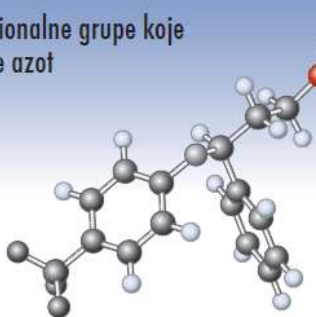


Amini i njihovi derivati

21

Funkcionalne grupe koje
sadrže azot



Prozak (fluoksetin, [*R,S*-*N*-metil-3-(4-trifluorometilfenoksi)-3-fenil-1-propanamin]) je jedan od najčešće prepisivanih preparata za lečenje depresije. Procenjeno je da ga je od njegovog uvođenja u upotrebu koristilo više od 35 miliona ljudi širom sveta.

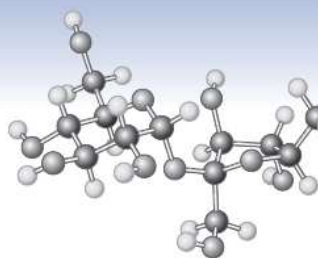


Visak (Edvard Munch)

Ugljeni hidrati

24

Polifunkcionalna prirodna jedinjenja

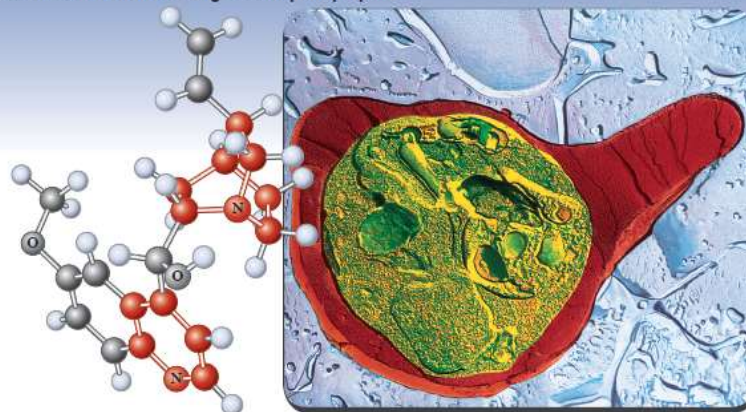


Termin „šećer“ u svakodnevnom životu odnosi se na saharozu, najzastupljeniji prirodni disaharid. Komercijalno se proizvodi u čistom obliku, više nego bilo koja druga supstanca.

Heterociklična jedinjenja

25

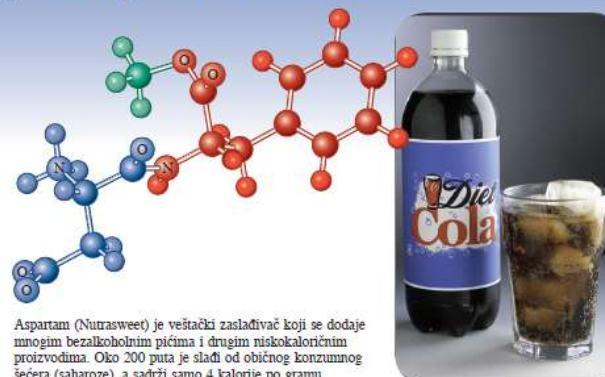
Heteroatomi u cikličnim organskim jedinjenjima



Aminokiseline, peptidi, proteini i nukleinske kiseline

26

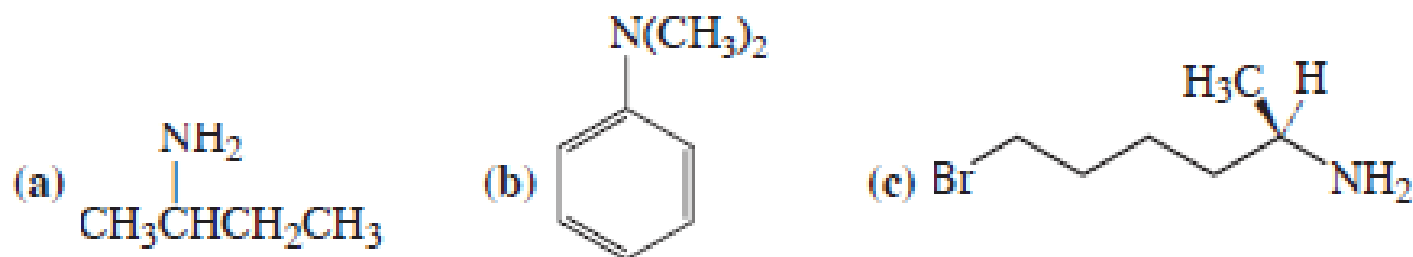
Prirodni polimeri koji sadrže azot



Aspartam (Nutrasweet) je veštački zaslađivač koji se dodaje mnogim bezalkoholnim pićima i drugim niskokaloričnim proizvodima. Oko 200 puta je slađi od običnog konzumnog šećera (saharaze), a sadrži samo 4 kalorije po gramu.

Vežba 21-1

Imenujte svaki molekul dva puta, prvo kao alkanamin, a zatim kao alkilamin.



Vežba 21-2

Nacrtajte strukture sledećih jedinjenja (uobičajena imena su data u zagradama): (a) 2-propinamin (propargilamin); (b) (*N*-2-propenil)fenilmetanamin (*N*-alilbenzilamin); (c) *N*-2-dimetil-2-propanamin (*terc*-butilmetilamin).

Vežba 21-9

Pokažite kako biste primenili Gabriel-ovu sintezu na svaki od zadatah amina. (a) 1-Heksanamin; (b) 3-metilpentanamin; (c) cikloheksanamin; (d) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, aminokiselina glicin. (**Pomoć:** tokom ove sinteze karboksilna grupa bi trebalo da bude zaštićena kao ester. Shvatate li zašto?) Da li bi postupak preko azida, zamenom i redukcijom, u navedenim sintezama bio podjednako dobar, bolji ili gori?

Vežba 21-12

Predložite metode za sintezu *N*-metilheksanamina iz heksanamina (dve sinteze) i iz *N*-heksilmetanamida (*N*-heksilformamida).

Vežba 21-13

Napišite strukture mogućih alkena dobijenih Hofmann-ovom eliminacijom (a) *N*-etilpropanamina (etilpropilamina) i (b) 2-butanamina.

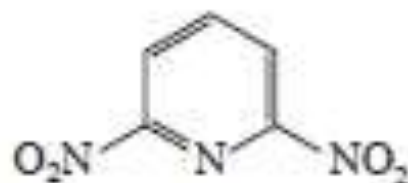
Vežba 21-14

Zašto se u Hofmann-ovim eliminacionim reakcijama, radi određivanja strukture, koristi potpuno *metilovanje*, a ne, na primer, *etilovanje*? (Pomoć: razmotrite i druge moguće eliminacije.)

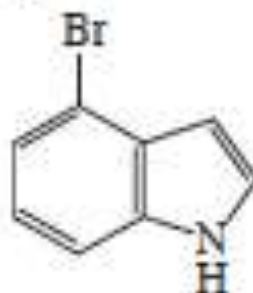
Vežba 25-1

Imenujte ili nacrtajte sledeća jedinjenja: (a) *trans*-2,4-dimetiloksaciklopentan (*trans*-2,4-dimetiltetrahidrofuran); (b) *N*-etilazaciklopropan;

(c)



(d)



Vežba 25-7

Dejstvom natrijum-nitrita u sirćetnoj kiselinu na azaciklopentan (pirolidin) dobija se tečnost, t.klj. 99° - 100°C (15 mm Hg), sastava $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$. Predložite strukturu ovog jedinjenja. (Pomoć: podsetite se odeljka 21-10.)

Vežba 25-8

Azaciklopentan i pirol su polarni molekuli. Međutim, dipolni vektori ova dva molekula suprotno su usmerena. Kakav je smisao vektorskog smera svake strukture? Objasnite svoj odgovor.

Vežba 25-16

Azacikloheksan (piperidin) je polarni molekul. Kog je smera dipolni momenat? Odgovorite na isto pitanje i kada je u pitanju piridin. Obrazložite svoj odgovor.

Vežba 25-12

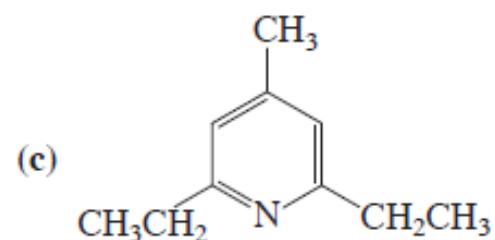
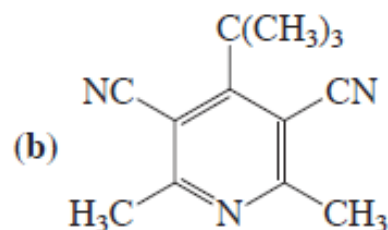
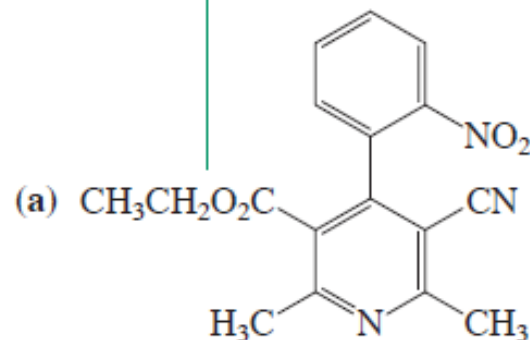
Monobromovanjem tiofen-3-karboksilne kiseline dobija se samo jedan proizvod. Kakva je njegova struktura i zašto nastaje samo jedan proizvod?

Vežba 25-14

Predvidite verovatno mesto elektrofilne aromatične supstitucije na indolu. Objasnite svoje razloge.

Vežba 25-17

Koje biste polazne materijale koristili za Hantzsch-ovu sintezu sledećih piridina?

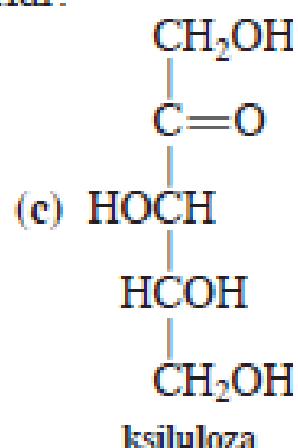
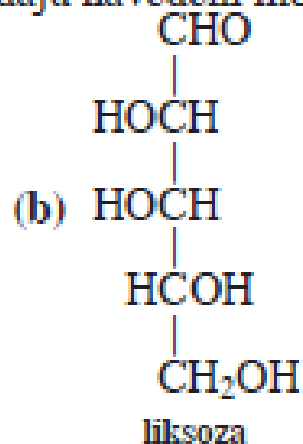
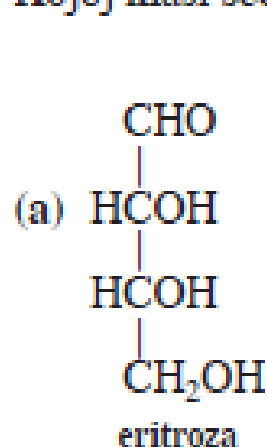


Vežba 25-18

Objasnite zašto do elektrofilne aromatične supstitucije na piridinu dolazi na C3.

Vežba 24-1

Kojoj klasi šećera pripadaju navedeni monosaharidi?



Vežba 24-2

Navedite sistematska imena: (a) D-(-)-riboze i (b) D-(+)-glukoze. Ne zaboravite da odredite *R*- i *S*-konfiguraciju svakog stereocentra.

2R,3R,4R

2R,3S,4R,5R

Vežba 24-4

Nacrtajte Fischer-ovu projekcionu formulu L-(-)-glukoze i prikažite njenu transformaciju u odgovarajući šestočlani ciklični hemiacetal.

Vežba 24-5

Anomeri α - i β -glukopiranoze trebalo bi da nastaju u istim količinama jer su enantiomerni. Tačno ili pogrešno? Obrazložite vaš odgovor.

Vežba 24-6

Nacrtajte strukturu: (a) α -D-fruktofuranoze, (b) β -D-glukofuranoze, i (c) β -D-arabino-piranoze.

Vežba 24-13

Dva šećera, D-aloza i D-glukoza (slika 24-1) razlikuju se samo po konfiguraciji na C3. Ukoliko ne znate koji je koji, a imate na raspolaganju uzorke oba, polarimetar, i azotnu kiselinu, kako biste ih razlikovali? (Pomoć: napišite proizvode oksidacije.)

Vežba 24-14

Napišite očekivane proizvode (i njihove odnose), ukoliko ih uopšte ima, dobijene dejstvom HIO_4 na sledeća jedinjenja: (a) 1,2-etandiol (etilen-glikol); (b) 1,2-propandiol; (c) 1,2,3-propantriol; (d) 1,3-propandiol; (e) 2,4-dihidroksi-3,3-dimetileiklobutanon; (f) D-treozu.

Vežba 24-15

Da li bi degradacija pomoću HIO_4 pomogla da se razlikuju sledeći šećeri? Objasnite. (Njihove strukture videti na slikama 24-1 i 24-2). (a) D-arabinoza i D-glukoza; (b) D-eritroza i D-eritruloza; (c) D-glukoza i D-manoza.

Vežba 24-16

(a) Redukcijom D-riboze pomoću natrijum-borhidrida dobija se proizvod bez optičke aktivnosti. Objasnite.

(b) Sličnom redukcijom D-fruktoze dobijaju se dva optički aktivna proizvoda. Objasnite.

Vežba 24-17

Uporedite strukture fenilozazona D-glukoze, D-manoze, i D-fruktoze. Da li zapažate nešto neobično?

Vežba 24-18

Metilovanjem D-glukoze pomoću metanola, u prisustvu kiseline, nastaje ista smesa glukozida, nezavisno da li polazimo od α - ili β -oblika. Zašto?

Vežba 24-19

Nacrtajte strukturu metil- α -D-arabinofuranozida.

Vežba 24-22

Koji se proizvodi dobijaju produžavanjem niza (a) D-eritroze i (b) D-arabinoze?

Vežba 24-23

Ruff-ovom degradacijom dve D-pentoze, A i B, dobijaju se dva nova šećera- C i D. Oksidacija jedinjenja C pomoću HNO_3 daje *mezo*-2,3-dihidroksibutan-dikiselinu (vinsku), a oksidacija jedinjenja D daje optički aktivnu kiselinu. Oksidacija šećera A ili B pomoću HNO_3 daje optički aktivnu aldarnu kiselinu. Šta su jedinjenja A, B, C, i D?

Vežba 24-27

Napišite proizvode (ukoliko se uopšte dobijaju) reakcije saharoze sa: (a) viškom $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, NaOH ; (b) 1. H^+ , H_2O , 2. NaBH_4 ; i (c) NH_2OH .

Vežba 24-28

Nacrtajte strukturu prvobitnog proizvoda β -maltoze kada se podvrgne (a) oksidaciji pomoću Br_2 ; (b) dejstvu fehilhidrazina (3 ekvivalenta); (c) uslovima pod kojima dolazi do mutarotacije.

Vežba 26-1

Navedite sistematska imena alanina, valina, leucina, izoleucina, fenilalanina, serina, tirozina, lizina, cisteina, metionina, asparaginske kiseline i glutaminske kiseline.

Vežba 26-2

Nacrtajte klinaste strukture (*S*)-alanina, (*S*)-fenilalanina, (*R*)-fenilalanina i (*S*)-prolina.

26-2*

Nacrtajte klinaste formule i Fischerove projekcije koje pokazuju konfiguraciju na α -atomu ugljenika u sledećim aminokiselinama: L-valin, D-alanin, L-leucin, L-izoleucin

Koliko stereoizomera može imati svaka ova aminokiselina?

Od svih L-aminokiselina, nađenih u prirodi, samo cistein ima (*R*)-konfiguraciju. Prikažite to klinastom formulom.

Vežba 26-6

Predložite Gabriel-ovu sintezu metionina, asparaginske i glutaminske kiseline.

26-6*

Predložite sintezu za svaku aminokiselinu, polazeći od dietil-malonata: valin, alanin, metionin.

Vežba 26-8

Predložite Strecker-ovu sintezu glicina (iz formaldehida) i metionina (iz 2-propenala). (Pomoć: podsetite se odeljka 18-9.)

Poliipeptid s 21 aminokiselinom hidrolizovan je termolizinom. Proizvodi dobijeni na ovaj način, su Gly, Ile, Val-Cys-Ser, Leu-Tyr-Gln, Val-Glu-Gln-Cys-Cys-Ala-Ser i Leu-Glu-Asn-Tyr-Cys-Asn. Kada se isti polipeptid hidrolizuje himotripsinom, dobijeni su Cys-Asn, Gln-Leu-Glu-Asn-Tyr i Gly-Ile-Val-Glu-Gln-Cys-Cys-Ala-Ser-Val-Cys-Ser-Leu-Tyr. Navedite sekvencu aminokiselina ovog molekula.

Hidroliza termolizinom

Val-Glu-Gln-Cys-Cys-Ala-Ser (a)

Leu-Glu-Asn-Tyr-Cys-Asn (b)

Leu-Tyr-Gln (c)

Val-Cys-Ser (d)

Gly (e)

Ile (f)

Hidroliza himotripsinom

Gly-Ile-Val-Glu-Gln-Cys-Cys-Ala-Ser-
-Val-Cys-Ser-Leu-Tyr (g)

Gln-Leu-Glu-Asn-Tyr (h)

Cys-Asn (i)

Gly-Ile-Val-Glu-Gln-Cys-Cys-Ala-Ser-Val-Cys-Ser-Leu-Tyr-Gln-Leu-Glu-Asn-Tyr-
(g) (h)

Leu-Glu-Asn-Tyr-Cys-Asn (b)
(i)

Vežba 26-16

Predložite sintezu Leu-Ala-Val iz sastavnih aminokiselina.

26.16*

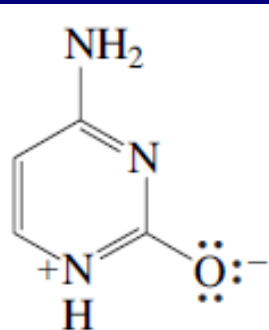
Prikažite proizvode Edmanove odgradnje tripeptida: Ala-Gly-Val
Koji bi dipeptidi nastali u reakciji glicina i alanina u prisustvu
dicikloheksilkarbodiimida?

Vežba 26-17

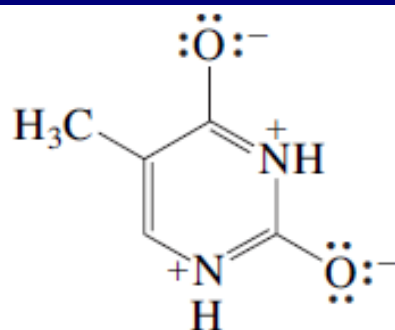
Formulišite mogući mehanizam hlormetilovanja benzenovog prstena na polistirenu.
(Pomoć: podsetite se odeljka 15-11.)

Vežba 26-18

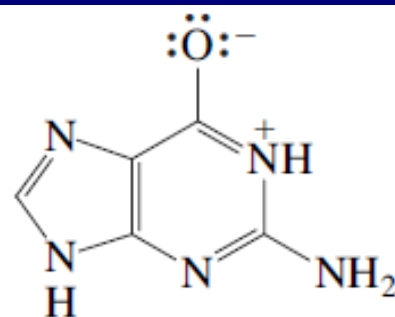
Iako navedene strukture ne ukazuju (osim za adenin), citozin, timin, guanin i uracil su aromatični, mada nešto manje od odgovarajućih azapiridina. Objasnite. (Pomoć: podsetite se diskusije o rezonanciji kod amida koja je data u odeljcima 20-1 i 26-4 i rešenom zadatku 25-13.)



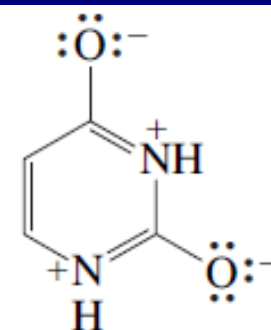
citozin



timin



guanin



uracil