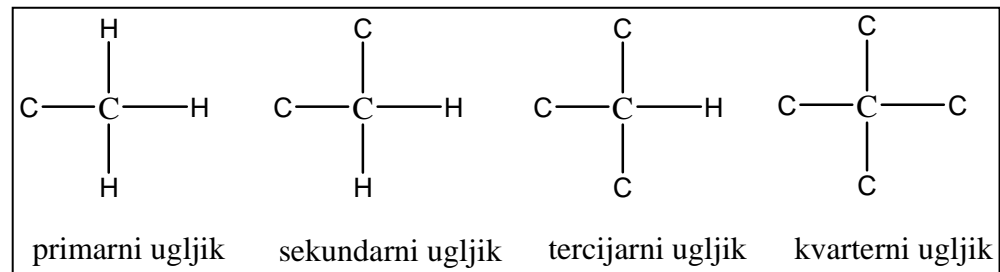
## 19. Aminokiseline

19.1. Kiselo-bazna svojstva.....	92
19.2. Mogućnosti priprave.....	93
19.3. Primjeri.....	94

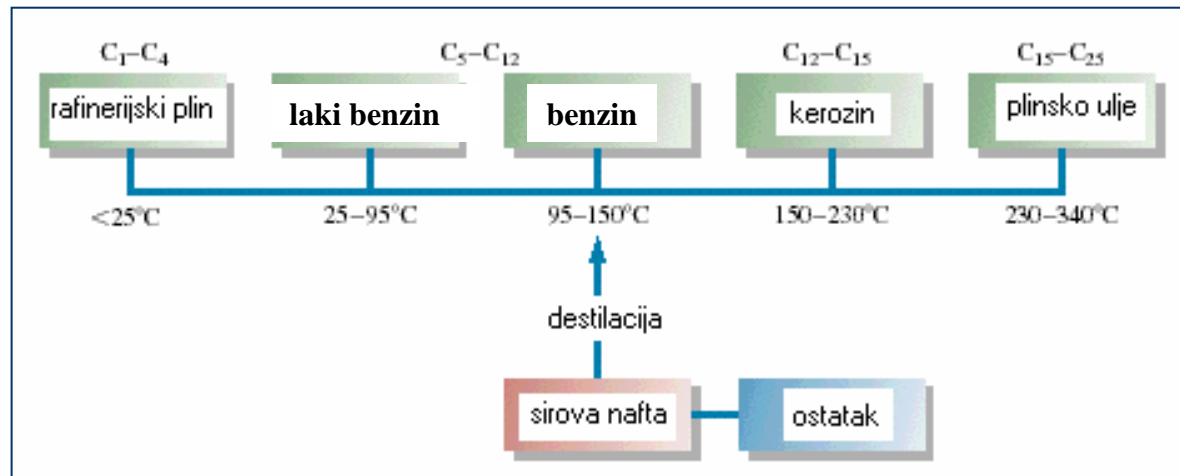
## 20. Peptidi i proteini

## 6. ALKANI

- molekulska formula ( $M_r$ ):  $C_nH_{2n+2}$

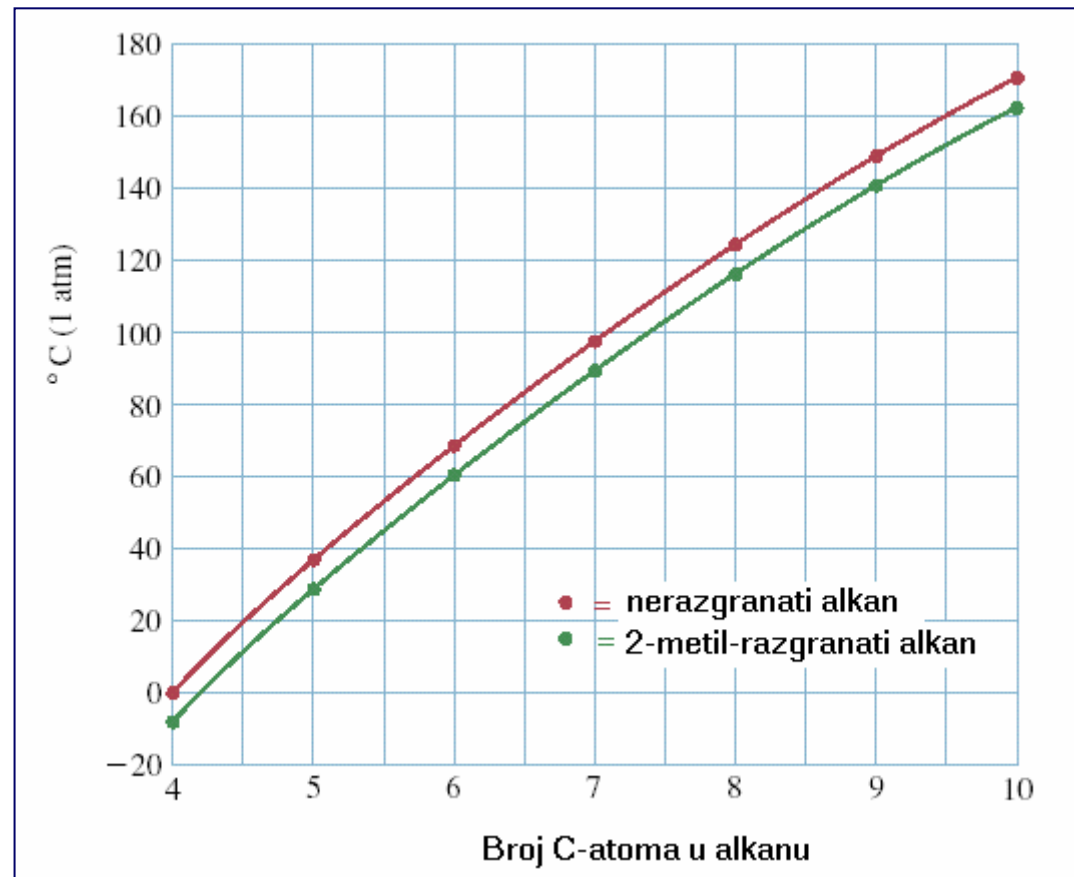


- izvori ugljikovodika (alkani, alkeni, alkini, aromati): nafta, zemni plin, zemni vosak, ugljen i dr.

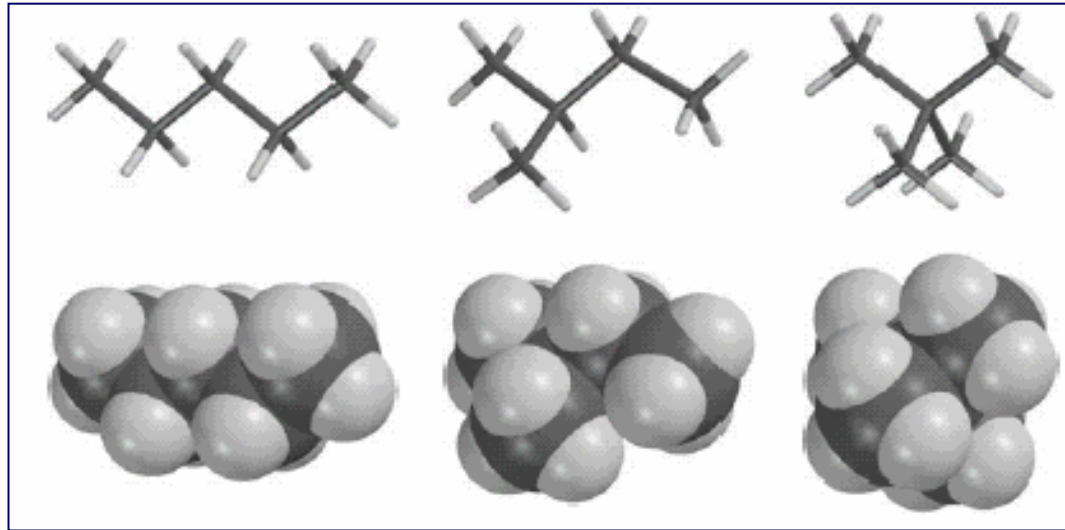


## 6.1. Fizička svojstva

- temperatura vrenja ( $t_v$ ): kod pravilnih alkana  $t_v$  raste porastom  $M_r$ ; grananje alkanskog lanca smanjuje  $t_v$  zbog kompaktnije strukture čime se reducira dodirna površina i smanjuju van der Waalsove privlačne sile



- **temperatura taljenja ( $t_f$ ):** raste s porastom  $M_r$ ; ravnolančani alkani se "pakiraju" blisko u kristalima, pa su im  $t_f$  više u odnosu na razgranate alkane (osim u slučaju visoko simetričnih struktura)



ravnolančani alkan

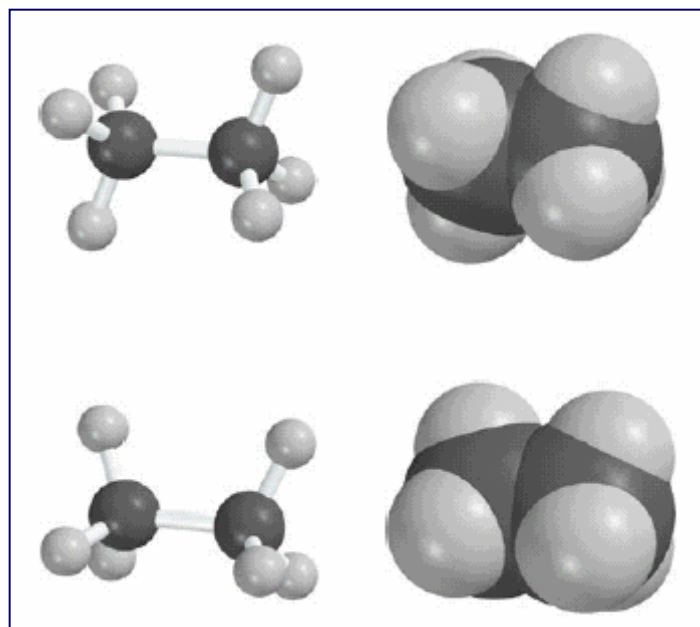
razgranati alkan

simetrični alkan

- **gustoća:** najmanja od svih organskih spojeva, plivaju na vodi
- **topljivost:** izuzetno nepolarni spojevi netopljivi u vodi i polarnim otapalima (nema mogućnosti stvaranja vodikove veze); otapaju se međusobno i u otapalima male polarности (benzen,  $\text{CCl}_4$ , kloroform...)

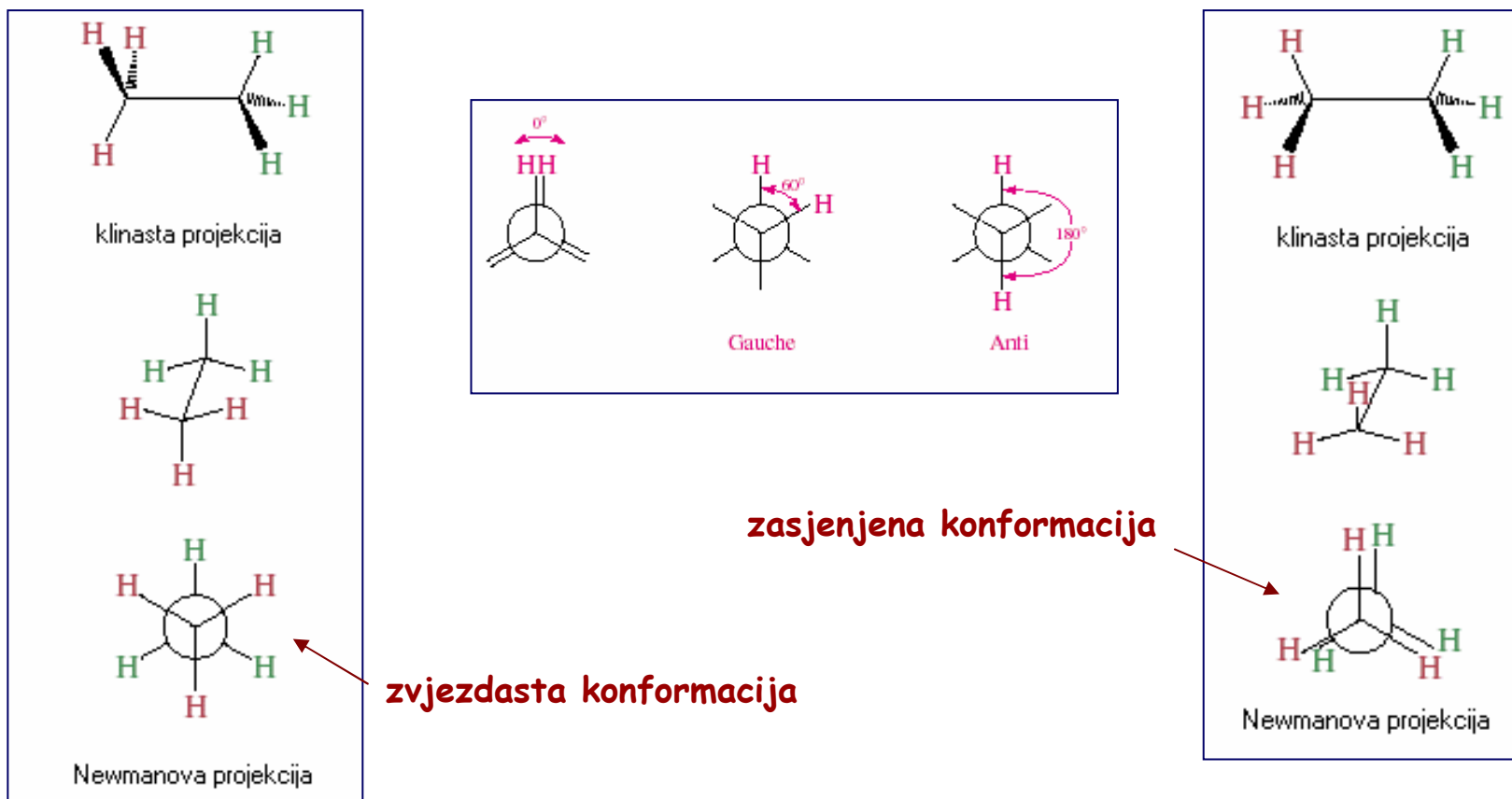
## 6.2. Rotacija oko jednostruke veze - konformacija alkana

- skupine povezane  $\sigma$ -vezom podložne su rotaciji oko te veze, a molekularni oblici (izomeri) koji nastaju nazivaju se konformacijama molekule
- na sobnoj temperaturi međusobna pretvorba konformacija je brza, a konformacijskih izomera (konformeri ili rotameri) ima beskonačno

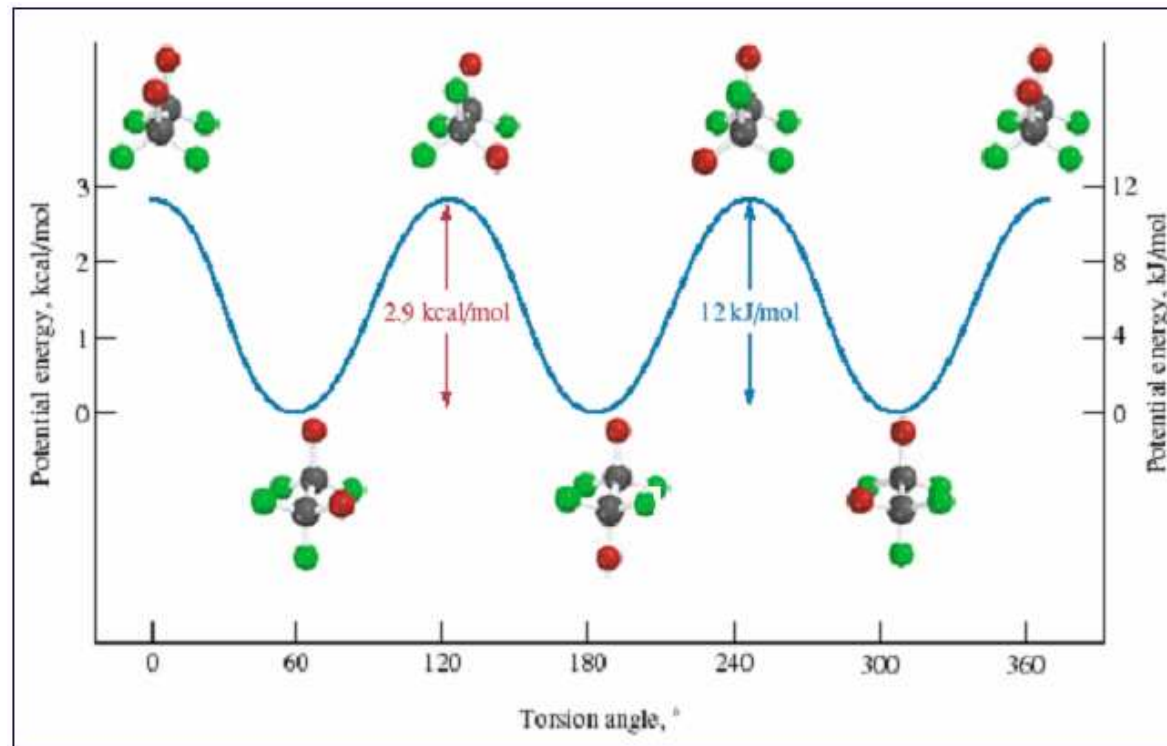


rotacija metilnih grupa  
oko  $\sigma$ -veze etana

- Obično se ističu slijedeće vrste konformacija:
  - zvjezdasta konformacija (torzijski kut  $60^\circ$  (*gauche*) ili  $180^\circ$  (*anti*) između H-atoma na susjednim C-atomima)
  - zasjenjena konformacija (torzijski kut  $0^\circ$  ili  $120^\circ$ )



- konformacijska analiza etana: zvjezdasta konformacija u kojoj su C-H veze jedne metilne skupine najudaljenije od C-H veza druge metilne skupine ima najnižu torzijsku energiju, što je najstabilniji konformacijski izomer, konformer ili rotamer; za prijelaz zvjezdaste u zasjenjenu konformaciju potrebna je energija aktivacije od 12 kJ/mol



### 6.3. Kemijske reakcije

- **Oksidacija:** suviškom kisika alkani se oksidiraju (izgaraju) do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  (kod nepotpunog izgaranja do  $\text{CO}$ ) uz oslobađanje energije (gorivo):

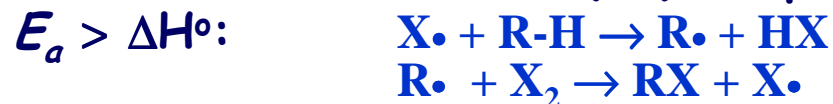


- **Halogeniranje alkana:** lančana reakcija supstitucije po tipu radikala uz svjetlo ili toplinu; mehanizam reakcije u tri stupnja:

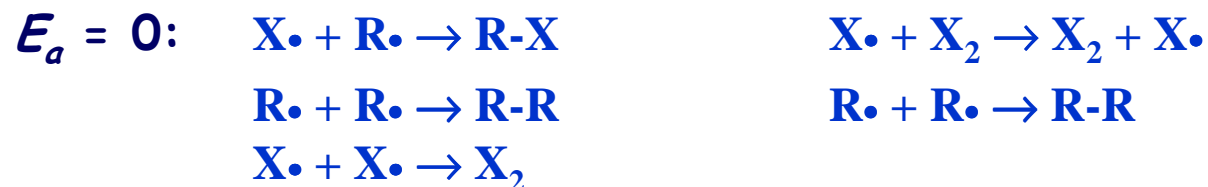
Inicijacija - djelovanjem svjetla ( $h\nu$ ) ili topline (250-400 °C) halogen ( $\text{X}_2$ ) se homolitički cijepa uz nastanak radikala halogena ( $\text{X}\cdot$ ):



Propagacija - nastanak alkil-radikala ( $\text{R}\cdot$ ) i napredovanje reakcije:

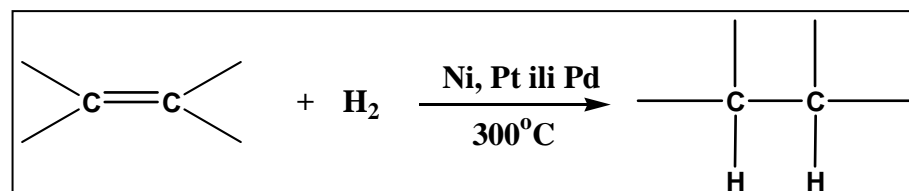


Terminacija - reaktivne čestice se troše, ali ne nastaju nove:

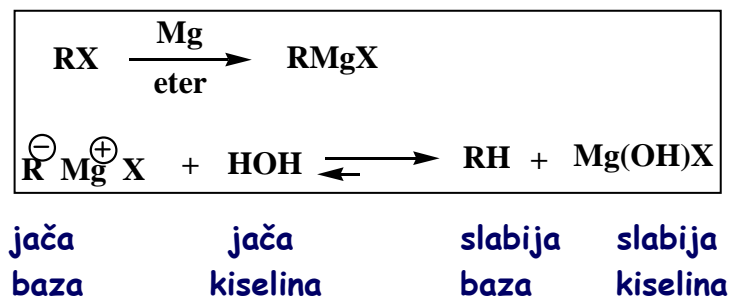


## 6.4. Mogućnosti priprave

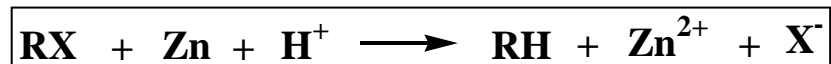
- Hidrogeniranje alkena (olefina) - adicija:



- Sinteza po Grignardu\* - kiselobazna reakcija:



- Redukcija halogenalkana:



---

\* - RMgX - Grignardov reagens

## 6.5. Jednostavno dokazivanje

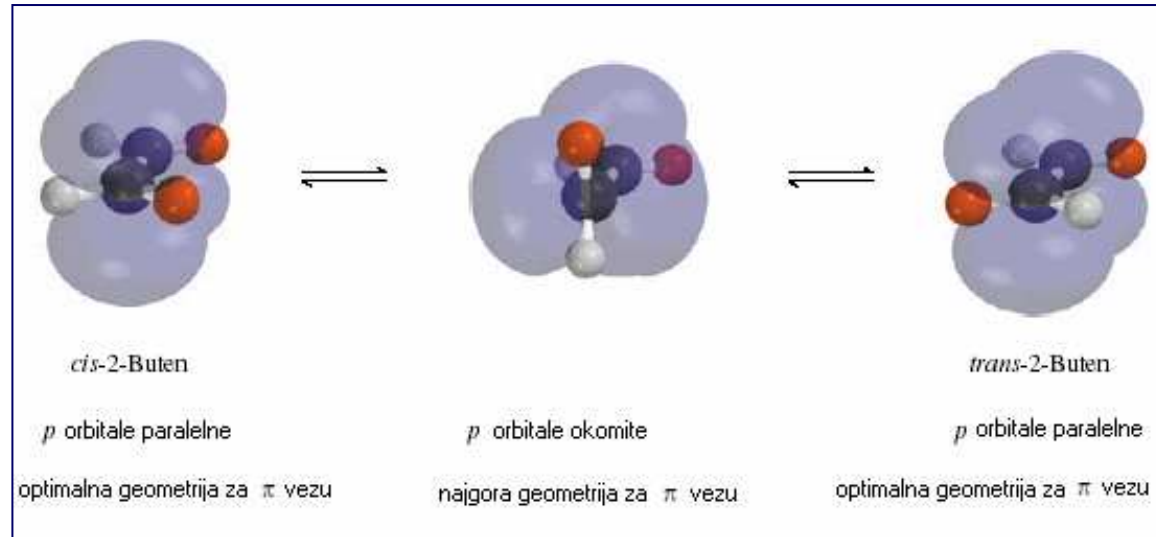
- nepolarni spojevi netopljivi u vodi i  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- manja gustoća od vode (plivaju na vodi)
- izrazito nereaktivni spojevi; ne reagiraju s *konc.*  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Na,  $\text{Br}_2$  u  $\text{CCl}_4$ , s  $\text{KMnO}_4$  u kiselom mediju i sl.

## 7. ALKENI

- nezasićeni ugljikovodici molekulske formule  $C_nH_{2n}$
- fizička svojstva: slična alkanima, vrelišta su im općenito niža od alkana s istim brojem C-atoma; apsorbiraju UV-svjetlo (zbog  $\pi$ -elektrona)

### 7.1. Ograničena rotacija oko dvostruke veze

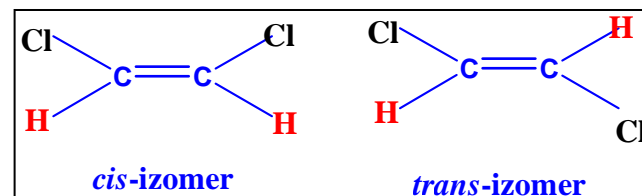
- postoji energetska barijera (264 kJ/mol) za rotaciju grupa povezanih dvostrukom vezom: maksimalno preklapanje  $p$ -orbitala je kada su one paralelne, rotiranje C-atoma dvostruke veze za  $90^\circ$  razara  $\pi$ -vezu
- na sobnoj temperaturi nije moguća rotacija oko dvostruke veze (ograničena rotacija) što u nekim slučajevima uzrokuje postojanje dva stereoizomera (geometrijski izomeri) koji se mogu razlikovati u reaktivnosti i fizičkim svojstvima



položaj *p*-orbitala prilikom rotacije oko  $\pi$ -veze:  
 $\pi$ -veza se prekida kada su *p*-orbitale međusobno okomite

*geometrijski izomeri (cis-, trans-, E-, Z-izomeri):*

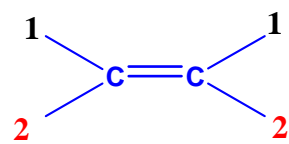
- *cis* - izomer (iste skupine sa iste strane dvostruke veze)
- *trans* - izomer (iste skupine sa suprotne strane dvostruke veze)



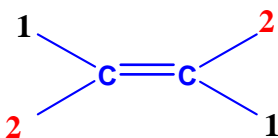
- CIP-sustav - označe se prioritetne skupine (kao kod stereoizomera) vezane za nezasićene atome:

**Z-izomer** (prioritetne skupine s iste strane)

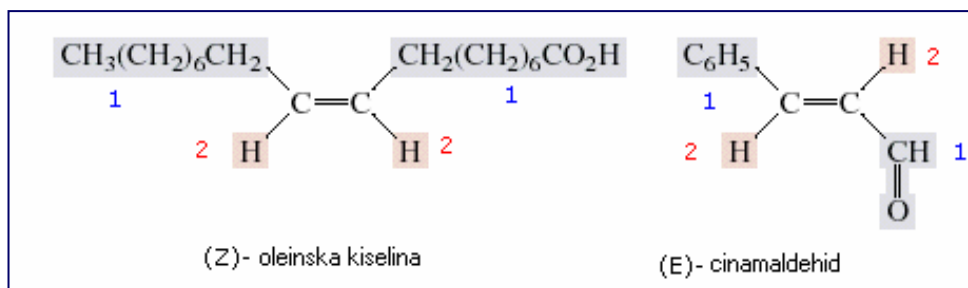
**E-izomer** (prioritetne skupine s različitih strana)



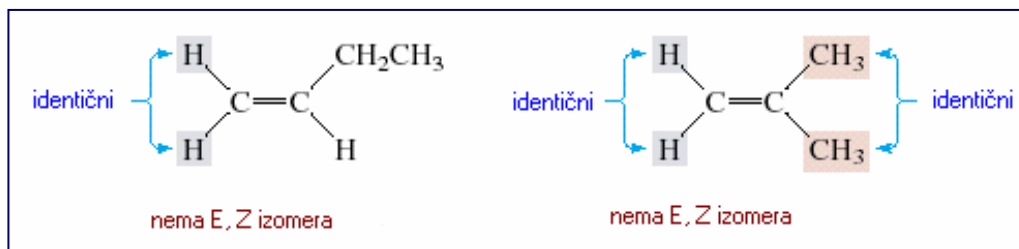
Z-izomer



E-izomer

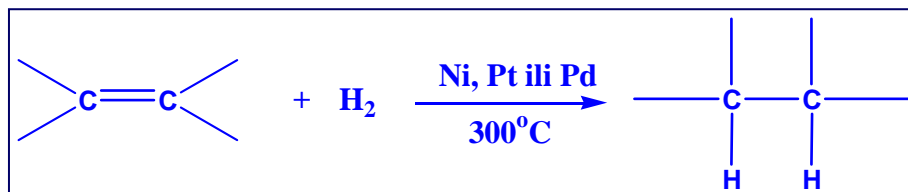


- ako se na jednom C-atomu dvostruke veze nalaze isti atomi ili skupine takav spoj nema *cis-*, *trans-*, *E-*, *Z-*izomera



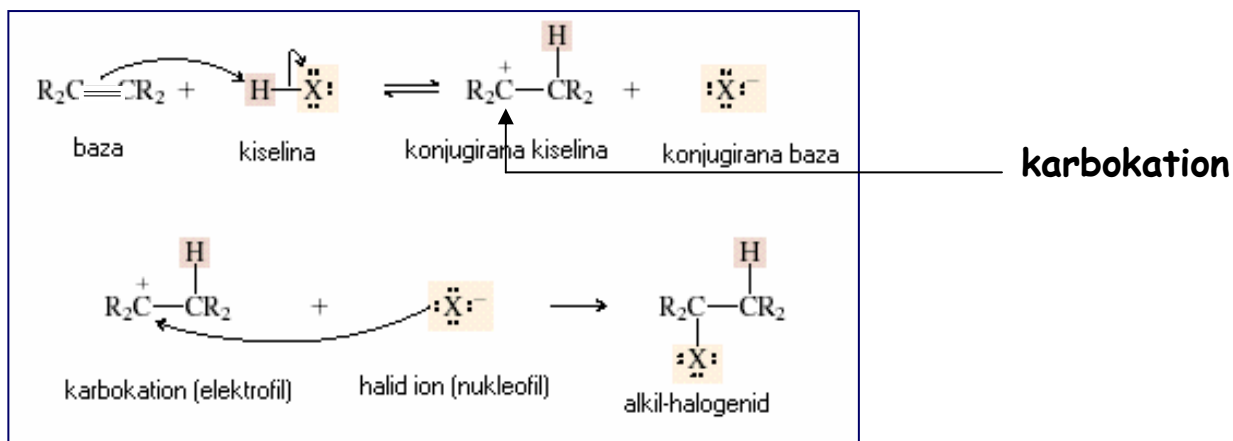
## 7.2. Kemijske reakcije

- karakteristične reakcije su elektrofilne adicije i adicije slobodnih radikala
- Adicija vodika ( $H_2$ ) - hidrogeniranje: (u prehrambenoj industriji koristi se za pretvorbu nezasićenih tekućih biljnih ulja u polukrute zasićene masti za margarin ili krute masti za kuhanje)

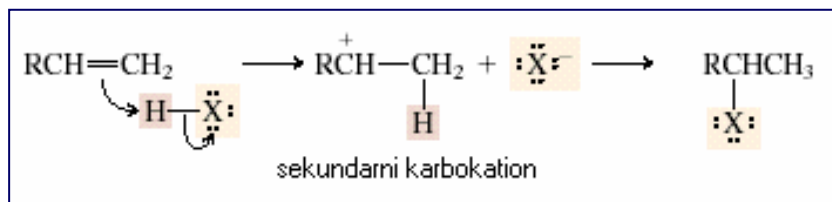


- Adicija halogena ( $X_2$ ) - halogeniranje (slično hidrogeniranju)
- Adicija halogenovodika (HX) - hidrogenhalogeniranje: elektrofilni reagens "napada" elektronski par  $\pi$ -veze, a u slijedećem koraku nukleofil daje elektronski par ugljiku

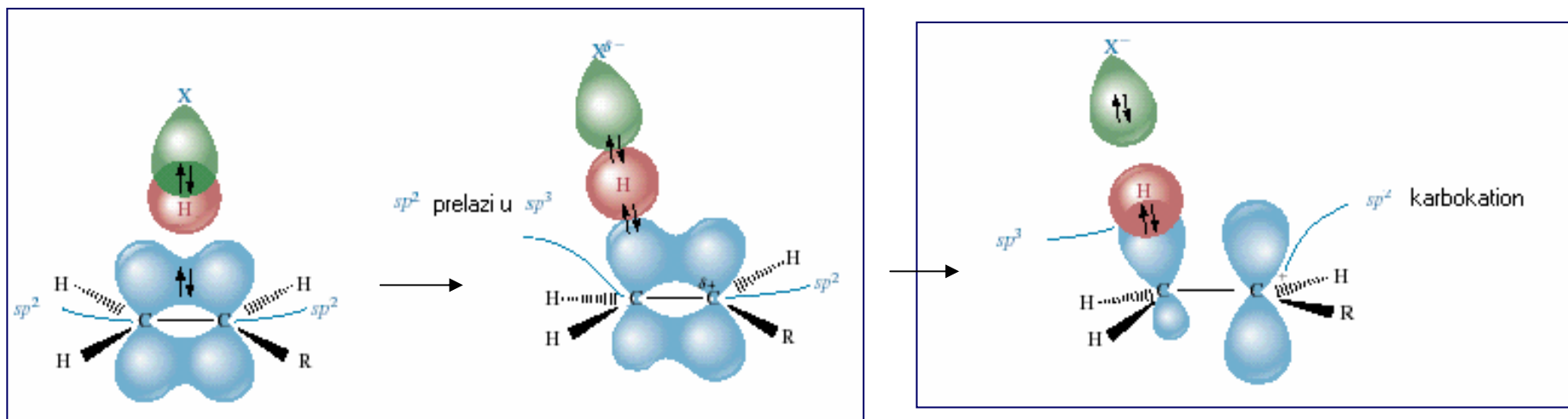
elektrofilna adicija HX na dvostruku vezu (ionski tip) za simetrične alkene:



- **Markovnikovljeva adicija** - kod nesimetričnih alkena proton se veže na ugljik koji je "bogatiji" na vodik (elektrofilna adicija, reakcija po ionskom tipu, odvija se u tami bez prisustva peroksida)

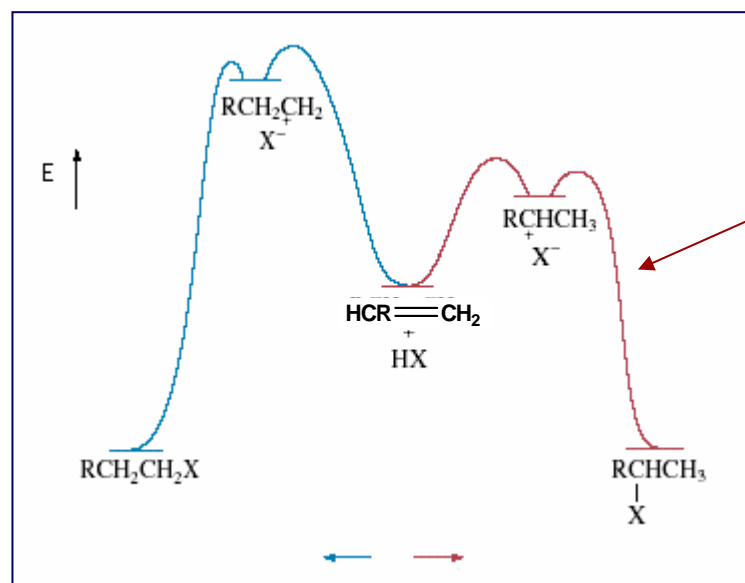


- reakcija se odvija u smjeru nastanka stabilnijeg karbokationa (pregradnja manje stabilnog u stabilniji; ako je moguće)



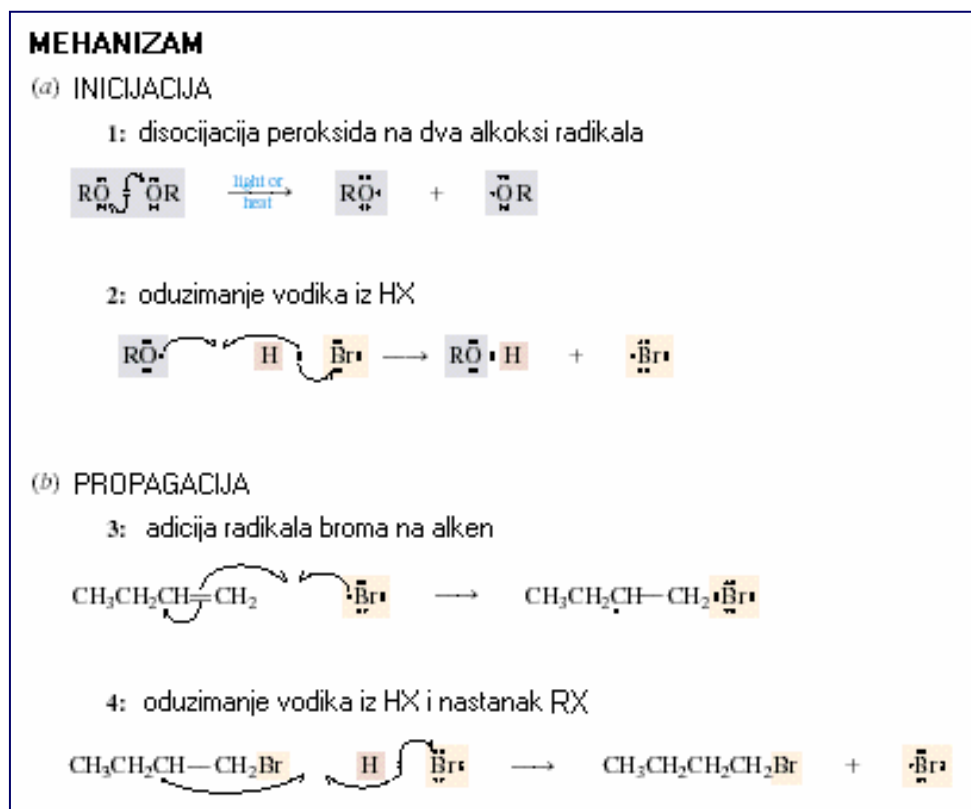
orbitalna slika nastanka karbokationa

- karbokation se pregrađuje do stabilnijeg (stabilnost karbokationa alil > benzil > 3° > 2° > 1°), a zatim slijedi adicija nukleofila (halogena)



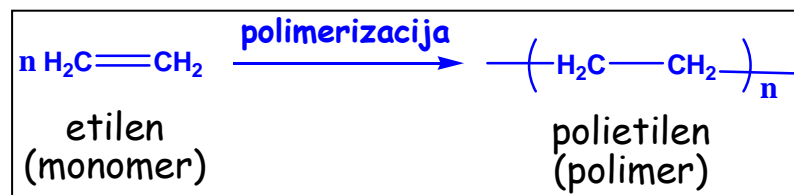
niži energetski put za Markovnikovljevu adiciju

- **anti-Markovnikovljeva adicija:** u prisustvu svjetla ili peroksida vodik se adira na ugljik s manje vodika (adicija slobodnih radikala)



- radikal broma se adira na C-atom alkena uz nastanak stabilnijeg radikala (više supstituirani); slobodni radikali se ne pregrađuju

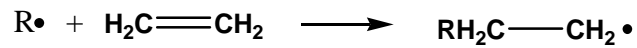
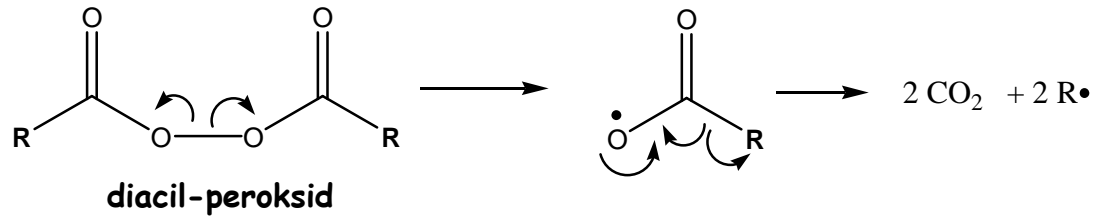
- **Hidratacija** - adicija vode: voda se adira u kiselom na alken u skladu s Markovnikovljevim pravilom uz nastanak alkohola, detaljnije str.46
- **Polimerizacija** - lančana (stupnjevita) reakcija spajanja monomera u makromolekule (polimere), bez otpuštanja atoma ili skupina, npr. polimerizacija etilena u polietilen:



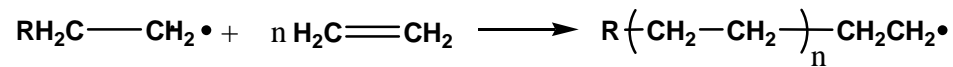
- prosječna molekulska masa polimera ovisi o duljini lanca polimera, a regulira se dodatkom sredstava za prijenos lanca (prekidaju rast lanca polimera)
- polimerizacija vinilnih monomera -adicija po tipu radikala (pretežito) ili ionskom tipu (kationska ili anionska)

• Polimerizacija alkena po tipu radikala:

**Inicijacija** (diacil-peroksid disocira na radikale koji iniciraju reakciju)

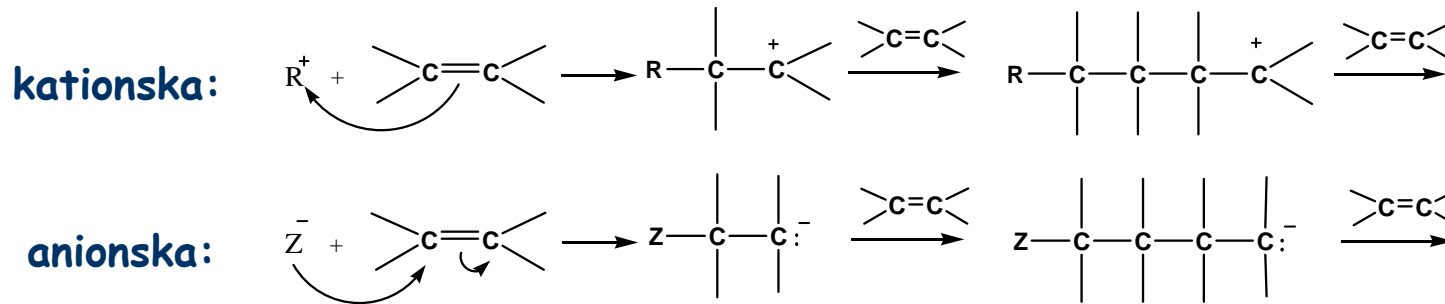


**Propagacija** (lanac napreduje adicijom etilenskih jedinica)

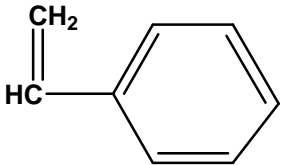
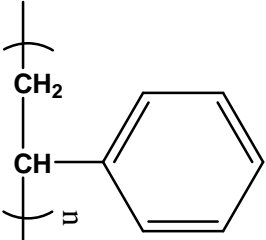


**Terminacija** (rast lance se zaustavlja kombinacijom radikala ili dr.)

• Polimerizacija alkena po ionskom tipu:

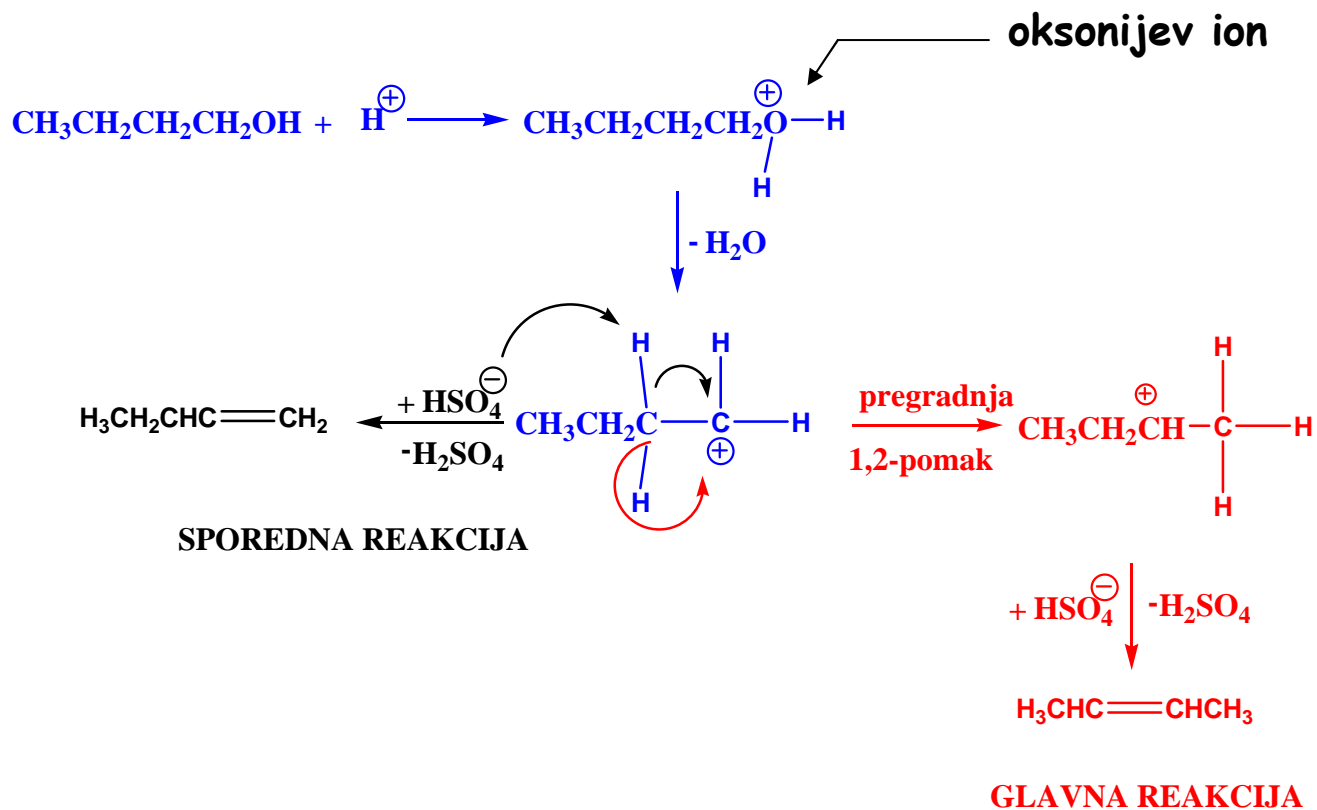


## Primjeri polimera

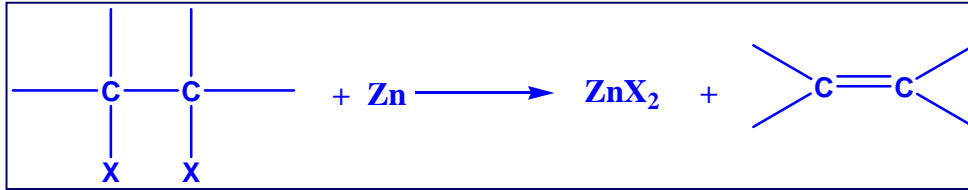
Monomer	Polimer	Naziv
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	$\left( \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_n$	polipropilen (PP)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	$\left( \text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right)_n$	poli(vinil-klorid) (PVC)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$	$\left( \text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right)_n$	poliakrilonitril (orlon)
$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	$\left( \text{CF}_2-\text{CF}_2 \right)_n$	politetrafluoreten (teflon)
		polistiren (PS)

### 7.3. Mogućnosti priprave

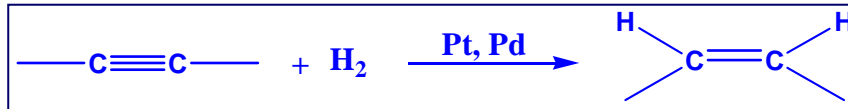
- Dehidratacija alkohola - eliminacija po ionskom tipu: kisik OH skupine privlači proton kiseline (nastanak oksonijevog iona);  $\text{H}_2\text{O}$  odlazi, a ostaje karbokation koji se pregrađuje (1,2-pomakom  $\text{H}^-$ ) u stabilniji i privlači elektrone susjednog C-atoma, dok anion kiseline prima proton susjednog C-atoma, te nastaje dvostruka veza



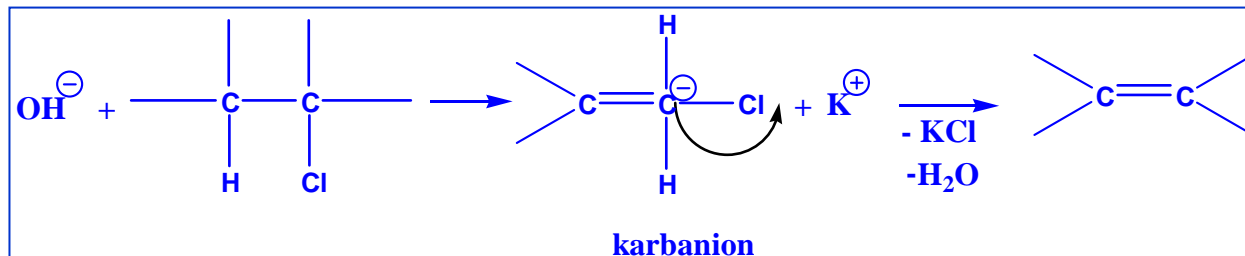
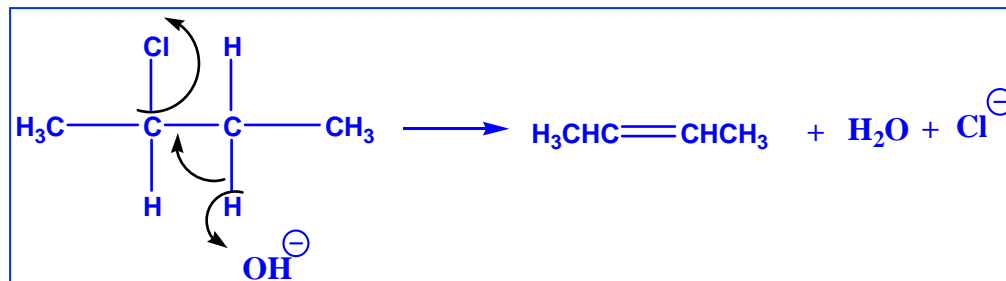
- Dehalogeniranje vicinalnih dihalogenalkana:



- Hidrogeniranje alkina:



- Dehidrogenhalogeniranje halogenalkana:

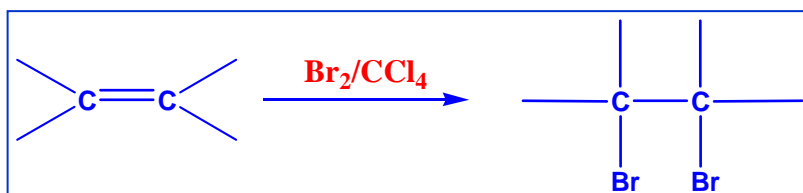


U navedenim reakcijama:

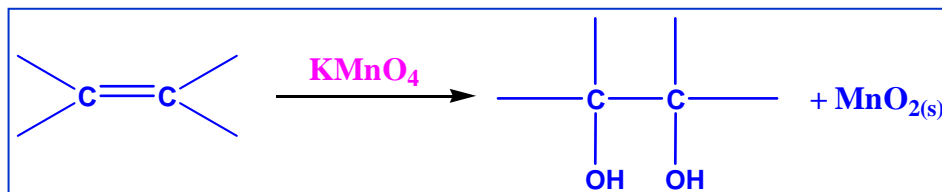
- uvijek nastaje više razgranati alken (stabilniji):  $RR'C=CR''R'''$   
>  $RR'C=CHR''$  >  $RR'C=CH_2$ ,  $RHC=CHR'$  >  $RHC=CH_2$
- brzina reakcije je veća kod razgranatih alkena

#### 7.4. Jednostavno dokazivanje\*

- Adicija  $Br_2$  u  $CCl_4$  (obezbojenje crvene otopine  $Br_2$ ):



- Blaga oksidacija s neutralnom vodenom otopinom  $KMnO_4$  (obezbojenje ljubičaste otopine  $KMnO_4$  i nastanak taloga  $MnO_2$ ):

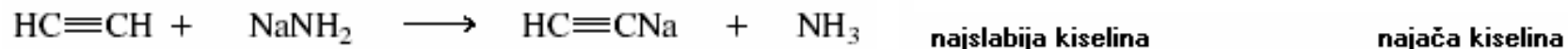
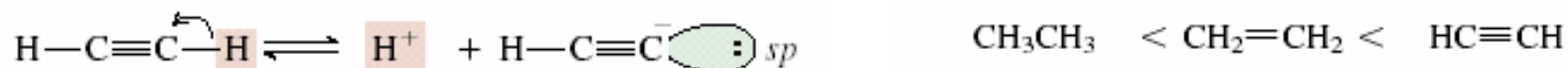


---

\* - koristi se općenito za dokazivanje dvostruke i trostruke veze

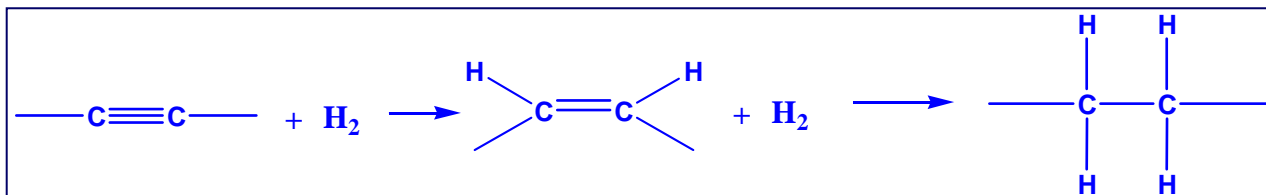
## 8. ALKINI

- molekulska formula:  $C_nH_{2n-2}$
- nema mogućnosti rotacije oko trostruke veze
- po fizičkim svojstvima slični su alkanima i alkenima:  $t_v$  i topljivost u vodi je nešto veća u odnosu na alkane i alkene
- **Kiselost alkina:** nespareni elektronski par aniona alkina je u  $sp$ -orbitali (50%  $s$ -karaktera) koja je bliža jezgri, pa je stabilniji u odnosu na anione alkena (u  $sp^2$  orbitali, 33%  $s$ -karaktera) i alkana (u  $sp^3$  orbitali, 25%  $s$ -karaktera) što alkinima daje veću kiselost

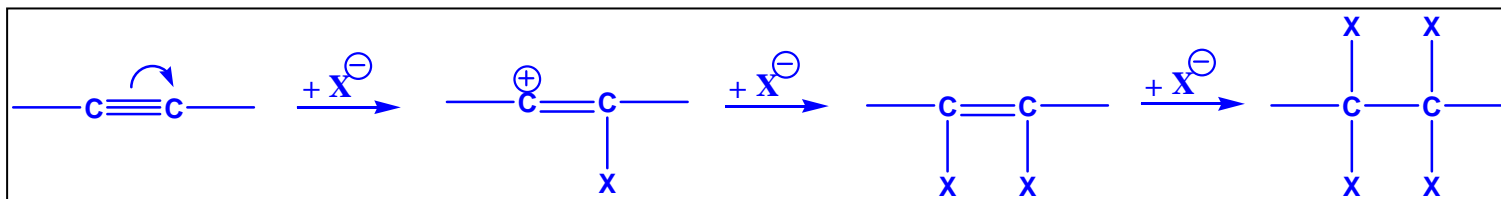


## 8.1. Kemijske reakcije

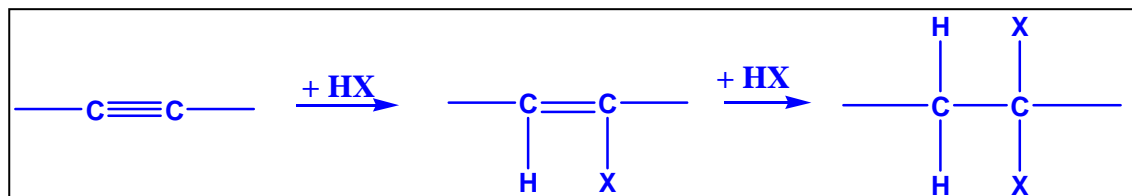
- **Hidrogeniranje:**



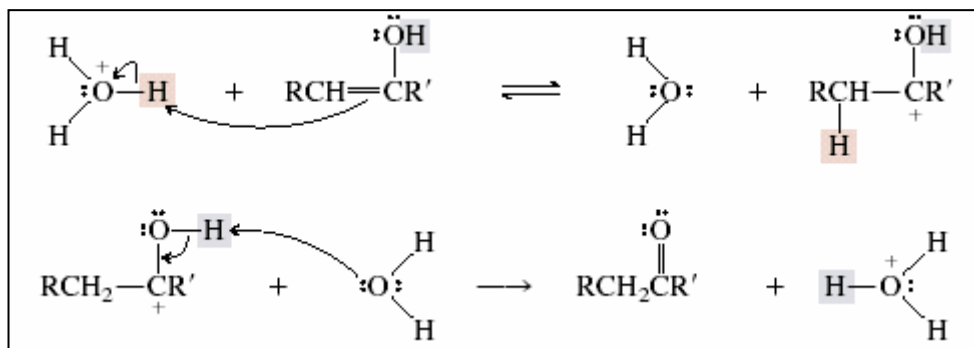
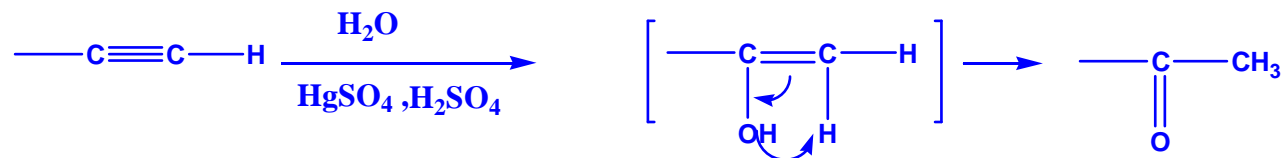
- **Halogeniranje:**



- **Hidrogenhalogeniranje (Markovnikovljevo pravilo, detaljnije str. 19):**



- Hidratacija - ovisno o polaznom spoju nastaje aldehid ili keton:



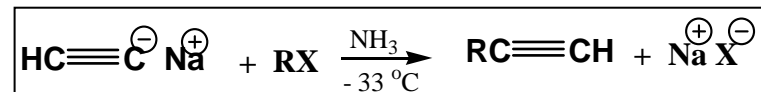
keto-enolna tautomerija (enolizacija)

**Tautomeri** - izomeri koji se mogu brzo pregraditi pomakom protona s  $\alpha$ -C atoma karbonilnog spoja na karbonilni kisikov atom i obrnuto

(enolizacija dostiže stanje ravnoteže čiji položaj određuje konstanta ravnoteže, a obično je povlašten karbonilni oblik)

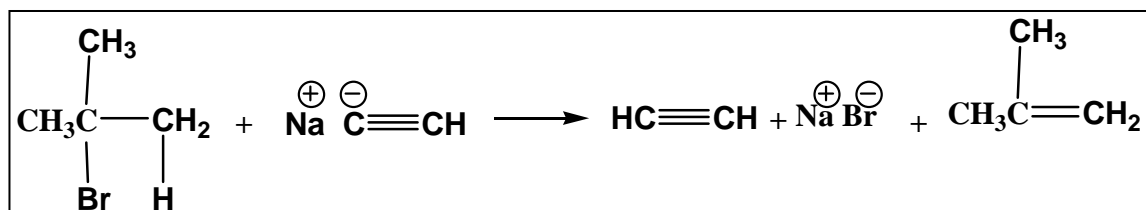
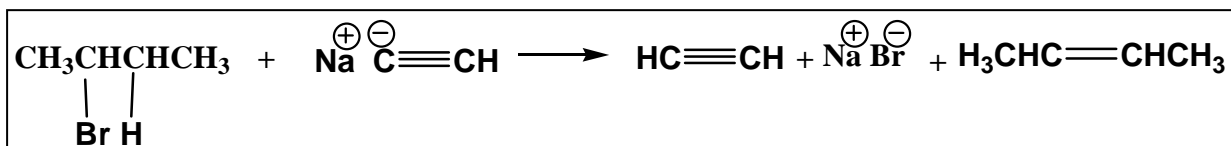
## 8.2. Mogućnosti priprave

- Alkilacija acetilid aniona: reakcija acetilid aniona (nukleofila) s 1° halogenalkanima (halogen na 1° ugljikovom atomu)

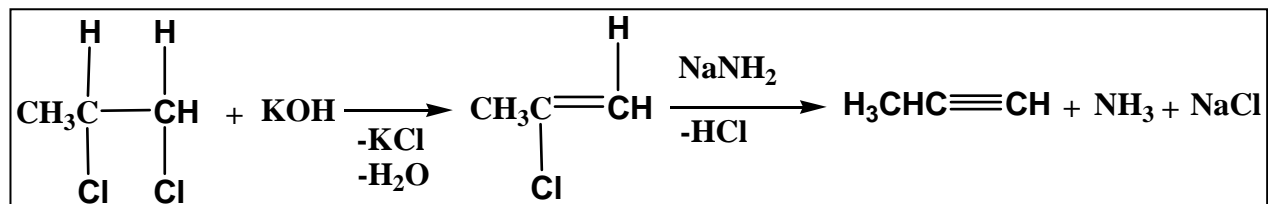


### NAPOMENA:

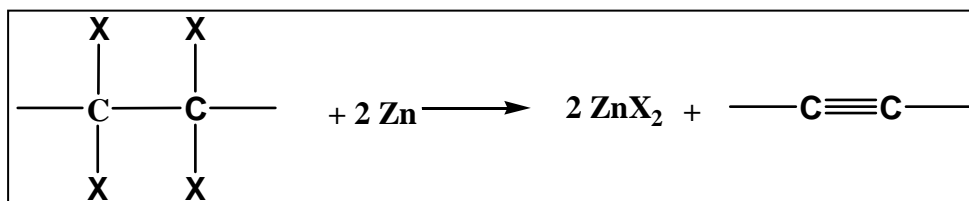
reakcija acetilid aniona (baze) s 2° i 3° halogenalkanima uzrokuje dehidrogenhalogeniranje halogenalkana i nastanak alkena:



- Dehidrogenhalogeniranje dihalogenalkana:

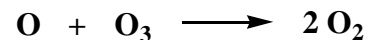
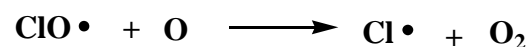
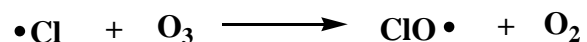
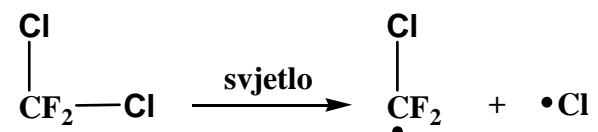


- Dehalogeniranje tetrahalogenalkana:



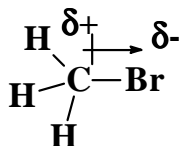
## 9. HALOGENALKANI (RX)

- rijetko se nalaze u prirodi, koriste se kao otapala, kao polazni reagensi za sintezu polimera (PVC, teflon) i sl., a neki organohalogeni spojevi su insekticidi (npr. DDT)
- slabo su topljivi u vodi, otapaju se međusobno i u nepolarnim otapalima
- freoni (klorfluorugljikovodici) - rashladna ili potisna sredstva (npr.  $F_2CCl_2$ ,  $HCClF_2$ ,  $HCCl_2F$ ); inertni i netoksični, ali uništavaju ozonski omotač:



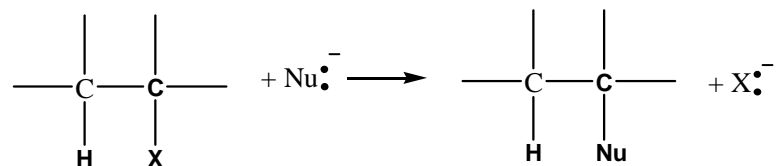
## 9.1. Kemijske reakcije

- **polarnost i reaktivnost:** halogeni su elektronegativniji od ugljika, pa je veza -C-X polarizirana, te halogen može "otići" iz molekule

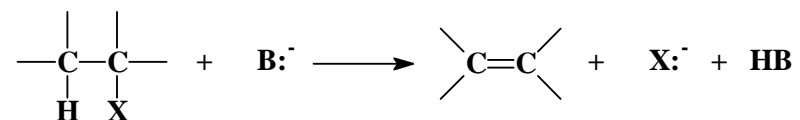


Reakcije halogenalkana:

**nukleofilna supstitucija\*** (halogen se zamjenjuje nukleofilom koji daje elektronski par ugljiku):  $S_N1$  i  $S_N2$  - mehanizam



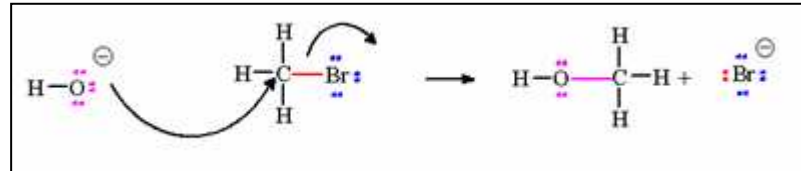
**eliminacija\*** (proton ugljika se veže za bazu, te nastaje alken):  $E1$  i  $E2$  - mehanizam



---

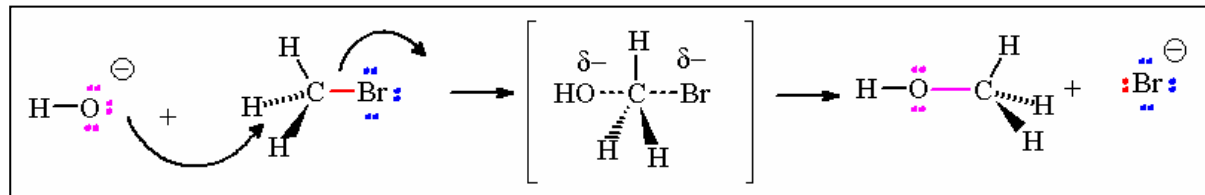
\* - moguća i kod drugih klasa organskih spojeva

### 9.1.1. S<sub>N</sub>2 - nukleofilna supstitucija



### S<sub>N</sub>2 - bimolekulska nukleofilna supstitucija

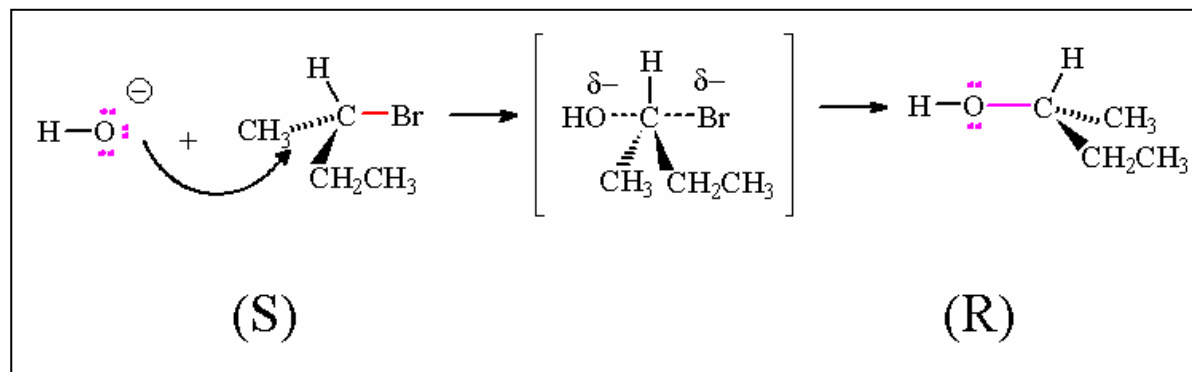
**mehanizam:** napad nukleofila sa strane nasuprot odlazećoj skupini, nastanak prijelaznog stanja s peterovalentnim ugljikom (uz maksimalno odbijanje veznih elektrona), te gubitak odlazeće skupine i inverziju konfiguracije



**brzina reakcije** ovisi o koncentraciji nukleofila i supstrata (elektrofila i nukleofila):

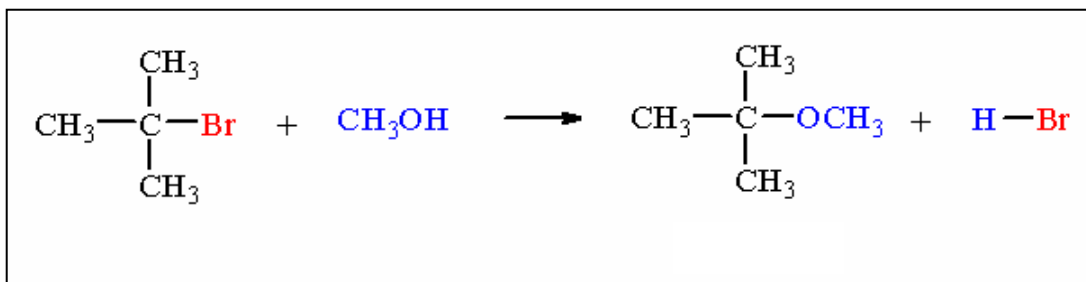
- reakcija drugog reda
- brzina reakcije:  $r = k[\text{RX}][\text{OH}^-]$

**stereokemija: prevladava inverzija konfiguracije\***



\*-inverzija konfiguracije ne znači nužno prijelaz (S) u (R) i obrnuto

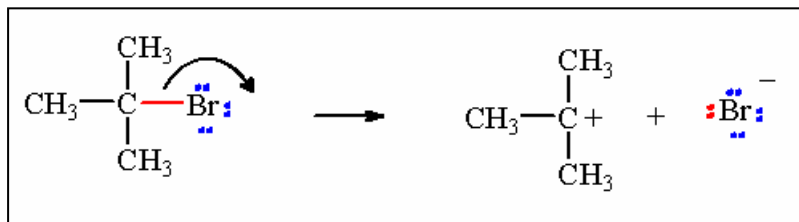
### 9.1.2. $S_N1$ - nukleofilna supstitucija



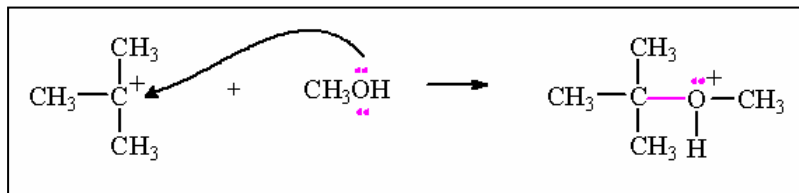
## $S_N1$ - monomolekulska nukleofilna supstitucija

mehanizam:

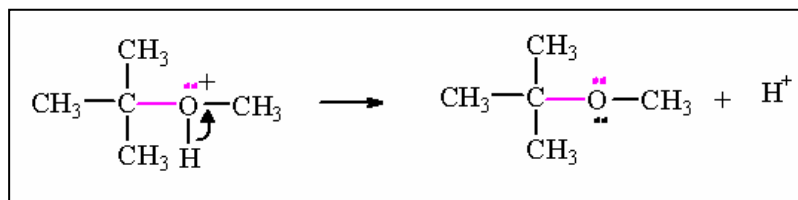
### 1. gubitak odlazeće grupe i nastanak karbokationa:



### 2. adicija nukleofila na karbokation



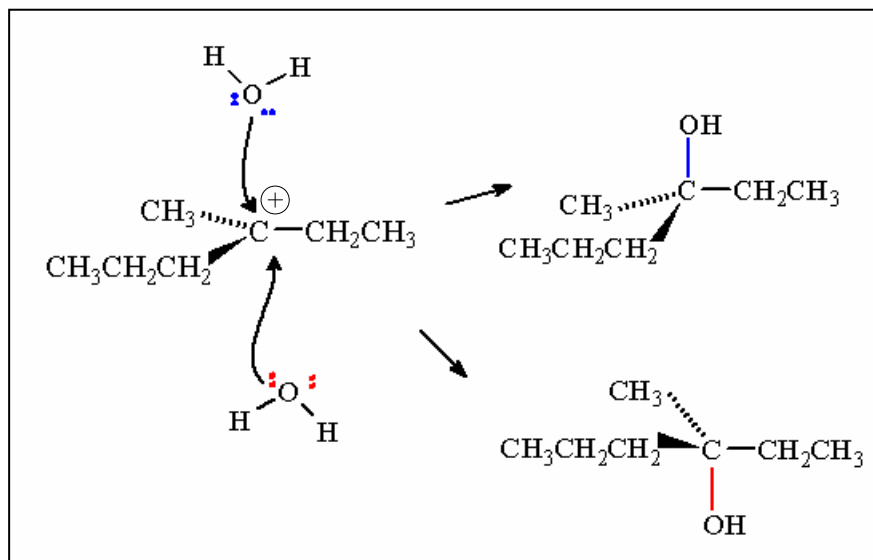
### 3. gubitak protona i nastanak neutralne molekule



brzina reakcije ovisi samo o koncentraciji supstrata (RX), a ne o nukleofilu

- reakcija prvog reda
- brzina reakcije:  $r = k[\text{RX}]$

stereochemija: karbokationi su  $sp^2$ -hibridizirani (planarni), a nukleofil može napasti s prednje ili stražnje strane karbokationa što uzrokuje inverziju, retenciju ili racemizaciju (nastanak racemata), a najčešće je to racemizacija uz parcijalnu inverziju:

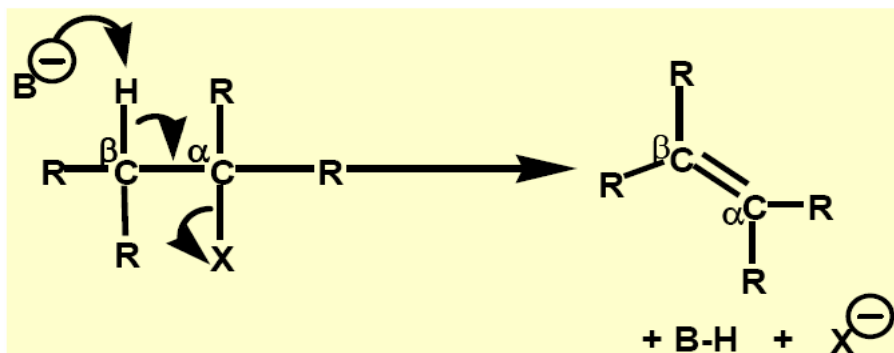


## Uvjeti $S_N1$ - i $S_N2$ -reakcije

	$S_N1$	$S_N2$
<b>mehanizam</b>	dva stupnja	jedan stupanj
<b>brzina reakcije</b>	reakcija 1. reda	reakcija 2. reda
<b>molekularnost</b>	jednomolekulska	bimolekulska
<b>jakost nukleofila</b>	nevažna	ubrzanje reakcije
<b>stereokemija</b>	od racemizacije do inverzije	inverzija
<b>reaktivnost: struktura R</b>	$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > Me$ (stabilnost $R^+$ )	$Me > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ (prostorna ometenost R)
<b>utjecaj otapala na brzinu reakcije</b>	povećanje brzine u polarnim otapalima	od ubrzanja do usporavanja

### 9.1.3. E2 - eliminacija\*

- bimolekulska eliminacija:
  - mehanizam: istovremeni odlazak odlazeće skupine, napad baze na H-atom  $\beta$ -ugljika i nastanak alkena

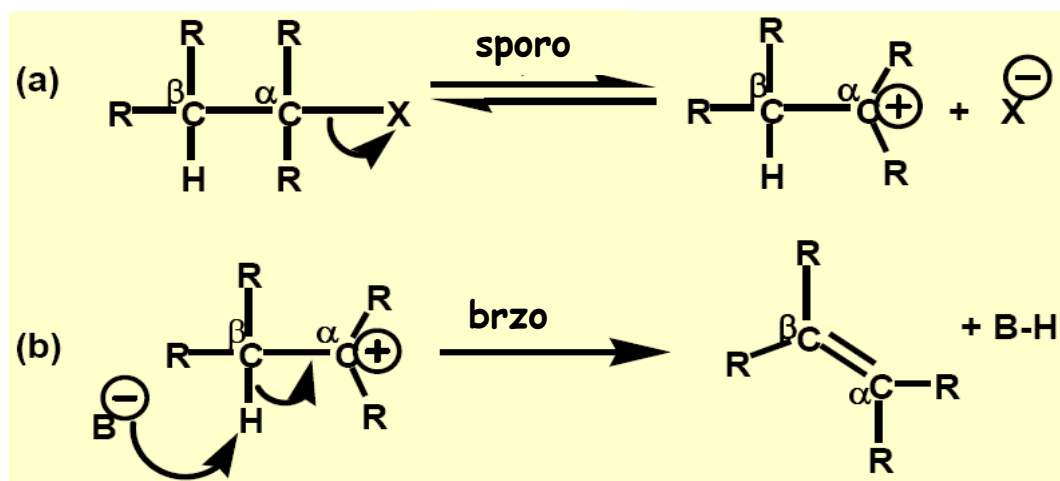


- brzina reakcije ovisi o koncentraciji supstrata i baze
  - reakcija drugog reda
  - brzina reakcije:  $r = k[\text{RX}][\text{B}^-]$

\* - stereokemija nije razmatrana

## 9.1.4. E1 - eliminacija\*

- monomolekulska eliminacija:
  - mehanizam: a) nastanak karbokationa odlaskom  $X^-$  (spori stupanj)
  - b) baza ( $B^-$ ) veže  $\beta$ -vodik, te nastaje alken



- brzina reakcije ovisi samo o koncentraciji supstrata ( $RX$ )
  - reakcija prvog reda
  - brzina reakcije:  $r = k[RX]$

\* -stereokemija nije razmatrana

## Uvjeti E1- i E2-reakcije

	E1	E2
mehanizam	dva stupnja	jedan stupanj
brzina reakcije	reakcija 1. reda	reakcija 2. reda
molekularnost	jednomolekulska	bimolekulska
reaktivnost: struktura R	$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{Me}$ (stabilnost $\text{R}^+$ )	$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{Me}$ (stabilnost alkena)
pregradnja	uobičajena	nema pregradnje
otapalo	polarno protonsko otapalo	polarno aprotonsko otapalo
jakost baze koncentracija	slaba niska	jaka visoka
kompetitivne reakcije	$\text{S}_{\text{N}}1, \text{S}_{\text{N}}2$	$\text{S}_{\text{N}}2$

### 9.1.5. Kompetitivnost supstitucije i eliminacije

- povišenje temperature pogoduje eliminaciji
- jača baza preferira eliminaciju
- jači nukleofil preferira supstituciju
- tercijarni supstrati skloniji su eliminaciji

### 9.1.6. Primjeri supstitucija s različitim nukleofilima

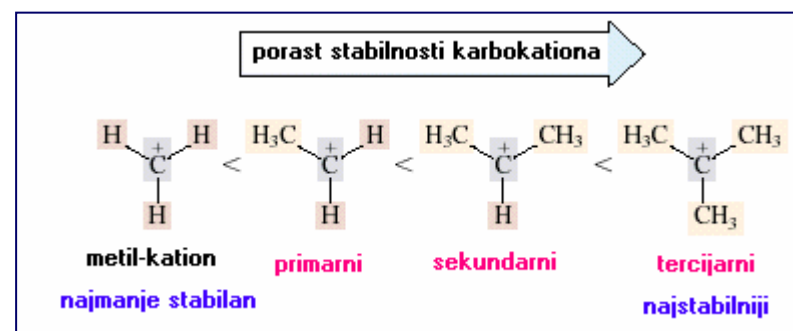
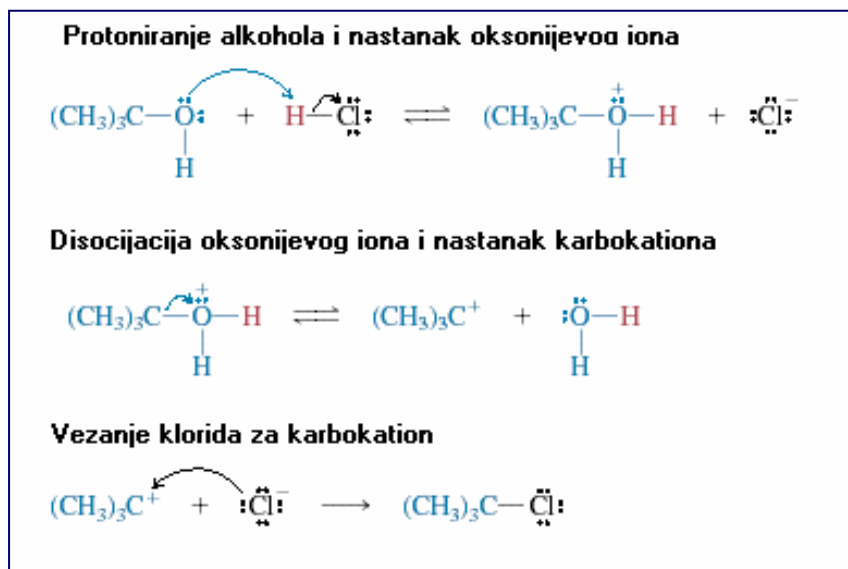
Nukleofil		Produkt
$R-X + I^-$	$\rightarrow$	$R-I$
$R-X + OH^-$	$\rightarrow$	$R-OH$
$R-X + ^-OR'$	$\rightarrow$	$R-OR'$
$R-X + ^-SH$	$\rightarrow$	$R-SH$
$R-X + NH_3$	$\rightarrow$	$R-NH_3^+X^-$
$R-X + ^-C\equiv C-R'$	$\rightarrow$	$R-C\equiv C-R'$
$R-X + ^-C\equiv N$	$\rightarrow$	$R-C\equiv N$
$R-X + R'-COO^-$	$\rightarrow$	$R-COO-R'$

## 10. ALKOHOLI

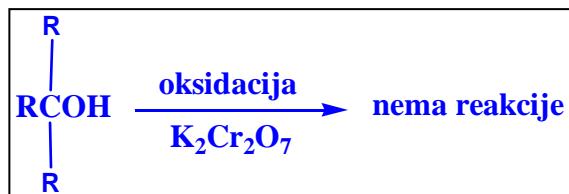
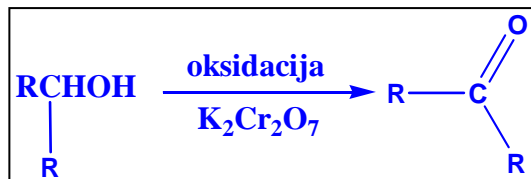
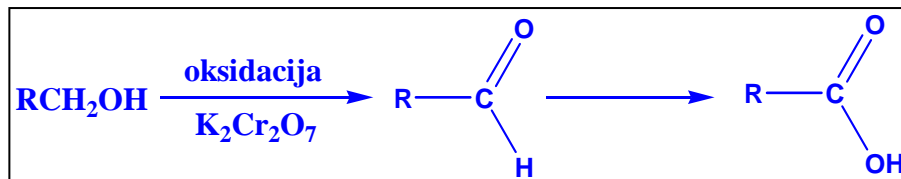
- podjela: primarni, sekundarni i tercijarni; monooli, dioli, polioli
- ROH s manje od 5 C-atoma topljivi u vodi
- izvori: mogu nastati fermentacijom voća ili žitarica s kvascima (uglavnom etanol) ili sintezom iz prirodnog plina, petroleja ili ugljena
- upotreba: reagensi i otapala

### 10.1. Kemijske reakcije

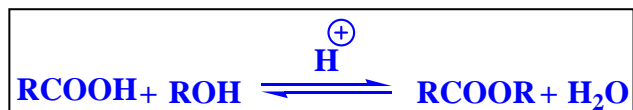
- Nukleofilna supstitucija:  $\text{ROH} + \text{HX} \rightarrow \text{RX} + \text{H}_2\text{O}$  (primarni ROH su poslije protoniranja dobri supstrati za  $\text{S}_{\text{N}}2$ -reakcije)



- Oksidacija:



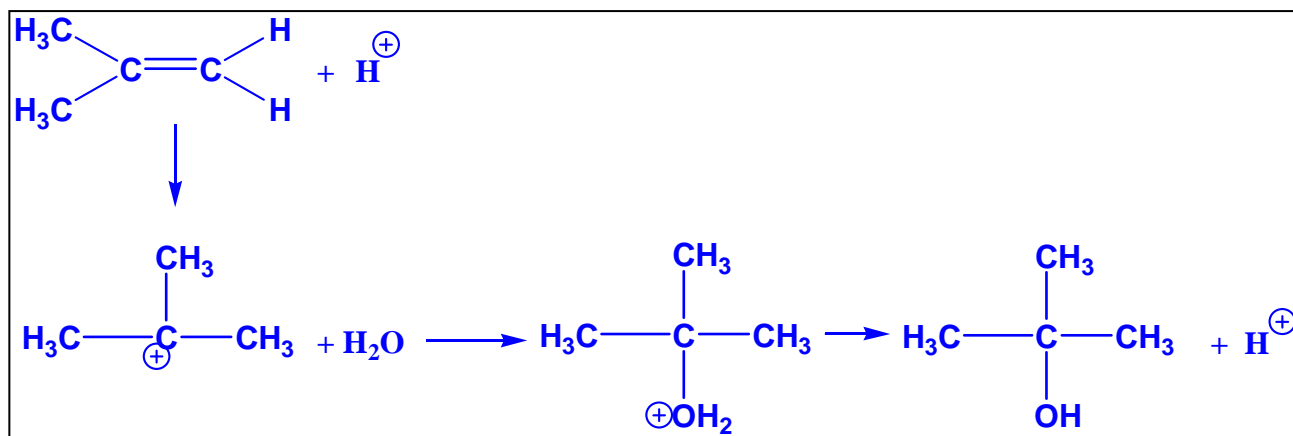
- Esterifikacija (detaljnije str. 63):



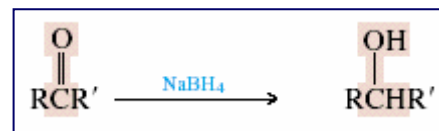
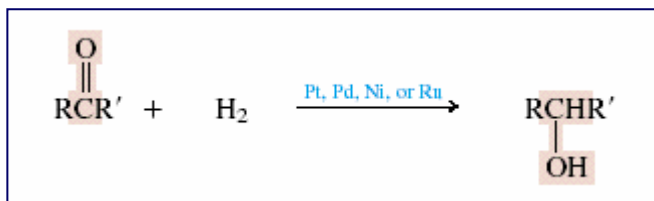
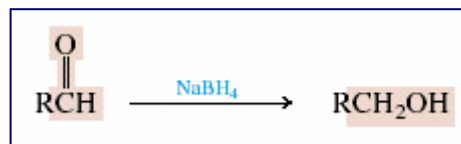
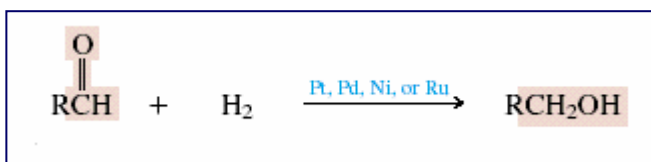
- Dehidratacija alkohola (detaljnije str.25)

## 10.2. Mogućnosti priprave

- Hidratacija alkena (adicija vode na alkene, str. 22):



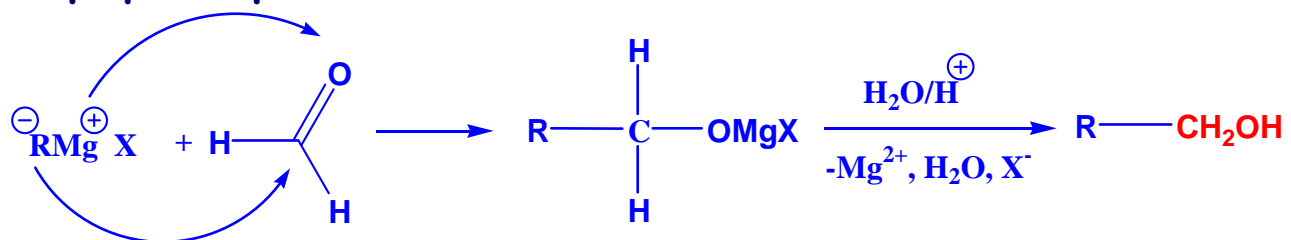
- Redukcija karbonilnih spojeva:



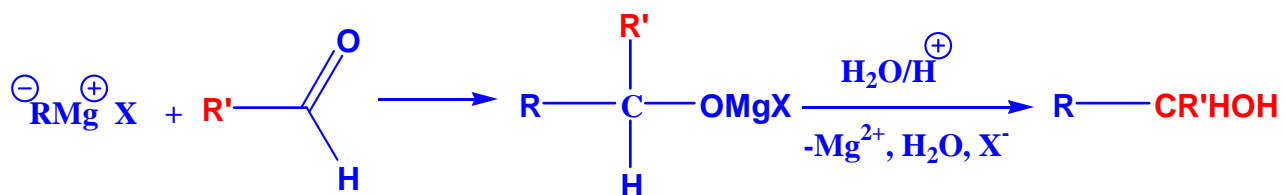
- Reakcije po Grignardu:



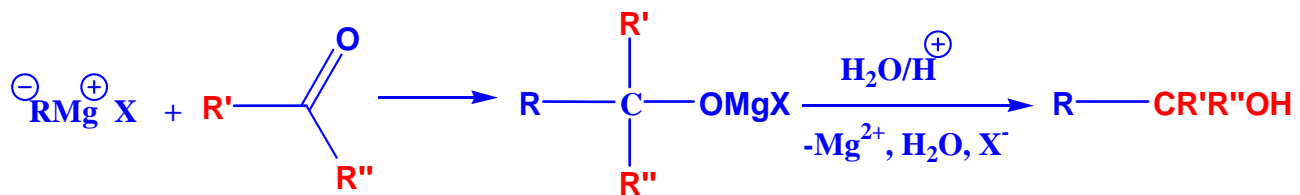
- za pripravo primarnih alkohola



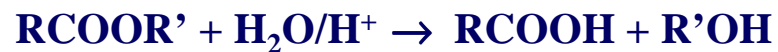
- za pripravo sekundarnih alkohola



- za pripravo terciarnih alkohola



- **Hidroliza estera (detalji str. 63):**



- **Hidroliza halogenalkana:**

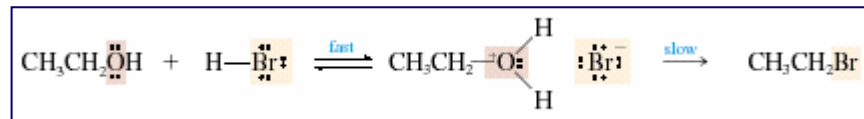
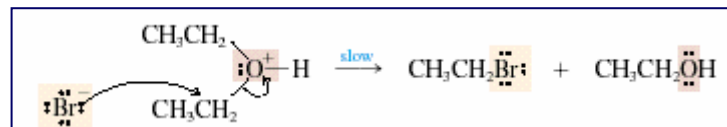
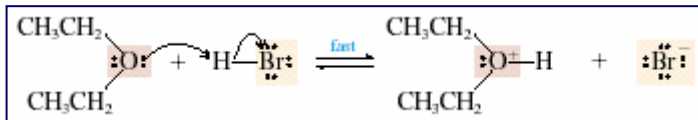
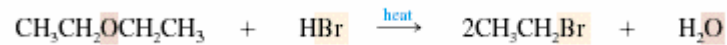
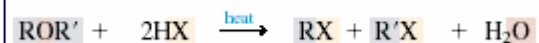
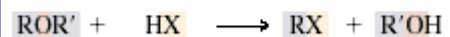


## 11. ETERI

- **nemaju mogućnost stvaranja vodikove veze**
- **razmjerno polarna otapala topljiva u vodi**
- **niži eteri su plinovi, srednji su tekućine, a viši krutine**
- **nemaju kiseli vodik, pa ne otapaju jake baze**

## 11.1. Kemijske reakcije

- nereaktivni spojevi; eterska veza se cijepa u drastičnim reakcijskim uvjetima
- reagiraju s *konc.* kiselinama; ne reagiraju s Na, lužinama, oksidansima i reducensima

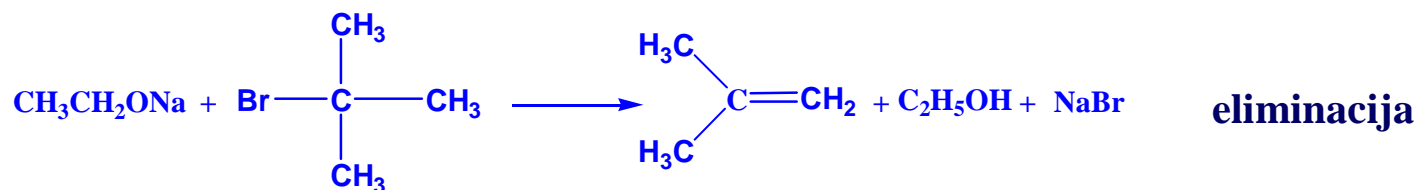
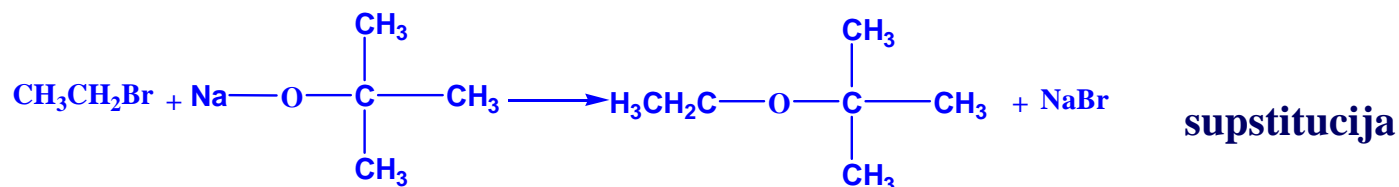


## 11.2. Mogućnosti priprave

- Dehidratacija alkohola (suvišak ROH uz jaku kiselinu):



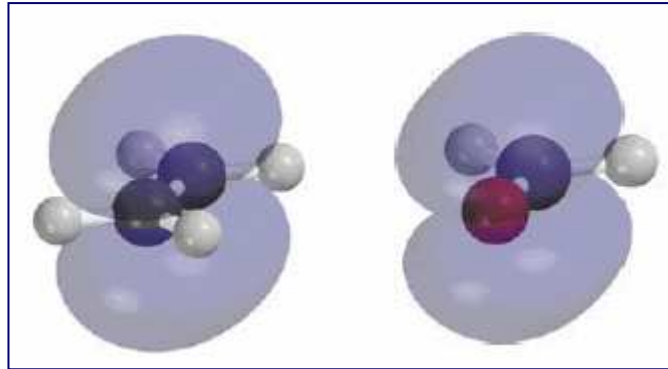
- Williamsova sinteza etera:



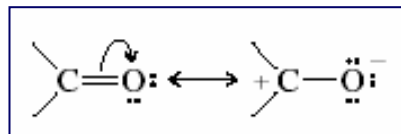
ArX slabo reaktivni u nukleofilnoj supstituciji, pa se uvijek koristi RX

## 12. ALDEHIDI I KETONI

- spojevi s karbonilnom skupinom ( $=C=O$ ); ugljik je  $sp^2$  hibridiziran, kao kod alkena:



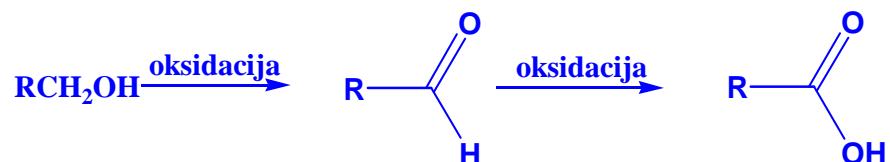
- kisik je elektronegativniji  $\rightarrow$  izražen dipol tj. rezonantna struktura



- fizička svojstva: među aldehydima i ketonima nema vodikovih veza; niska  $t_v$  u usporedbi s ROH i RCOOH istih molekulskih masa

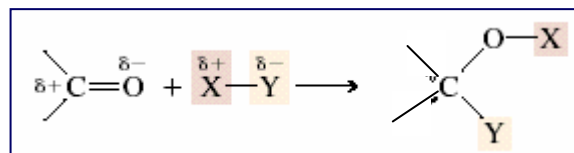
## 12.1. Kemijske reakcije

- razlika: osjetljivost aldehida prema oksidacijskim sredstvima

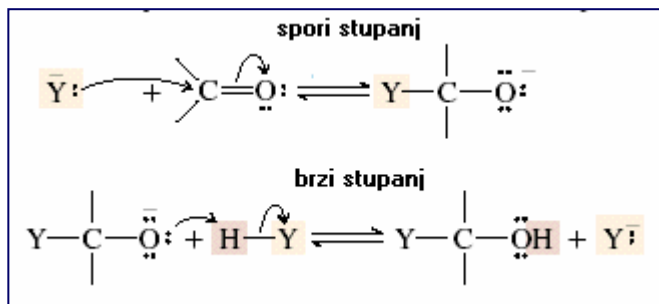


### 12.1.1. Reakcije na kisiku karbonilne skupine

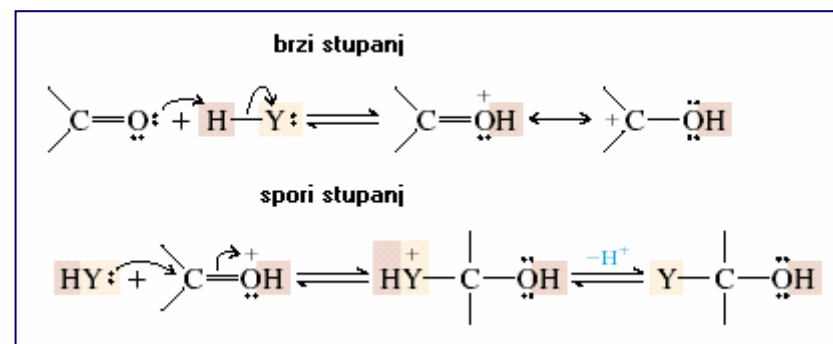
Nukleofilna adicija na  $=\text{C}=\text{O}$ :



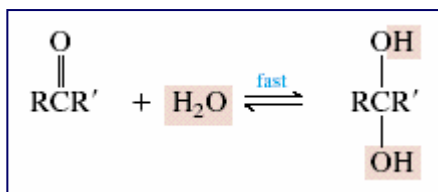
u baznom mediju:



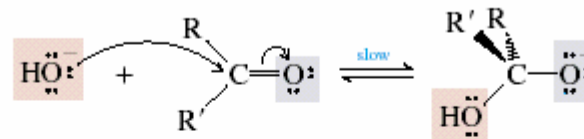
u kiselom mediju:



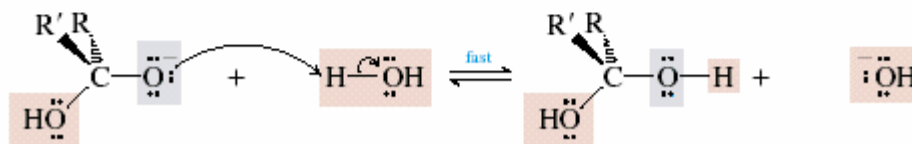
## Adicija H<sub>2</sub>O:



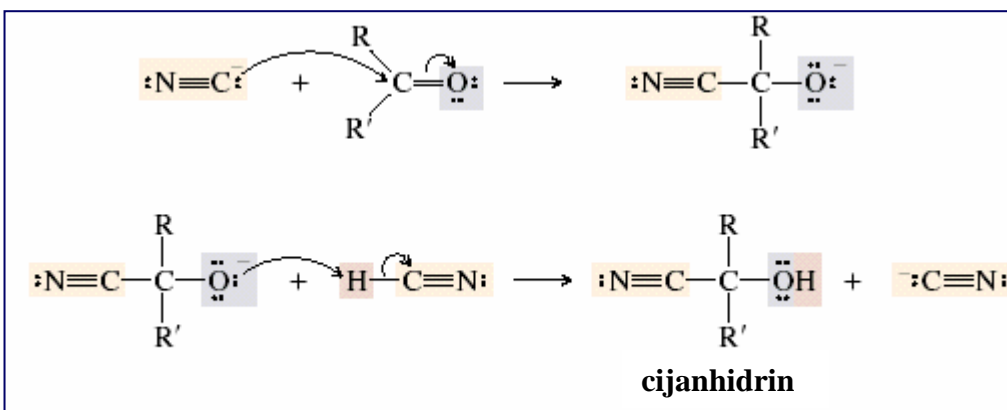
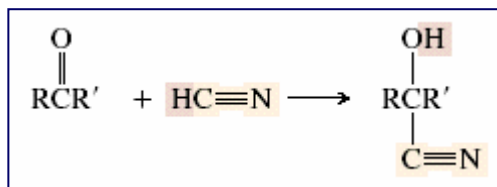
### Nukleofilna adicija hidroksida na karbonilnu skupinu



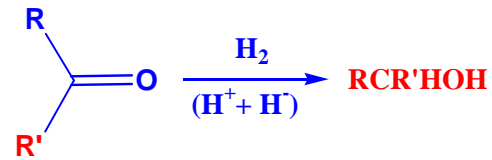
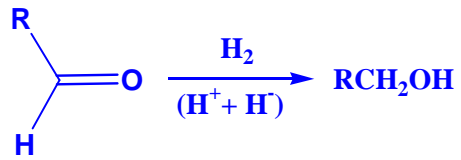
prijenos protona iz vode na intermedijer



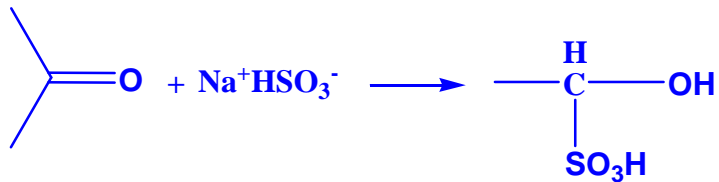
## Adicija HCN:



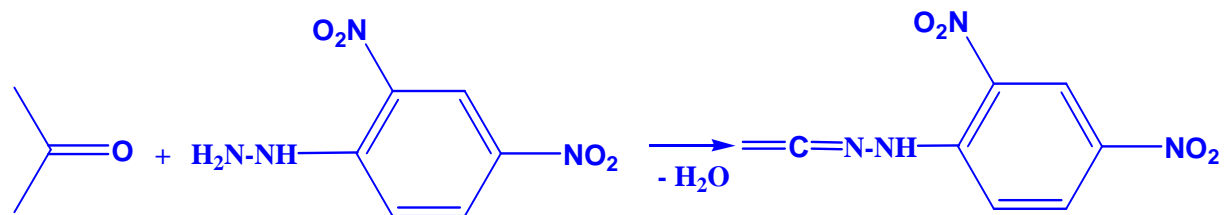
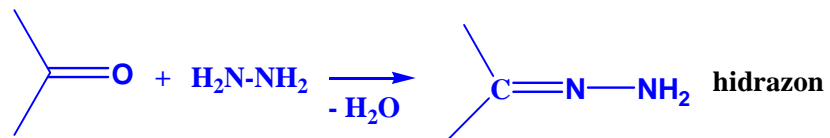
### Adicija H<sub>2</sub>:



### Adicija NaHSO<sub>3</sub>:



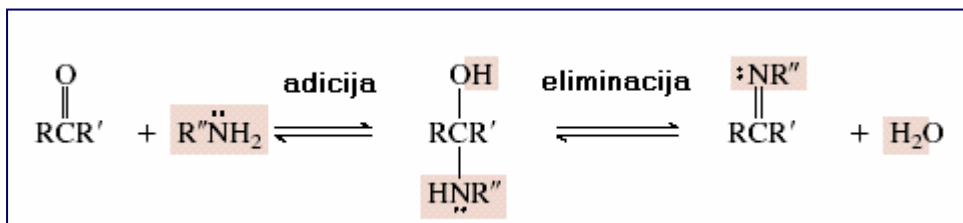
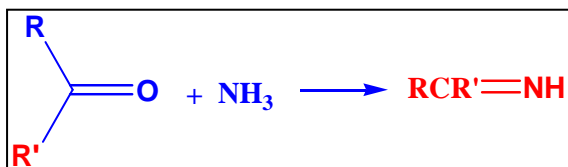
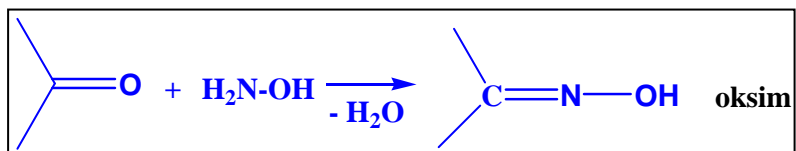
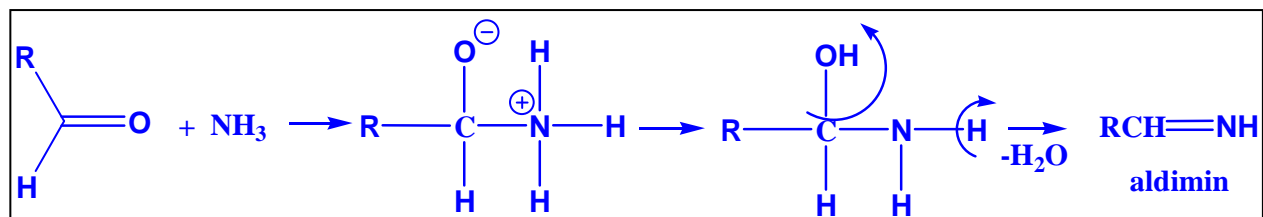
### Adicija hidrazina (H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub>) i 2,4-dinitrofenilhidrazina:



2,4-dinitrofenilhidrazin

2,4-dinitrofenilhidrazon

## Adicija NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>-OH i RNH<sub>2</sub>:



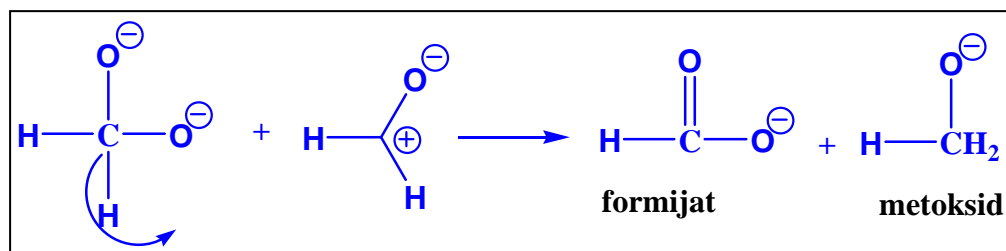
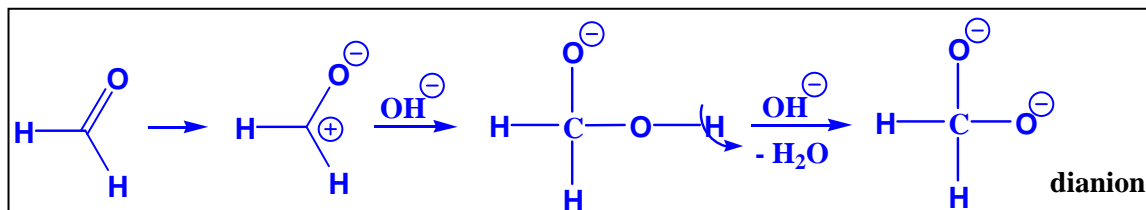
## Grignardova reakcija (detalji str. 47)

## 12.1.2. Reakcije na vodik u karbonilne skupine

### Oksidacija aldehida

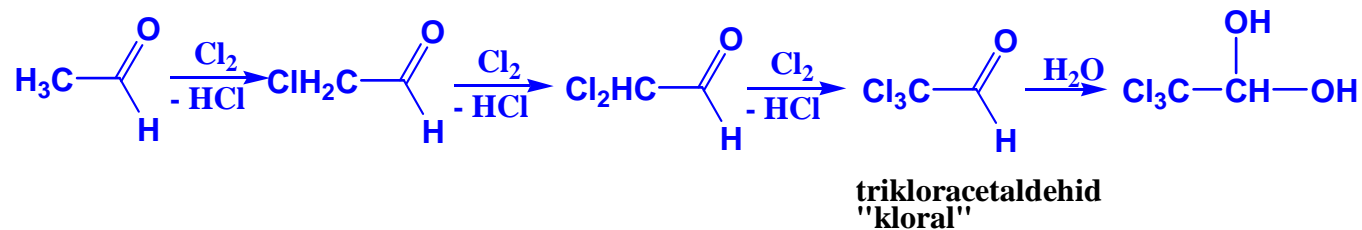


Canizzarova reakcija oksidoredukcije - aldehidi i ketoni koji nemaju  $\alpha$ -H atom:

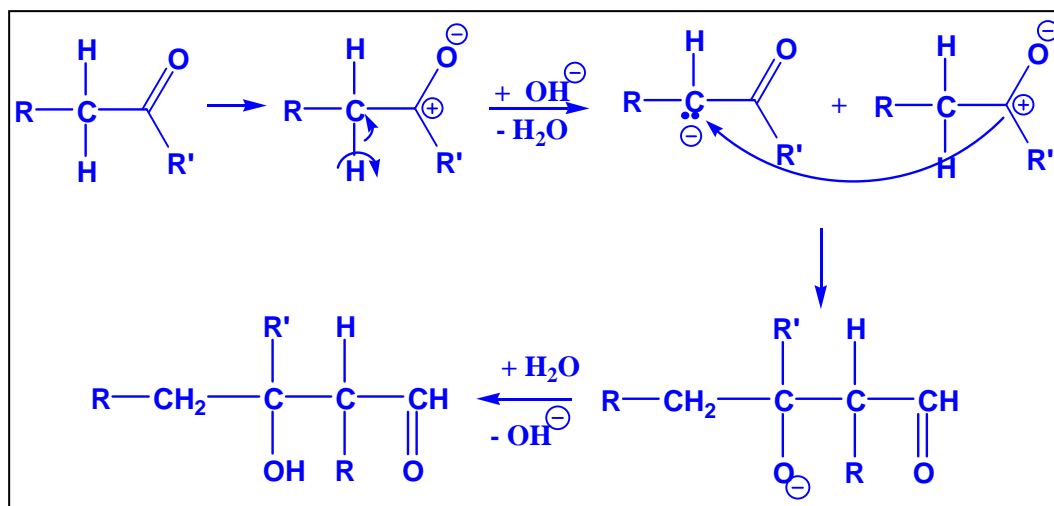


### 12.1.3. Reakcije na vodik u $\alpha$ -C atoma

Halogeniranje aldehida i ketona -  $\alpha$ -C atom privlači elektrone s H-atoma  $\rightarrow$  vodik se lako supstituira



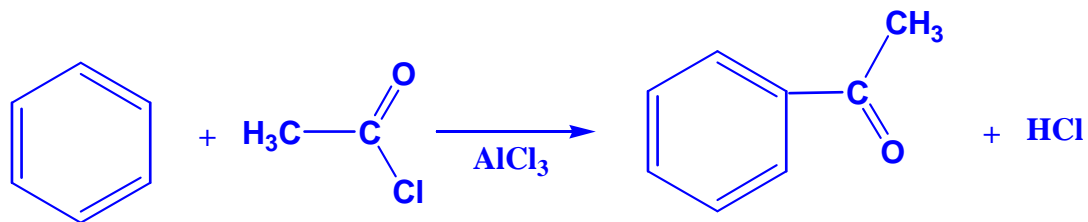
Aldolna kondenzacija - zbog povećane kiselosti na vodik u  $\alpha$ -C atoma zbog djelovanja karbonilne skupine:



## 12.2. Mogućnosti priprave

- Oksidacija primarnih i sekundarnih ROH

- Friedel-Craftsovo aciliranje (elektrofilna aromatska supstitucija):



### 12.3. Jednostavno dokazivanje karbonilne skupine

- Reakcija s 2,4-dinitrofenilhidrazinom → 2,4-dinitrofenilhidrazon (žuti talog), str. 54
- Razlikovanje aldehida od ketona:

Tollensova otopina - "ogledalo":

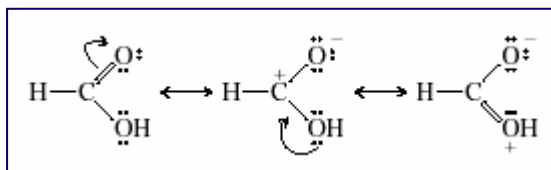


Fehlingova otopina: (smjesa K-Na-tartarata i  $\text{CuSO}_4$  u alkalnom; grijanjem otopine s aldehydom nastaje crveno-smeđi talog  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ ))

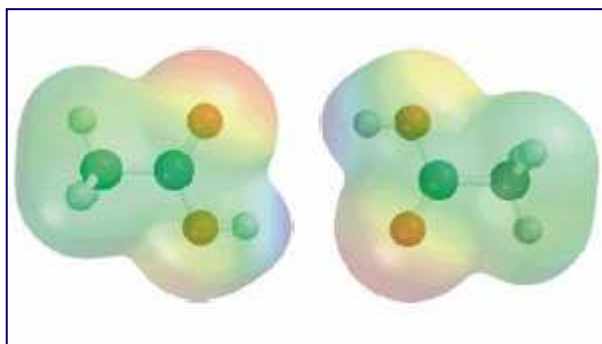
- Razlikovanje metil-ketona - jodoform reakcija:



## 13. KARBOKSILNE KISELINE I NJIHOVI DERIVATI



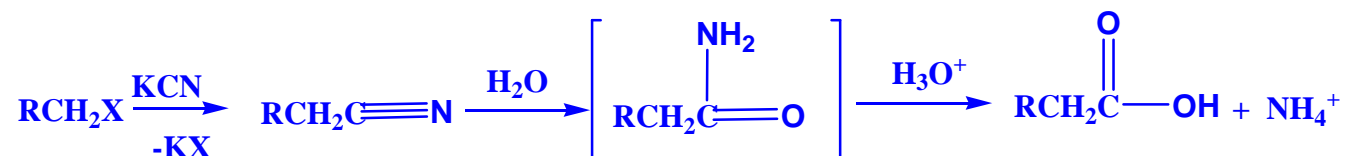
- slabe kiseline u odnosu na anorganske, a jače u odnosu na ROH;  $pK_a$  4-5
- one koje nisu topljive u vodi **otapaju se u vodenom  $\text{NaHCO}_3$**  – metoda za odjeljivanje i laboratorijsko dokazivanje:  
$$\text{RCOOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)}$$
- **fizička svojstva:** alifatske zasićene kiseline do 8 C-atoma su tekućine, vrelišta su im viša od alkohola s istom  $M_r$  → asocijacija molekula zbog vodikove veze; više RCOOH (masne kiseline) se javljaju u sastavu ulja i masti



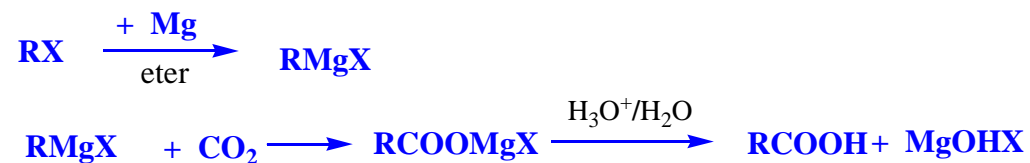
dimerizacija RCOOH preko dvostruke vodikove veze

## 13.1. Metode priprave

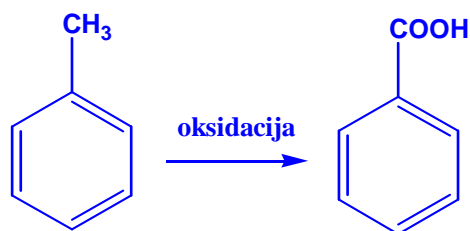
- oksidacija primarnih alkohola
- hidroliza estera karboksilnih kiselin
- hidroliza nitrila ili cijanida:



- Grignardova reakcija:

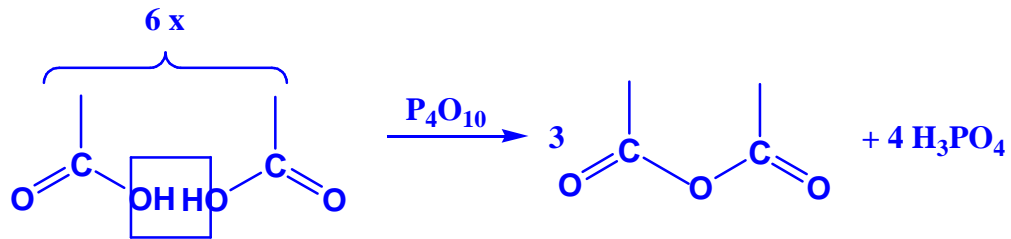
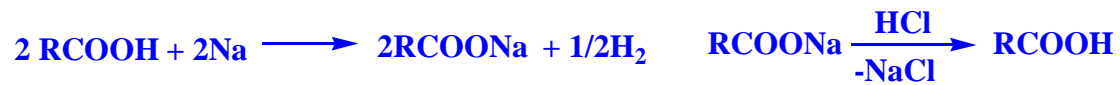
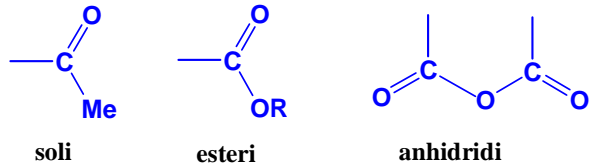


- oksidacija alkilbenzena:

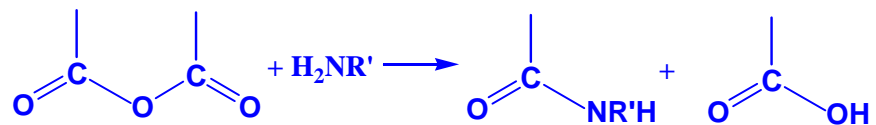
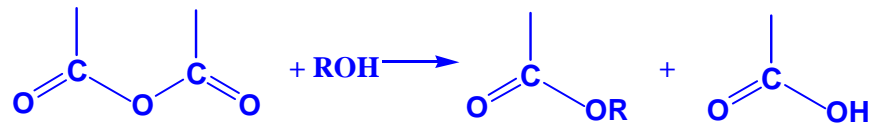
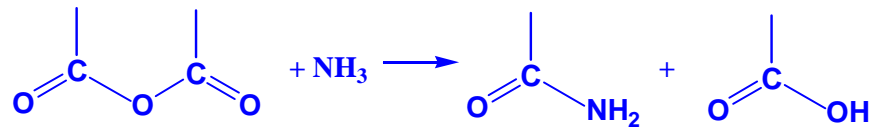


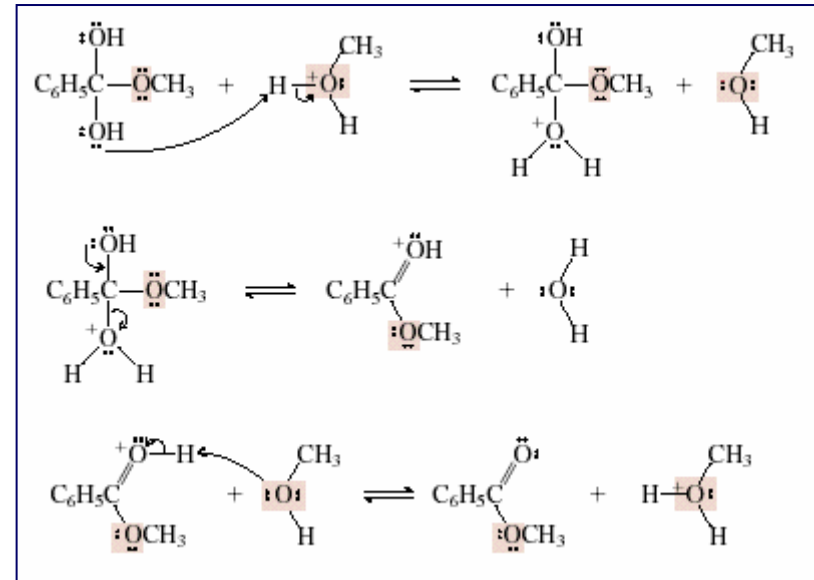
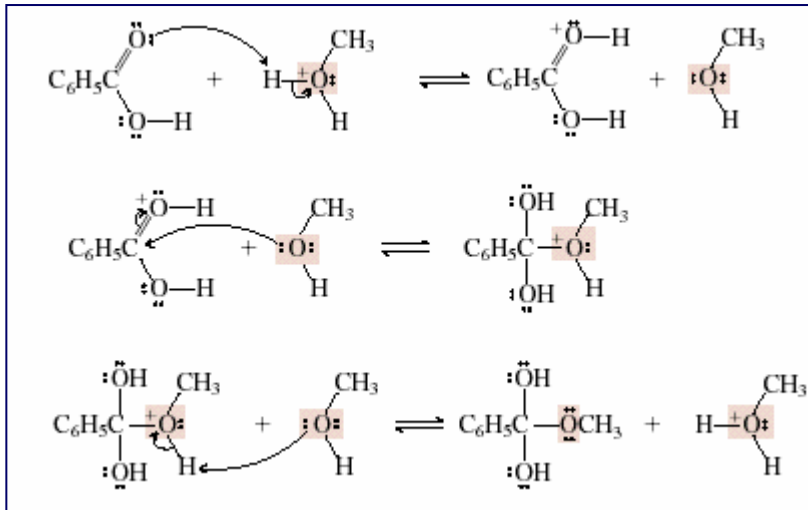
## 13.2. Derivati karboksilnih kiselina

- Zamjena vodika hidroksilne skupine:



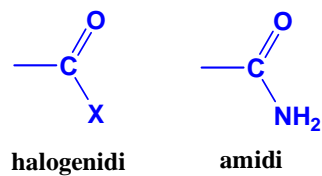
### reakcije anhidrida:



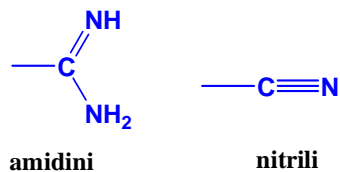


**mehanizam Fischerove esterifikacije i hidrolize (kataliziran kiselinom)**

- Zamjena hidroksilne skupine:**

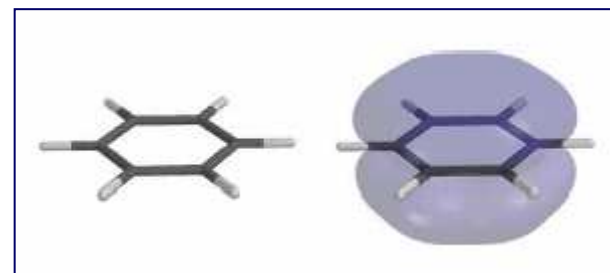
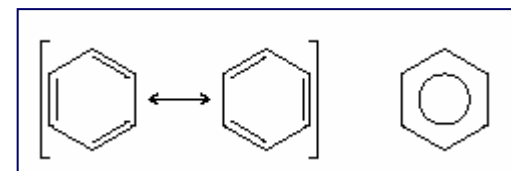
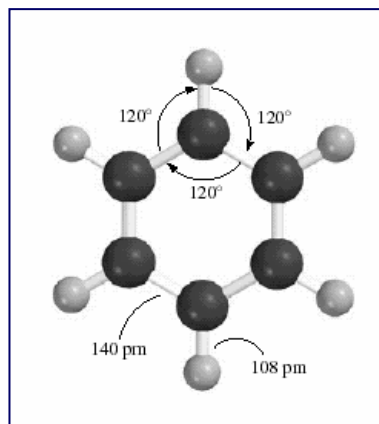


- Zamjena hidroksilne skupine i kisika karbonilne skupine:**



## 14. AROMATSKI UGLJIKOVODICI

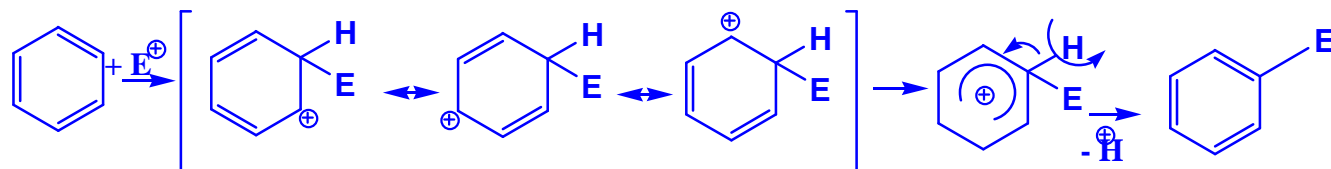
- Kekulé (1865. god.) - struktura benzena: 6 C-atoma povezanih u prstenu naizmjeničnim jednostrukim i dvostrukim vezama
- Rentgenska analiza: udaljenost C-atoma u benzenu je ista 1,39 Å (između vrijednosti jednostruke (1,54 Å) i dvostruke (1,33 Å) veze) → benzen je rezonantni hibrid dvaju Kekuléovih struktura:



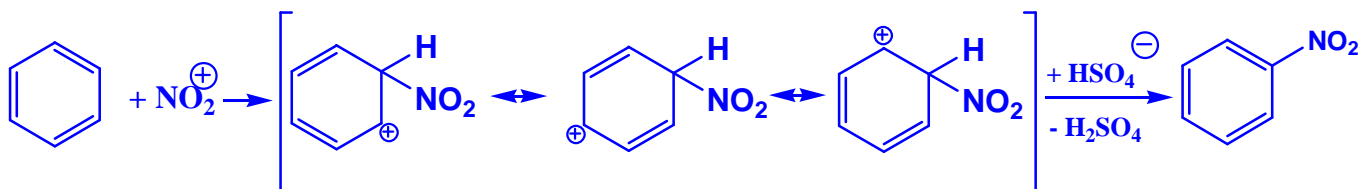
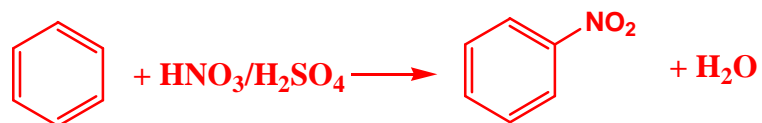
- atomi ugljika su  $sp^2$  hibridizirani i leže u istoj ravnini, a preostale  $p$ -orbitale ugljika su okomite na ravninu prstena i tvore molekulsku orbitalu iznad i ispod ravnine prstena →  $\pi$  -elektroni su delokalizirani

## 14.1. Elektrofилна aromatska supstitucija

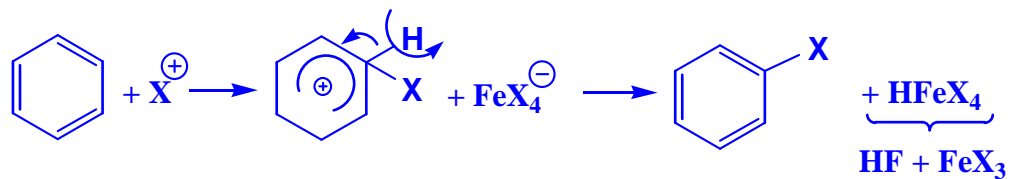
- isti reagensi koji kod alkena podliježu adicijskim reakcijama, kod aromata podliježu supstitucijskim reakcijama



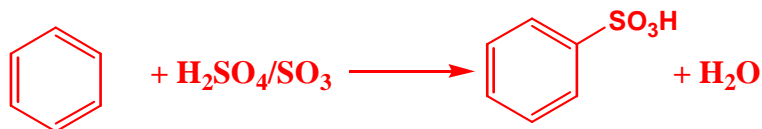
- Nitriranje (elektrofil  $NO_2^+$ ):



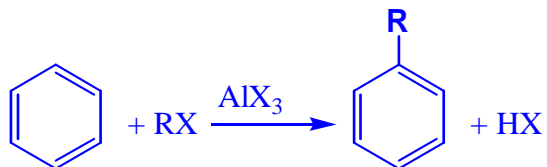
- Halogeniranje (elektrofil  $X^+$ ):



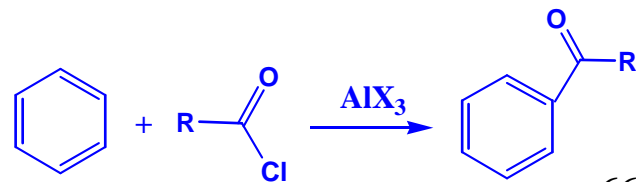
- Sulfoniranje (elektrofil  $\text{SO}_3^+$  ili  $\text{HSO}_3^+$ ):



- Fridel-Craftsovo alkiliranje (elektrofil  $\text{R}^+$ ):

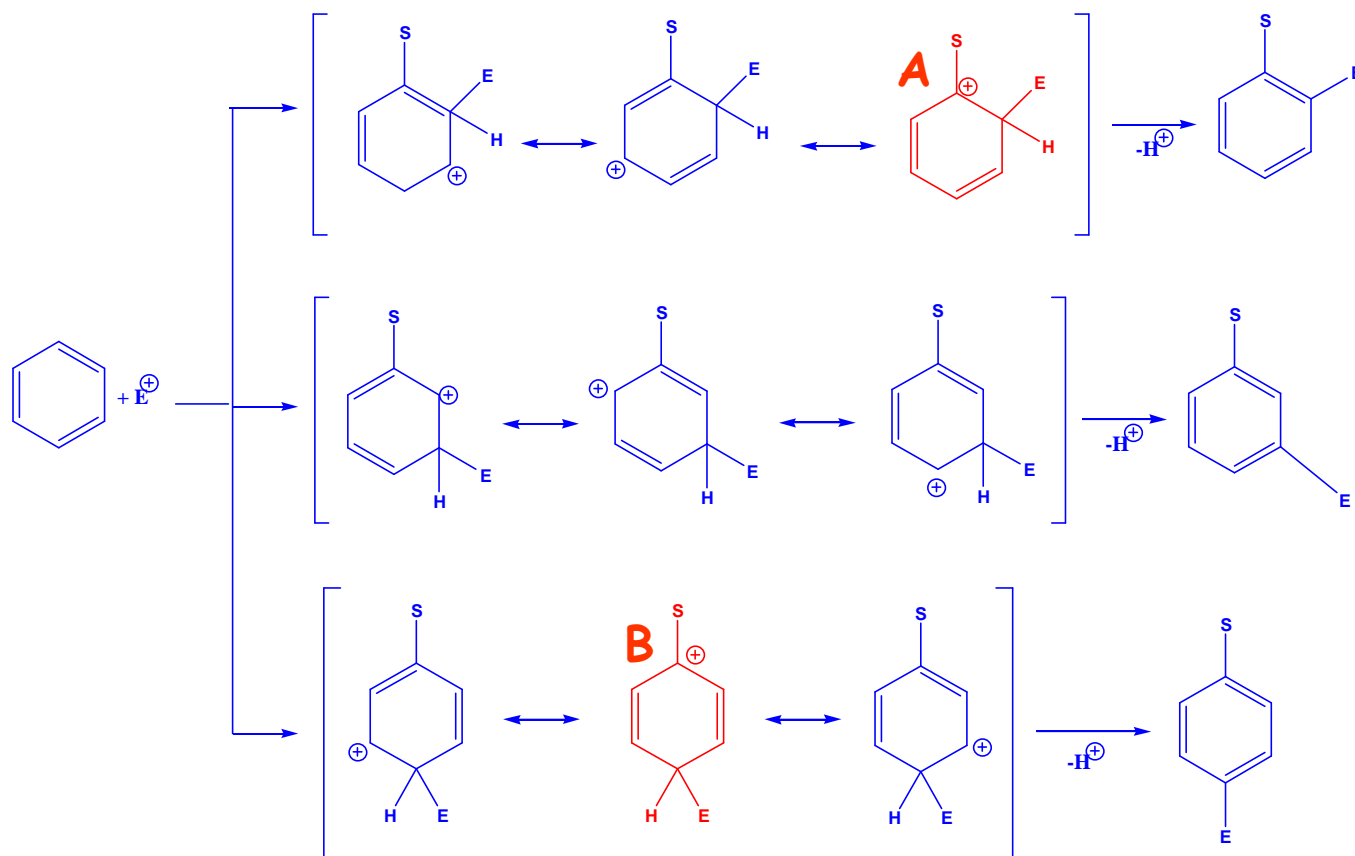


- Fridel-Craftsovo aciliranje (elektrofil  $\text{RCO}^+$ ):



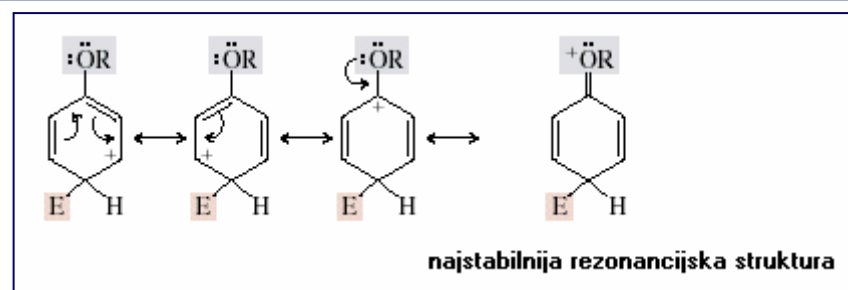
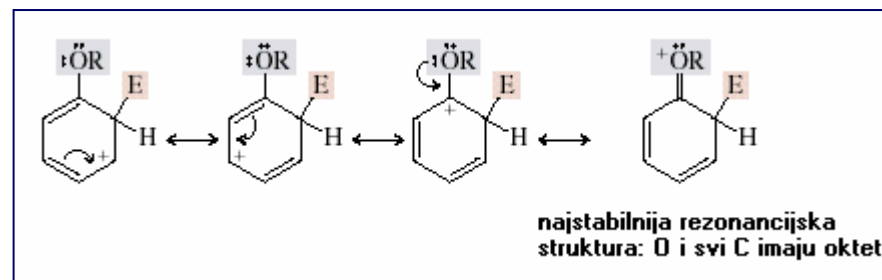
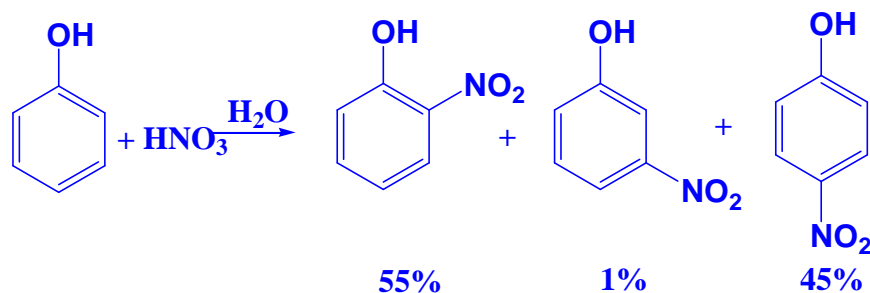
## 14.1.2. Utjecaj skupina na elektrofilnu aromatsku supstituciju

- supstituent (S) prisutan na aromatskom prstenu utječe na daljnju supstituciju:



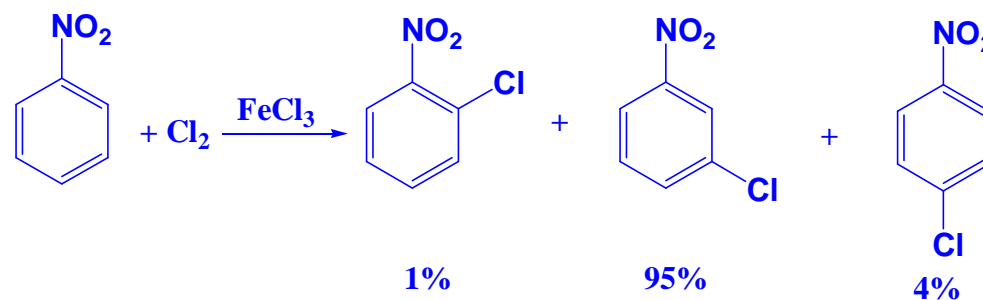
- kod *o*- i *p*- međuprodukta jedna struktura (A;B) je s pozitivnim nabojem u susjedstvu supstituenta → utjecaj S najizraženiji za supstituciju u *o*- i *p*- položaju (skupina S može biti elektron donor ili elektron akceptor)

- Nitriranje fenola:



hidroksilna skupina rezonancijskim djelovanjem stabilizira kationske međuprodukte (A i B) u *o*- i *p*- položaju

- Kloriranje nitrobenzena (elektron-akceptorska  $-NO_2$  skupina destabilizira međuprodukte (A i B) u *o*- i *p*- položaju  $\rightarrow$  supstitucija u *m*-položaju):

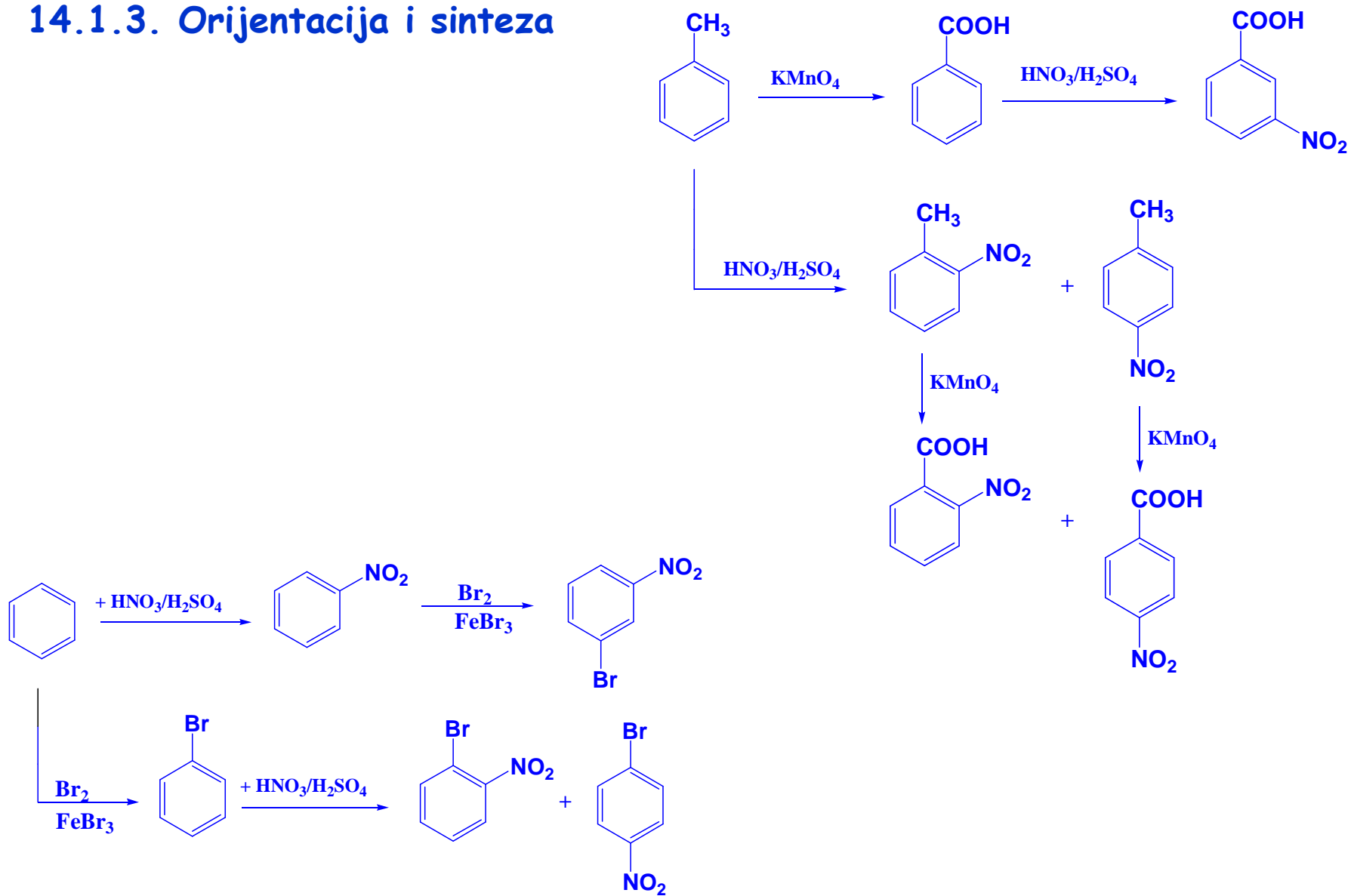


- Utjecaj supstituenta na usmjerenje elektrofilne aromatske supstitucije

supstituent	utjecaj	usmjerenje
$-\text{NR}_2, -\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{O}^-$	jako aktivira	<i>o</i> -, <i>p</i> -
$-\text{NHCOR}, -\text{OCOR}, -\text{OR}$	aktivira	<i>o</i> -, <i>p</i> -
$-\text{R}, -\text{Ar}$	slabo aktivira	<i>o</i> -, <i>p</i> -
$-\text{X}, -\text{CH}_2\text{X}$	slabo deaktivira	<i>o</i> -, <i>p</i> -
$-\text{NO}_2, -\text{SO}_3\text{H}, -\text{CN}, -\text{CF}_3, =\text{C}=\text{O}, \text{NR}_3^+$	jako deaktivira	<i>m</i> -

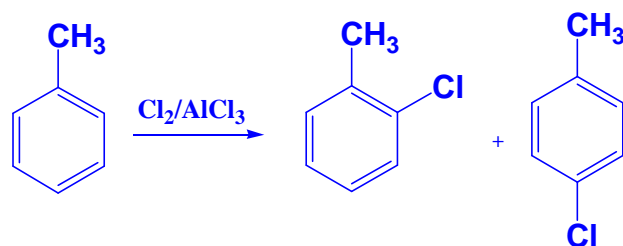
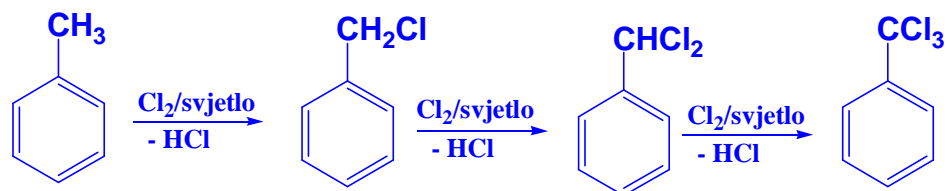
- kod višestruko supstituiranih aromata prevladava utjecaj skupine koja najjače aktivira supstituciju

### 14.1.3. Orijentacija i sinteza

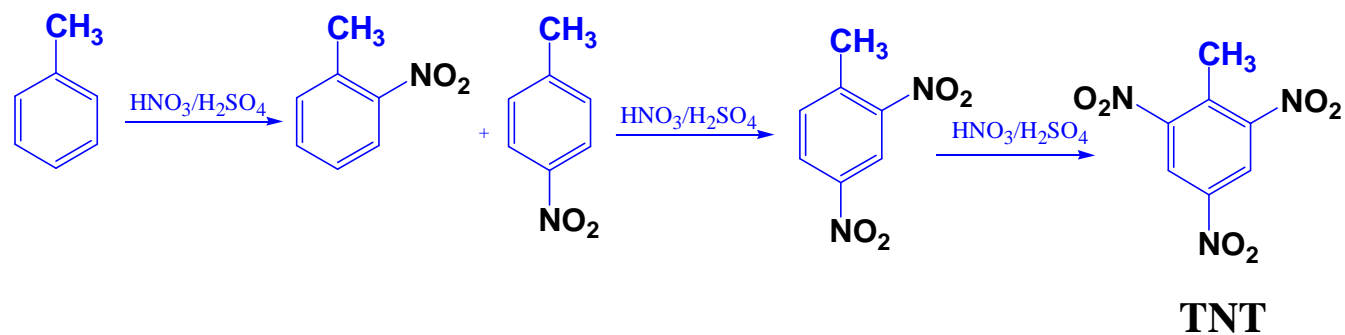


## 15. ARENI - alifatskoaromatski ugljikovodici

- halogeniranjem uz svjetlo i uz  $\text{AlCl}_3$  daju različite produkte:

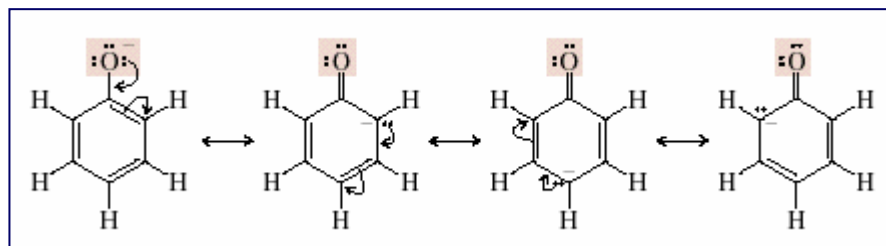


- sulfonirani areni s velikim alkilnim skupinama se koriste kao detergents
- toluen se može prevesti u TNT:



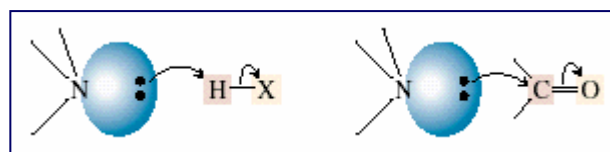
## 16. FENOLI I AROMATSKI AMINI

- FENOLI su krutine niskog tališta ili uljevite tekućine oštrog mirisa; mnogi posjeduju antimikrobno djelovanje
- mnogo su kiseliji od ROH (zbog stabilizacije fenoksidnog aniona rezonancijom), otapaju su u *raz.* lužinama dajući fenolate; slabije kiseline od RCOOH (ne otapaju se u vodenom NaHCO<sub>3</sub>)



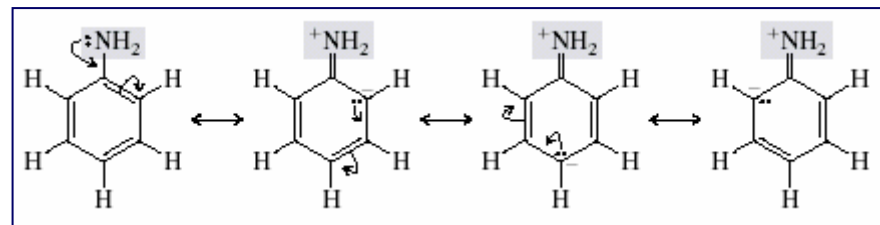
- jako aktiviraju elektrofilnu aromatsku supstituciju u *o*- i *p*-položaju, a ako u ovim položajima postoje elektron akceptorski supstituenti (npr. -NO<sub>2</sub>) tada se kiselost fenola povećava

- **AROMATSKI AMINI** - manja bazičnost od alifatskih amina zbog delokalizacije elektronskog para N (može preći u prsten), a samo u jednoj rezonantnoj strukturi elektronski par na N može primiti proton

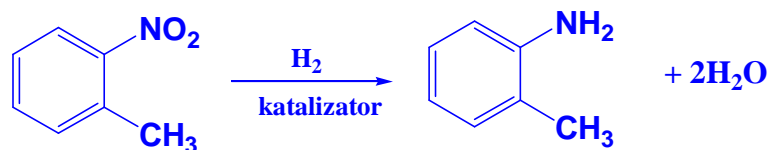


baza

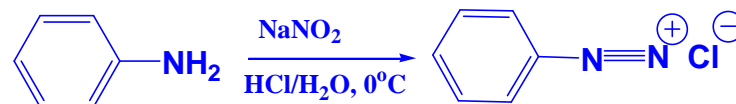
nukleofil

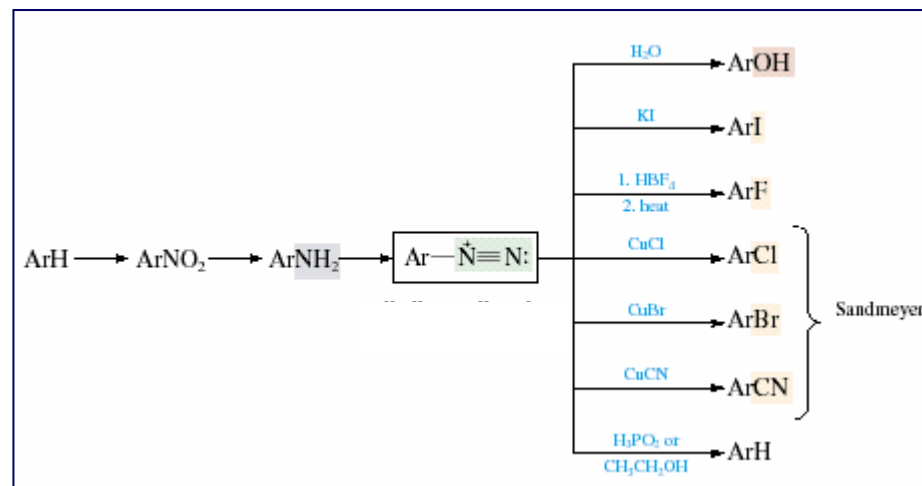


- **Laboratorijska priprava redukcijom nitro spojeva:**



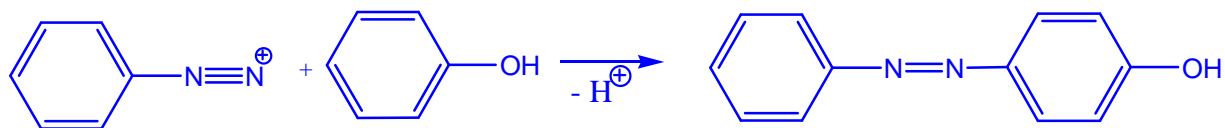
- **Diazotacija amina** - nastanak diazonijeve soli djelovanjem  $\text{NaNO}_2$  i mineralne kiseline na amin:



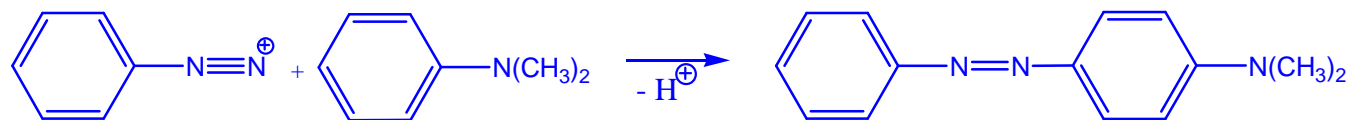


### korisne pretvorbe aril-diazonijeve soli

- **Kopulacija  $\text{ArN}_2^+$  s  $\text{ArOH}$  ili  $\text{ArNH}_2$  - dobivanje obojenih azo-spojeva**



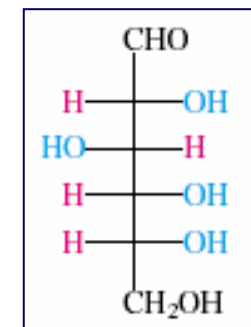
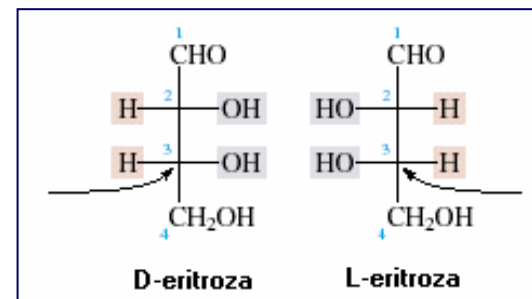
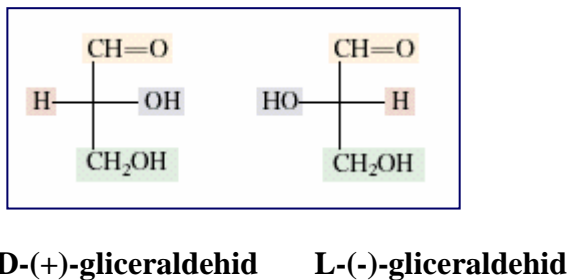
***p*-hidroksiazobenzen (crvena boja)**



***p*-dimetilaminoazobenzen (žuta boja)**

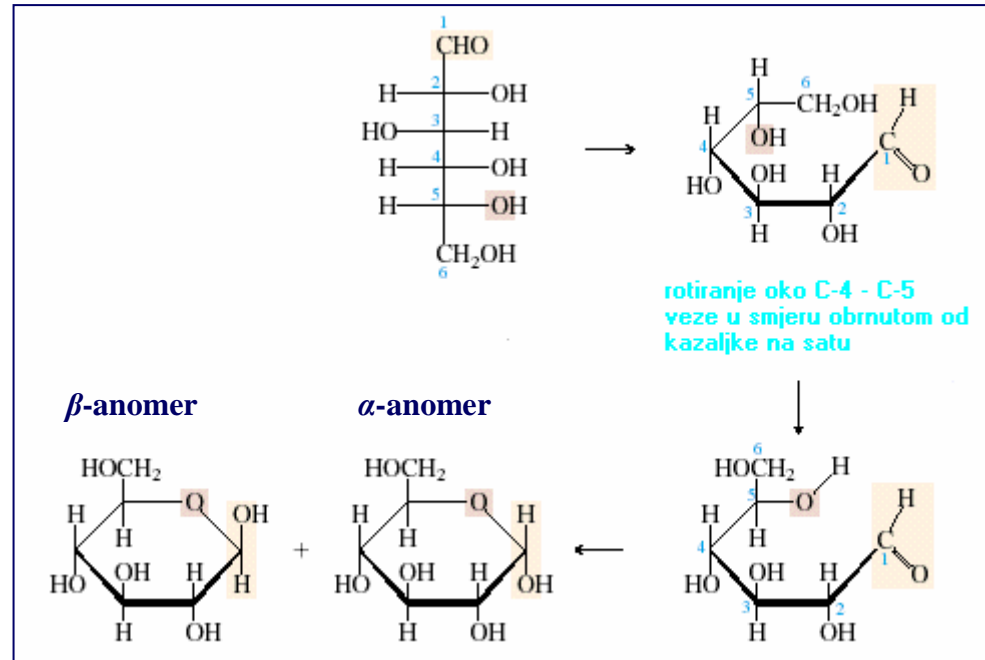
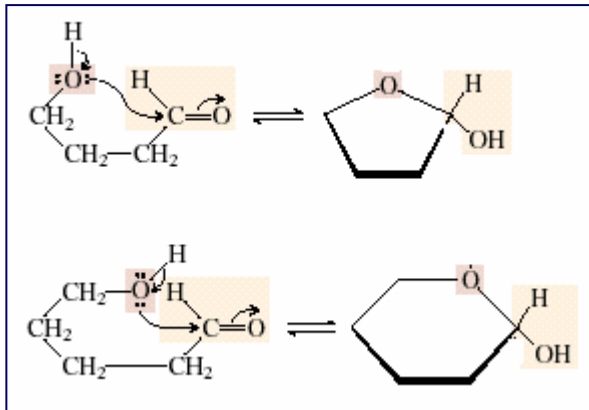
## 17. UGLJIKOHIDRATI

- osnovna jedinica monosaharid - polihidroksi aldehid ili keton: aldo/ketopentoza (5 C-atoma), aldo/ketohexsoza (6 C-atoma)
- nastaju fotosintezom u biljkama (glukoza - groždani šećer, fruktoza - voćni šećer)
- relativna konfiguracija: D- ili L- monosaharidi ovisno o relativnoj konfiguraciji C-atoma s najvišim rednim brojem (referentni C-atom) u usporedbi s D- i L-gliceraldehidom (Fischerove projekcijske formule):



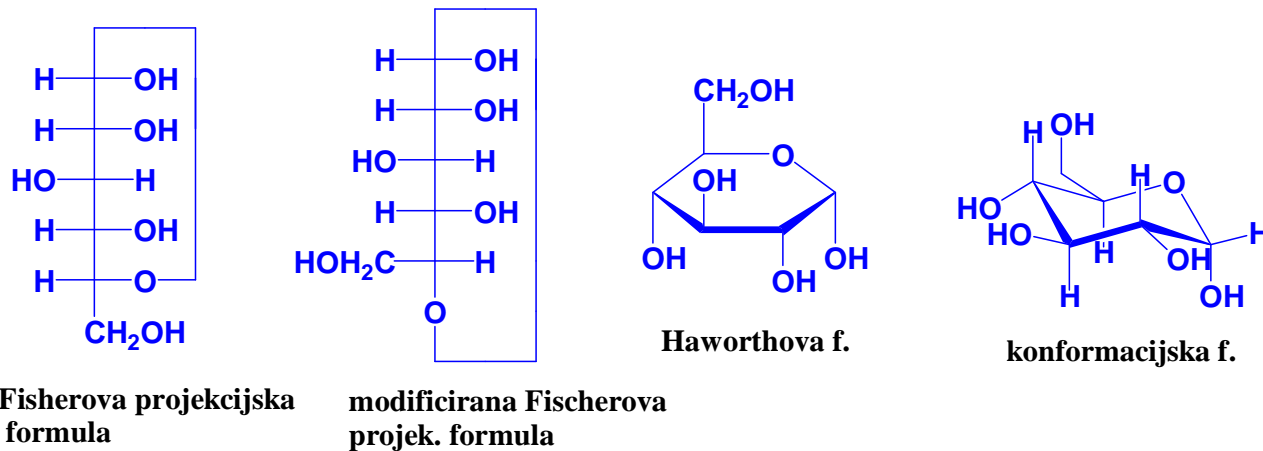
## 17.1. Cikličke strukture - česte u prirodi

- nukleofilnom adicijom  $\text{-OH}$  na  $\text{=C=O}$  nastaju cikličke strukture: FURANOZE (peteročlani prstenovi) i PIRANOZE (šesteročlani prstenovi); ugljik prstena koji je izveden iz karbonilne skupine naziva se anomernim ugljikom

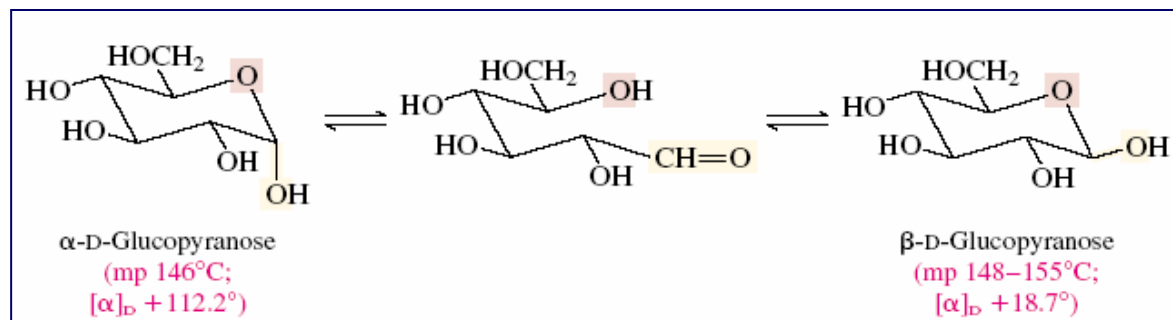


- molekula je  $\alpha$ -anomer ako je anomerna OH skupina s iste strane kao i referentna skupina, a  $\beta$ -anomer ako su referentna i anomerna skupina na suprotnim stranama

- projekcijske formule iskrivljeno prikazuju duljine veza i prostorni raspored
- Haworth (N.N. 1937. god.) - formula koja predstavlja konfiguracijske odnose
- Konformacijske fomule - piranoza u konformaciji stolice (kristalografske studije)

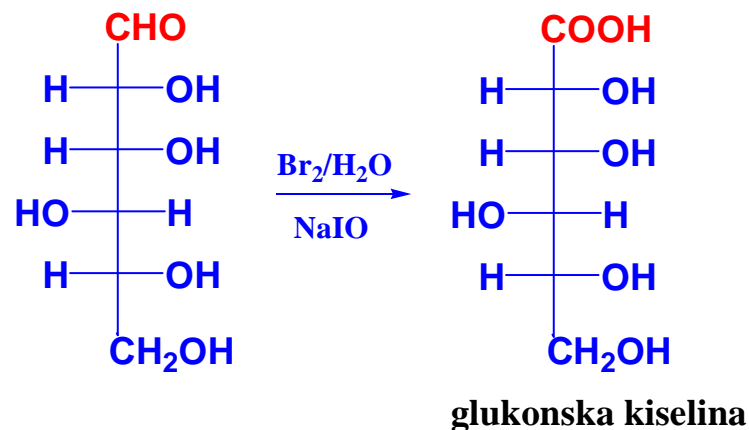


- **Mutorotacija** - u vodenoj otopini  $\alpha$ - ili  $\beta$ -anomer glukoze, nakon nekog vremena, pokazuje specifičan kut zakretanja polariziranog svjetla  $52,7^\circ$  zbog uspostave ravnoteže oba anomera:

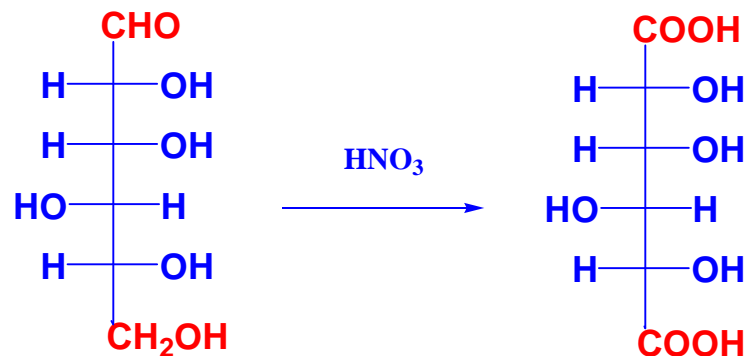


## 17.2. Osnovne kemijske reakcije

- Oksidacija: reducirajući su oni ugljikohidrati koji se mogu oksidirati pomoću blagih oksidacijskih sredstava (Fehling, Tollens reagens) - u prvom stupnju oksidacije aldoze nastaje aldonska kiselina

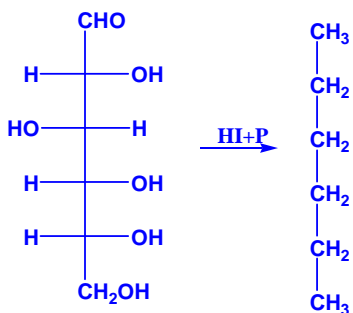


- jakom oksidacijom aldonske prelaze u aldarne kiseline (oksidira se aldehidna i terminalana OH- skupina)

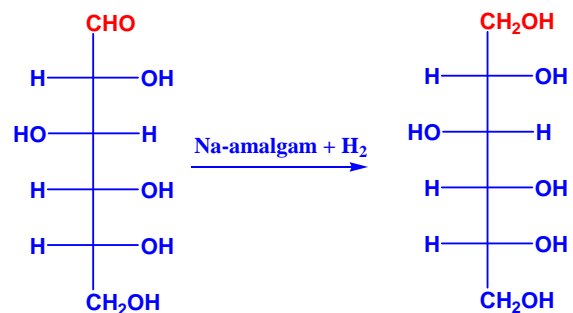


- Redukcija

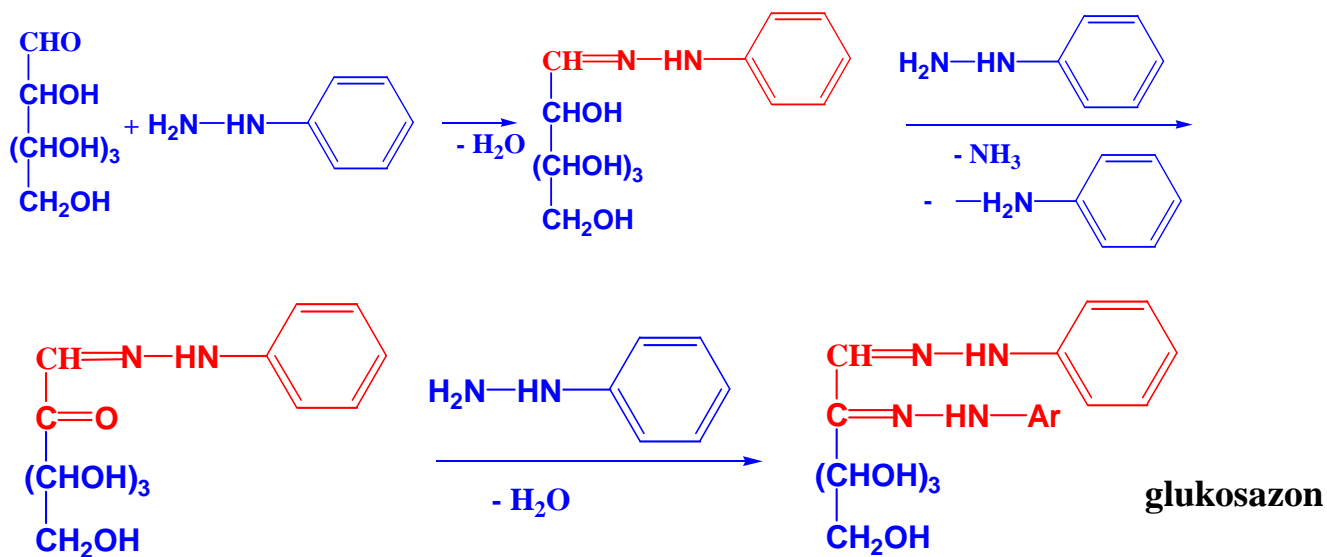
s HI + P do alkana



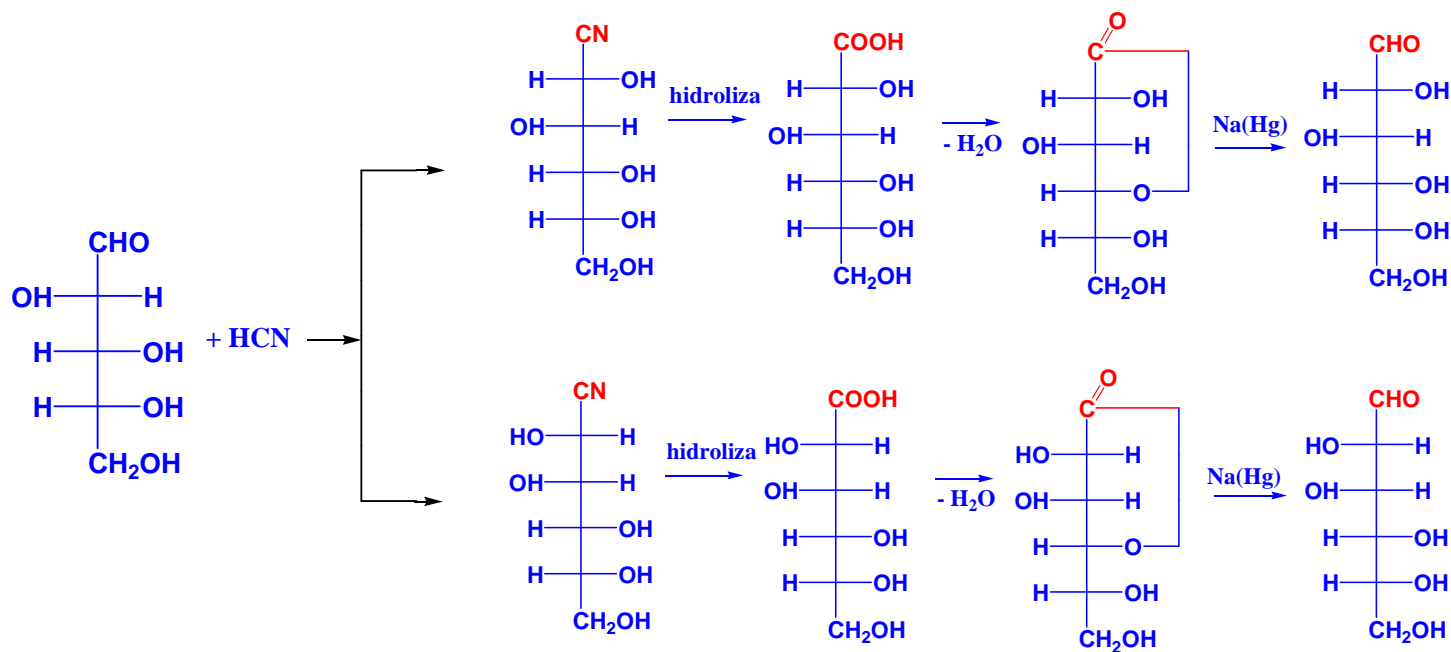
redukcija aldehidne skupine s Na-amalgamom



- Nastanak osazona (1,2-difenilhidrazonski derivat) - reakcija s fenilhidrazinom



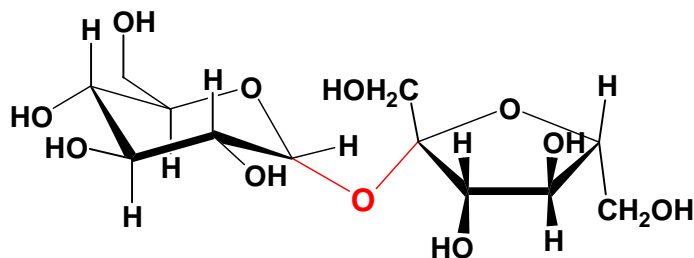
- Nastanak osazona - reakcija na karbonilnoj i  $\alpha$ -hidroksi skupini  $\rightarrow$  ugljikohidrati koji se razlikuju samo po konfiguraciji na C-2 daju identične osazone
- Kiliani-Fischerova izgradnja ugljikohidrata - aldoza se dograđuje cijanhidrirom u aldonsku kiselinu (s 1 C-atomom više od polazne aldoze); kiselina zagrijavanjem prelazi u  $\gamma$ -lakton koji redukcijom daje nove aldoze bogatije za jedan ugljikov atom



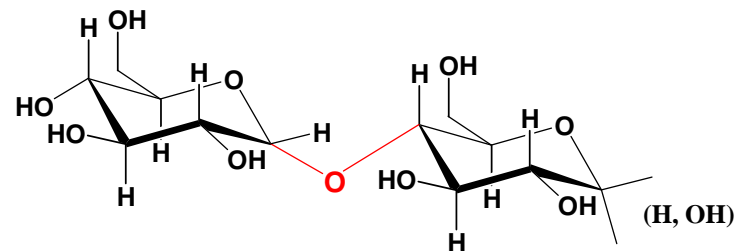
## 17.3. Oligosaharidi i polisaharidi

- Oligosaharidi - glikozidi s 2-10 monosaharida povezanih glikozidnim vezama (disaharidi, trisaharidi...); glikozidi s više od 10 monosaharida su polisaharidi

- Disaharidi - glikozidi građeni od 2 monosaharida povezana glikozidnom vezom:

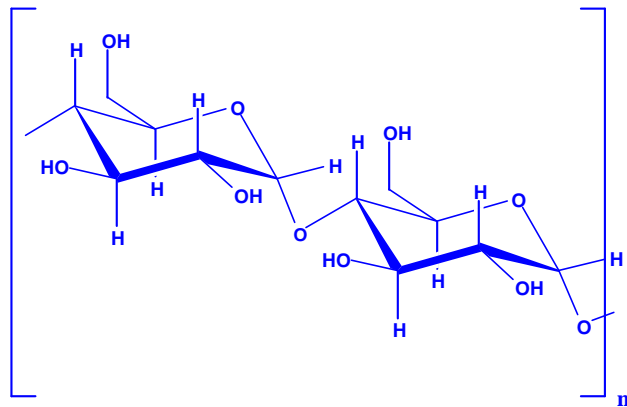


saharoza - glukoza vezana na fruktozu  *$\alpha$ -glikozidnom vezom*

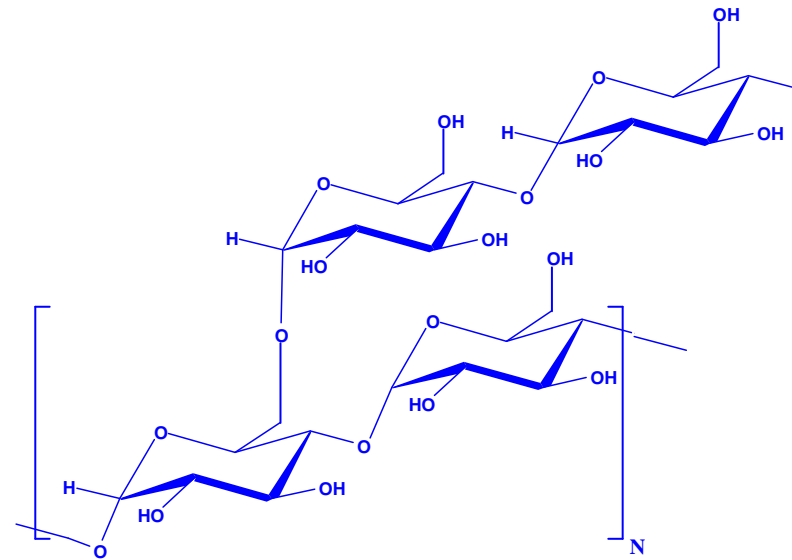


maltoza - dobiva se djelomičnom hidrolizom škroba

- Škrob – polisaharid, sastoji se od 25% nerazgranatog polisaharida amiloze i 75% razgranatog dijela amilopektina;
- D-glukoza u amilozi je povezana tako da je anomerni C-atom jedne glukoze vezan za C-4 druge glukoze  $\alpha$ -glukozidnom vezom, lanac je savijen u uzvojnici (6 glukozidnih ostataka po navoju);
- amilopektin se razlikuje od amiloze po tome što je nije topljiv u vodi i na *ca.* 25 glukozi ima pobočni poliglukozi lanac

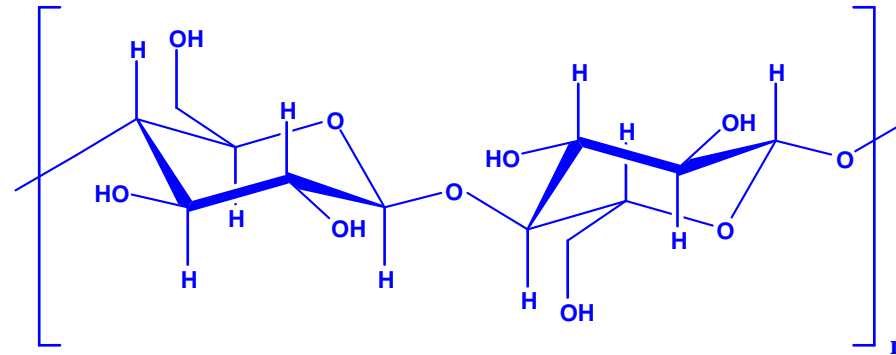


amiloza



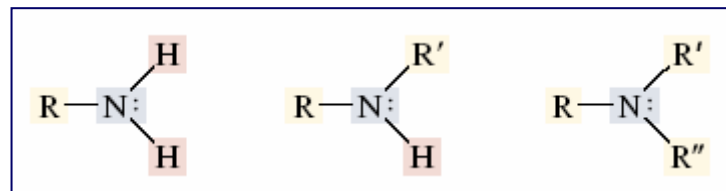
amilopektin

- **Celuloza** - polisaharid, sastoji se od molekula glukoze povezanih 1,4- $\beta$ -glukozidnom vezom;
- razlikuje se od amiloze jer ima  $\beta$ -konfiguraciji, a sastoji se od dugih paralelnih lanaca međusobno povezanih vodikovim vezama;
- skupine celuloznih lanaca koje se nazivaju fibrili uvjetuju vlaknastu strukturu materijala



## 18. AMINI

- organski derivati  $\text{NH}_3$ , a mogu biti:



primarni

sekundarni

tercijarni

- izrazito bazični spojevi zbog slobodnog elektronskog para na N:



ionski spojevi (soli)

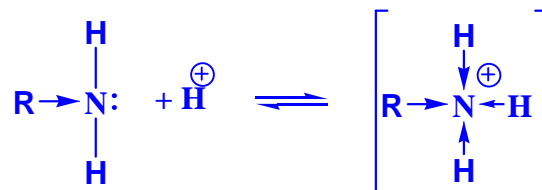
- Fizička svojstva:** niži su plinovi, viši su tekućine: amini do 4 C-atoma su topljivi u vodi (vodikove veze), a iznad 6 C-atoma nisu topljivi u vodi nego u *raz.* HCl; vodikova veza (N-H-N) slabija je u odnosu na vodikovu vezu kod ROH

## 18.1. Kemijske reakcije

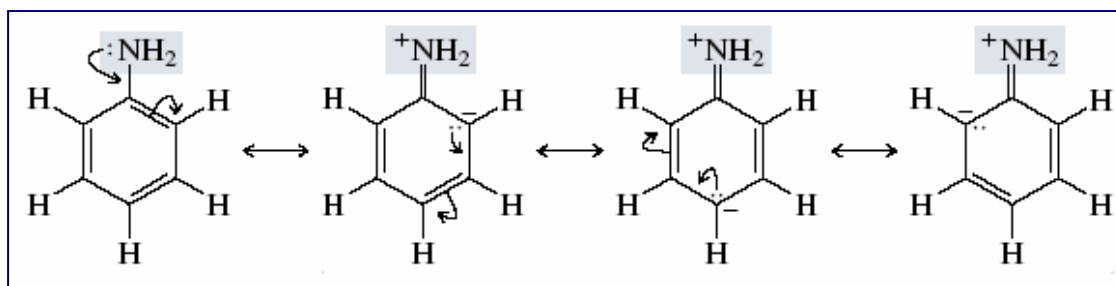
- bazičnost: bazičniji od vode, manje od  $\text{OH}^-$ , reagiraju s  $\text{H}_2\text{O}$ :



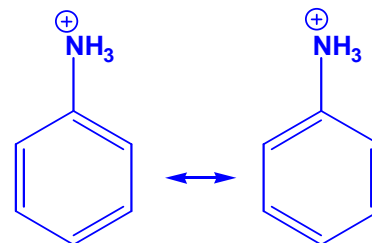
- alifatski amini ( $K_B = 10^{-3} - 10^{-4}$ ) su bazičniji od  $\text{NH}_3$  ( $K_B = 1,8 \times 10^{-5}$ ) - alkilne skupine odbijaju elektrone što dispergira (stabilizira) pozitivan naboj i povećava bazičnost:



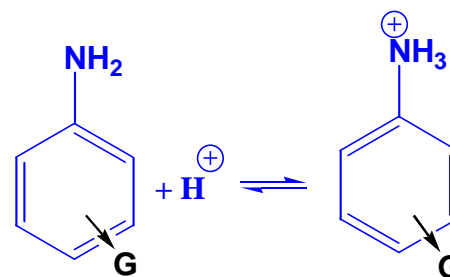
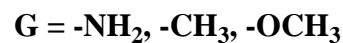
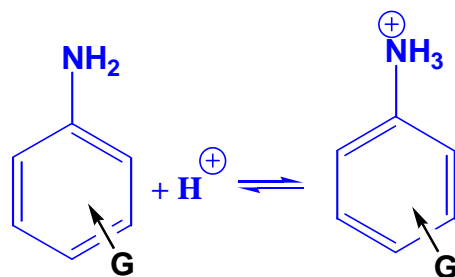
- aromatski amini su manje ( $K_B = 10^{-9}$ ) bazični od  $\text{NH}_3$ , što se objašnjava rezonantnim strukturama npr. anilina (u 3 rezonantne strukture N je pozitivan i teško prima proton)



- kada anilin primi proton prelazi u anilinijev ion - elektronski par na N prima proton, moguće su samo dvije rezonantne strukture, pa je anilinijev ion manje stabiliziran rezonancijom od anilina:



- manja bazičnost aromatskih amina posljedica je i elektron-privlačenja fenilne skupine: C-atomi fenilne grupe su  $sp^2$ -hibridizirani i više su elektronegativni u odnosu na  $sp^3$ -hibridizirane alkilne C-atome
- skupine na aromatskom prstenu utječu na bazičnost  $Ar-NH_2$  - ako skupina otpušta elektrone, stabilizira kation i povećava bazičnost, te aktivira EAS; ako skupina privlači elektrone, destabilizira kation, smanjuje bazičnost i deaktivira EAS:



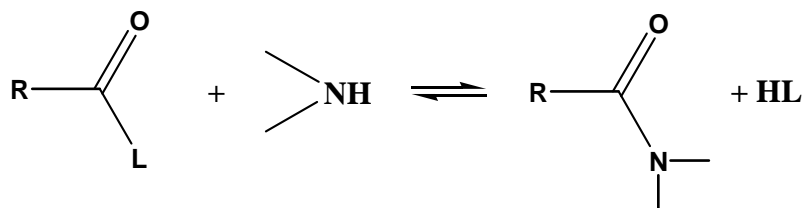
- reakcije nukleofilne supstitucije:

### ALKILIRANJE AMINA:

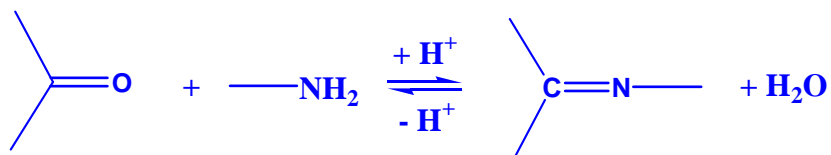


kvarterna amonijeva sol ne reagira s  $\text{OH}^-$ , ima osobine površinski aktivnih tvari

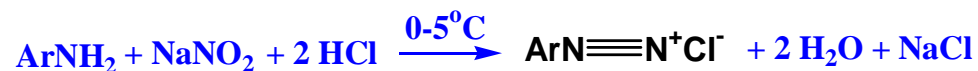
### PREVOĐENJE U AMIDE:



### PREVOĐENJE U IMINE:



- **Elektrofilna aromatska supstitucija** - skupine  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$  jako aktiviraju EAS i usmjeravaju supstituciju u *o*- i *p*- položaj; često se amini prevode u amide (zbog zaštite amino skupine) kako bi se smanjila reaktivnost u EAS, a lužinom se ponovno iz amida dobije amin
- **Diazotacija** - reakcija primarnih amina s nitritnom kiselinom



aril-diazonijeva sol

Diazonijeve soli reagiraju:

- a) reakcijama zamjene - dušik se zamjenjuje drugom skupinom:

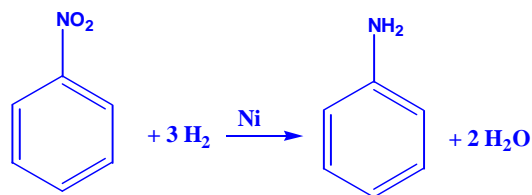


- b) reakcijama kopulacije - nastaju azo spojevi (bojeni spojevi):

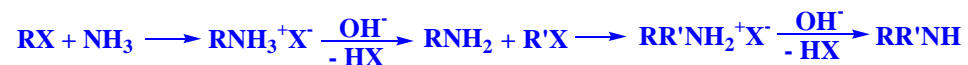


## 18.2. Mogućnosti priprave

- Redukcija nitro-spojiva:



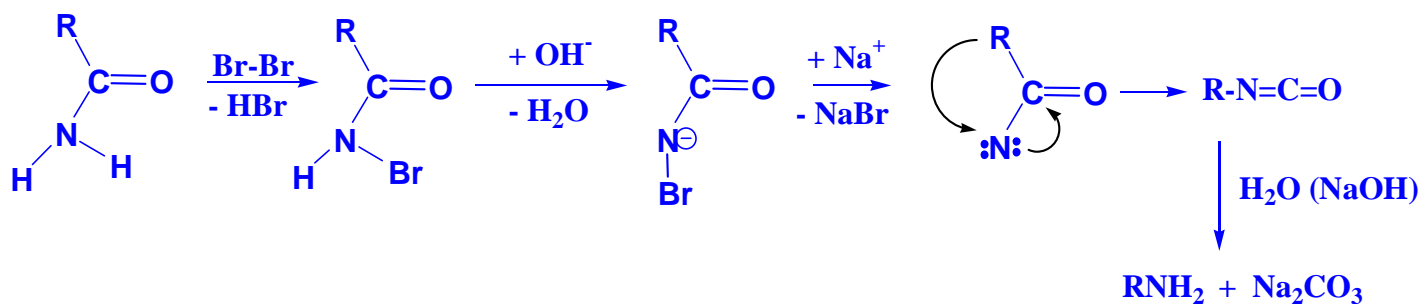
- Amonoliza:



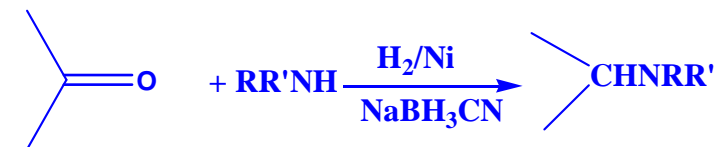
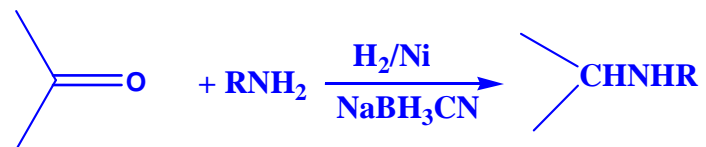
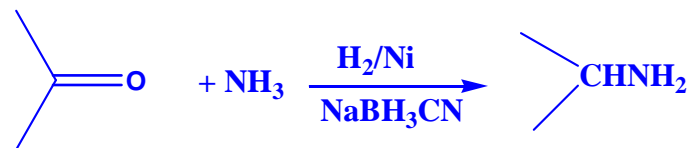
- Redukcija nitrila:



- Hoffmanova odgradnja amida - za primarne amine:

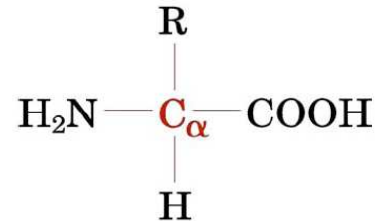


- Reduktivno aminiranje aldehida i ketona:

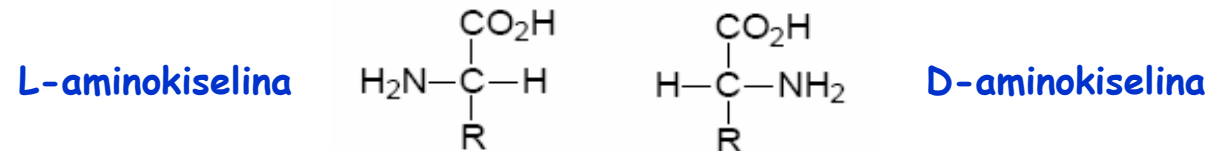


## 19. AMINOKISELINE

- većina aminokiselina s amino skupinom na  $\alpha$ -C atomu karboksilne kiseline



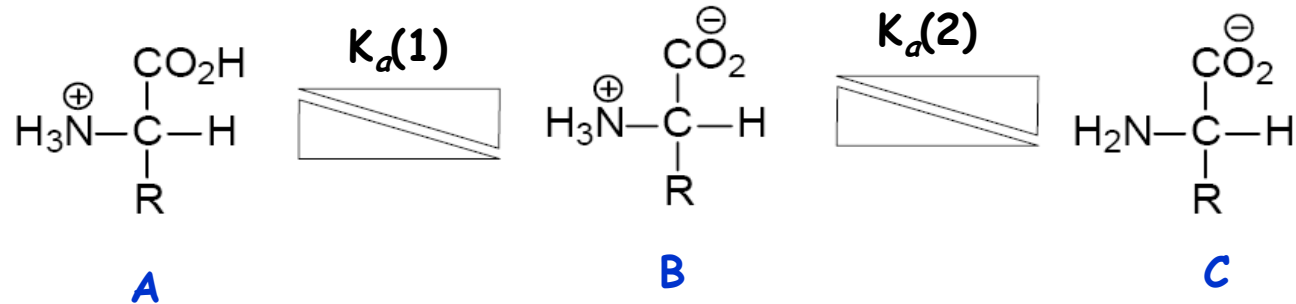
- uz iznimku glicina, aminokiseline (u proteinima) imaju jedan kiralni centar ( $\alpha$ -C atom) - sve osim cisteina imaju apsolutnu konfiguraciju (S)
- za prikazivanje konfiguracije aminokiselina obično se koriste Fischerove projekcijske formule - pripisuje im se D- ili L- relativna konfiguracija prema načelima za ugljikohidrate, a osnova je  $\alpha$ -amino skupina (prirodne su L-aminokiseline):



- 20 aminokiselina u proteinima - neke od njih su esencijalne (organizam ih ne može sam sintetizirati, već ih uzima iz prirode)

## 19.1. Kiselo-bazna svojstva

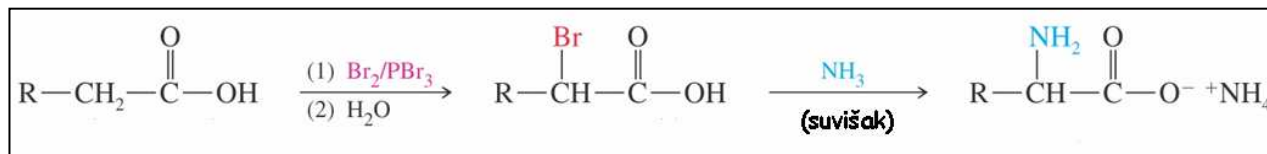
- amfoteran karakter - točna struktura aminokiseline ovisi o pH:
  - pH < 1 aminokiselina u obliku protoniranog kationa **A**
  - pH > 12 aminokiselina u obliku aminokarbonsilatnog aniona **C**
  - pH 1 - 12 aminokiselina u zwitterionskom obliku **B** uz manju ili veću količinu **A** ili **C**



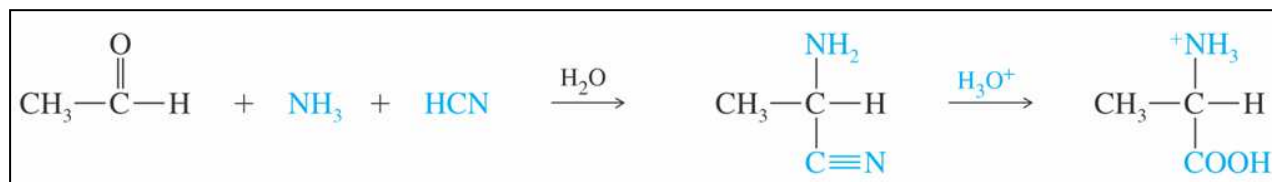
- izoelektrična točka,  $pI$ : pH-vrijednost pri kojoj je aminokiselina u električki neutralnom obliku (B),  $pI = (pK_a(1)+pK_a(2))/2$
- u izoelektričnoj točki aminokiseline pokazuju najmanju topljivost i mogu se lako izolirati

## 19.2. Mogućnosti priprave

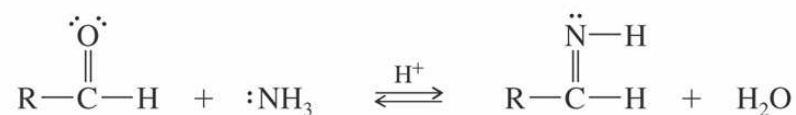
- Perkinova sinteza (1858. god.) - zbog niskog iskorištenja ne primjenjuje se često:



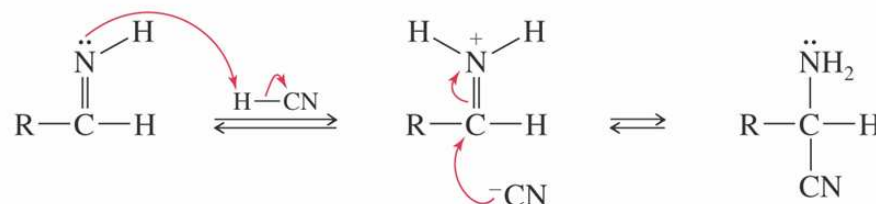
- Streckerova sinteza - iz karbonilnih spojeva uz  $\text{NH}_3$  i  $\text{CN}^-$



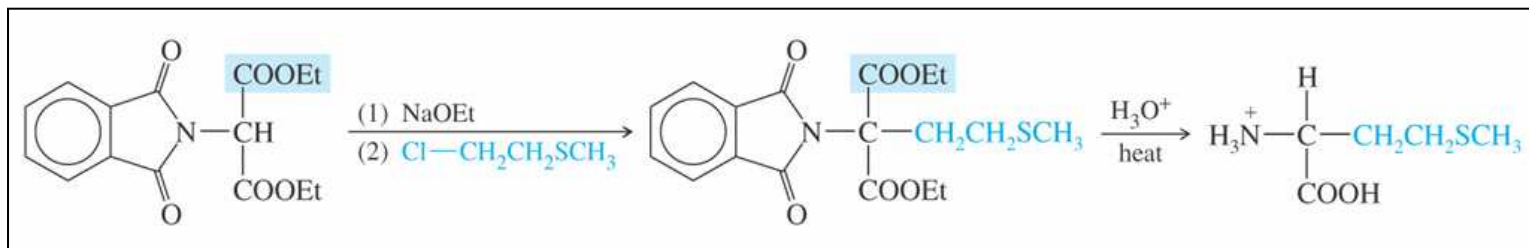
Aldehid reagira s amonijakom uz nastanak imina



Cijanid napada imin

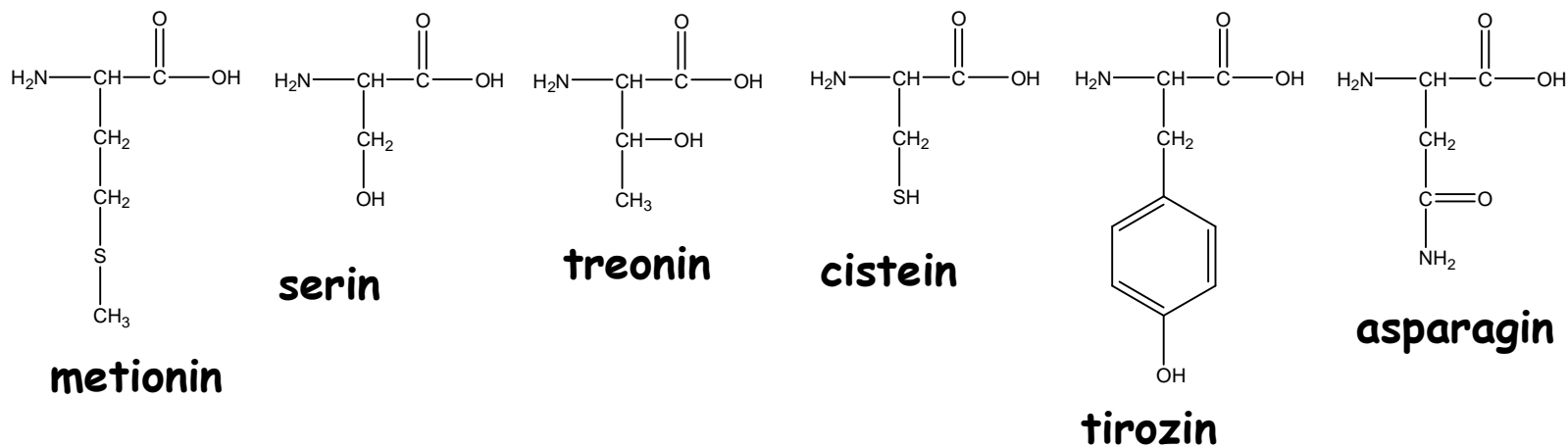


- **Gabrielova sinteza - preko enolata malonskog estera (opći postupak)**



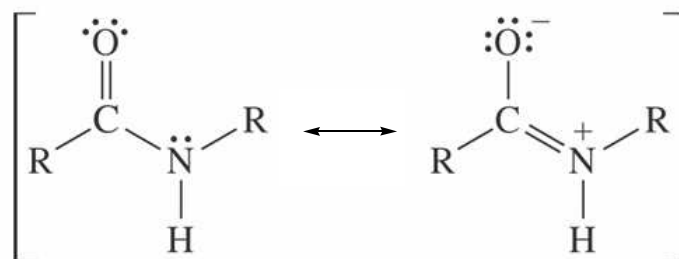
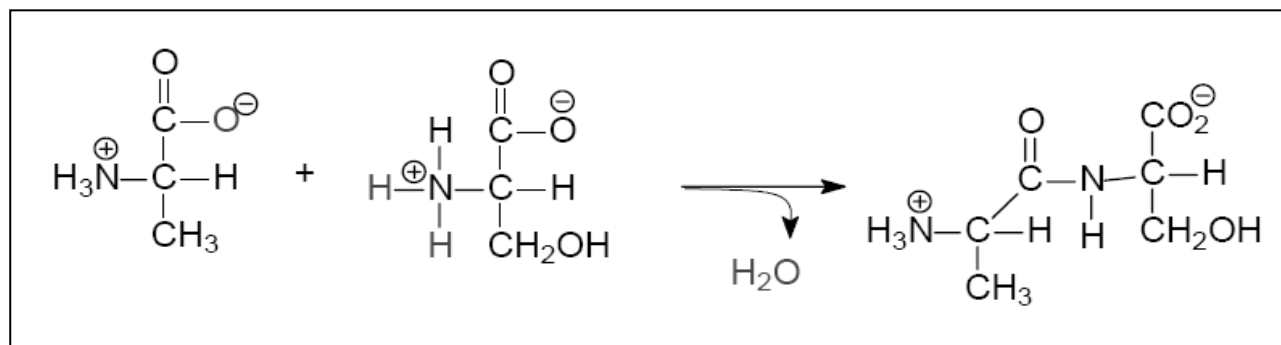
**NAPOMENA:** u svim postupcima dobivaju se racemične aminokiseline

### 19.3. Primjeri aminokiselina



## 20. PEPTIDI I PROTEINI

- peptidi su poliaminokiseline s  $M_r < 5000$  koje sadrže 20-40 aminokiselina uzajamno spojenih amidnim (peptidnim) vezama (disulfidne veze -S-S- mogu se pojaviti među molekulama cisteina)



rezonancija peptidne veze

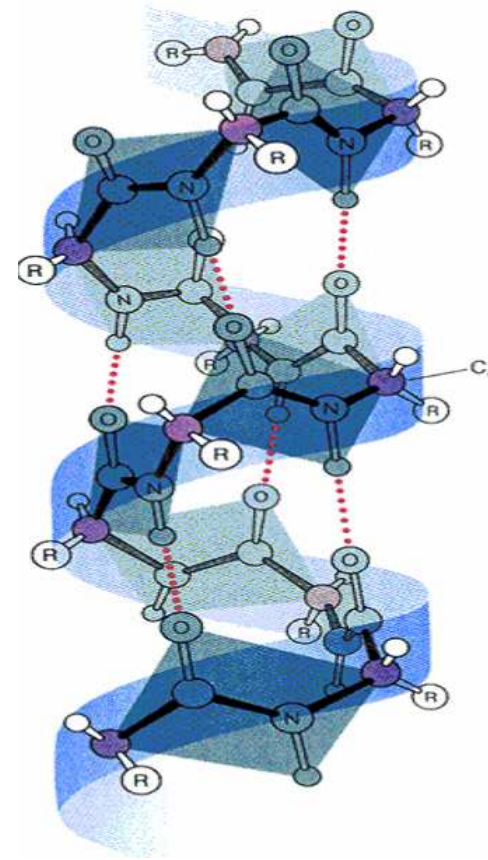
- peptidi su dijelovi proteina; a kod određivanja strukture proteina primjenjuju se kemijski i enzimski postupci razgradnje u peptidne fragmente

- **ANALIZA AMINOKISELINA:** hidrolizom peptida s HCl oslobađaju se sastavne aminokiseline koje se kromatografski analiziraju
- **ANALIZA TERMINALNIH SKUPINA:**
  - za analizu N-terminalne aminokiseline (sa slobodnom amino skupinom na kraju) koristi se:
    - postupak Edmanove odgradnje koja uključuje reakciju peptida s fenilizotiocijanatom uz očuvanje preostalog dijela peptida
    - Sangerov reagens (1-fluor-2,4-dinitrobenzen)
  - za analizu C-terminalne aminokiseline (sa slobodnom karboksilnom skupinom na kraju) koristi se enzim karboksipeptidaza (koji nastavlja hidrolizu C-terminalne jedinice preostalog peptida sve do osnovnih aminokiselina)
- **SLIJED (SEKVENCIJA) AMINOKISELINA** (primarna struktura proteina): kod manjih proteina koriste se postupci poput Edmanove odgradnje, a za selektivno cijepanje peptidnih veza primjenjuju se specifični enzimi proteaze

- proteini (bjelančevine)-su polipeptidi velike  $M_r$
- konjugirani proteini - sadrže uz lanac aminokiselina i druge komponente koje se nazivaju prostetičke skupine
- primarna struktura: slijed sastavnih aminokiselina i prostetičkih skupina
- sekundarna i tercijarna struktura: trodimenzijska usmjerenost molekule
- kvarterna struktura: raspored mnogolančanih proteinskih kompleksa

Primjeri sekundarne strukture proteina:

$\alpha$ -uzvojnica (heliks) -  
konformaciju  $\alpha$ -uzvojnice  
uzrokuju intramolekulske  
vodikove veze između  
karbonilnog kisikovog atoma i  
amidnog vodika svake treće  
aminokiseline u lancu



- $\beta$ -naborana ploha (peptidni lanac poprima cik-cak raspored, a paralelni lanci su uzajamno spojeni vodikovim vezama); javlja se kada su polipeptidni lanci paralelni ili antiparalelni

