

BIOORGANINĖ CHEMIJA

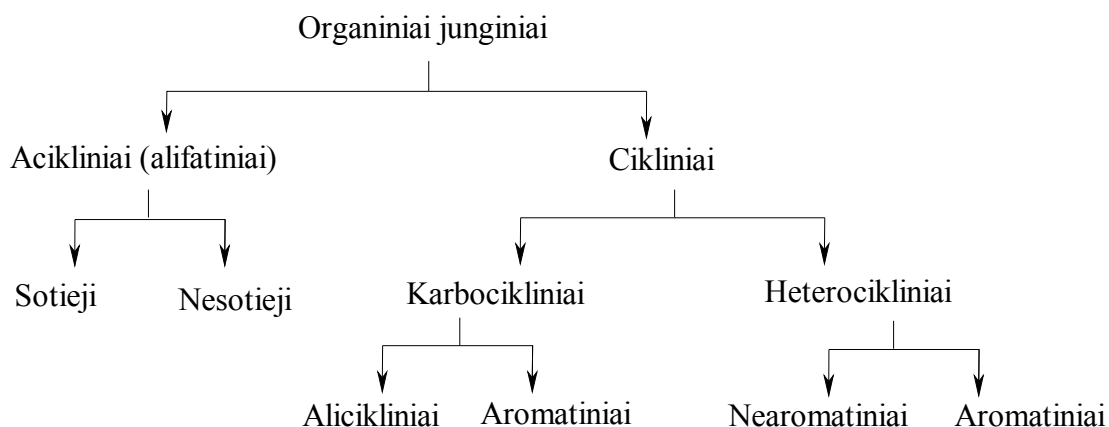
(PASKAITŲ KONSPEKTAS)

Povilas Vainilavičius
Milda Malvina Burbulienė
Giedrutė Mekuškienė

1. ORGANINIŲ JUNGINIŲ STRUKTŪROS IR REAKTINGUMO TEORINIAI PAGRINDAI

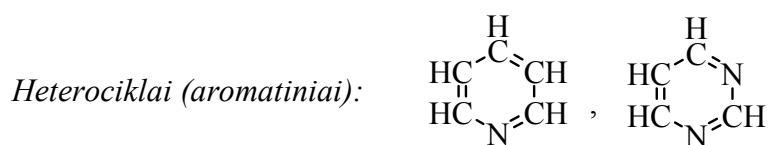
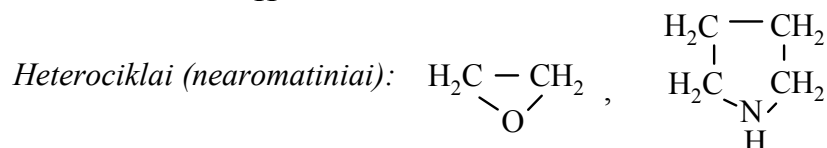
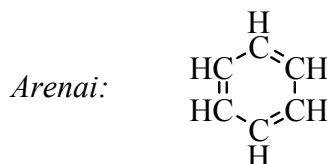
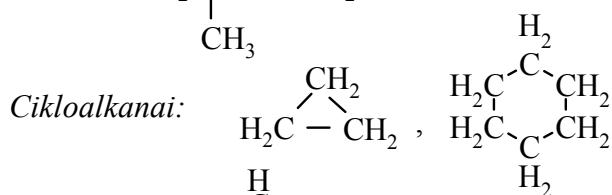
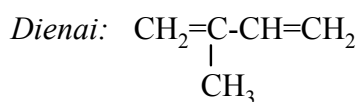
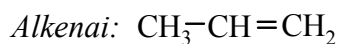
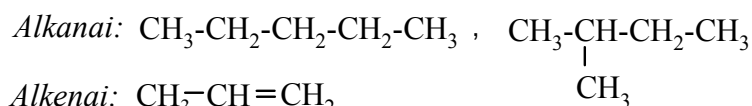
1.1. Organinių junginių klasifikavimas pagal anglies atomų grandinės tipą

Alkanai, alkenai, cikloalkanai, arenai, heterociklai



Patys paprasčiausi organiniai junginiai yra angliavandeniliai (sudaryti iš C ir H atomų).

Angliavandenilių pavyzdžiai:



1.2. Organinių junginių klasifikavimas pagal funkcinės grupes. Pagrindiniai angliavandenilių funkciniai dariniai: alkoholiai ir fenoliai, eteriai, tioliai, sulfidai, aldehidai ir ketonai, karboksirūgštys, aminai

Funkcinė grupė – atomas arba atomų grupė, nulemianti junginio chemines savybes ir jo priklausomybę tam tikrai junginių klasei.

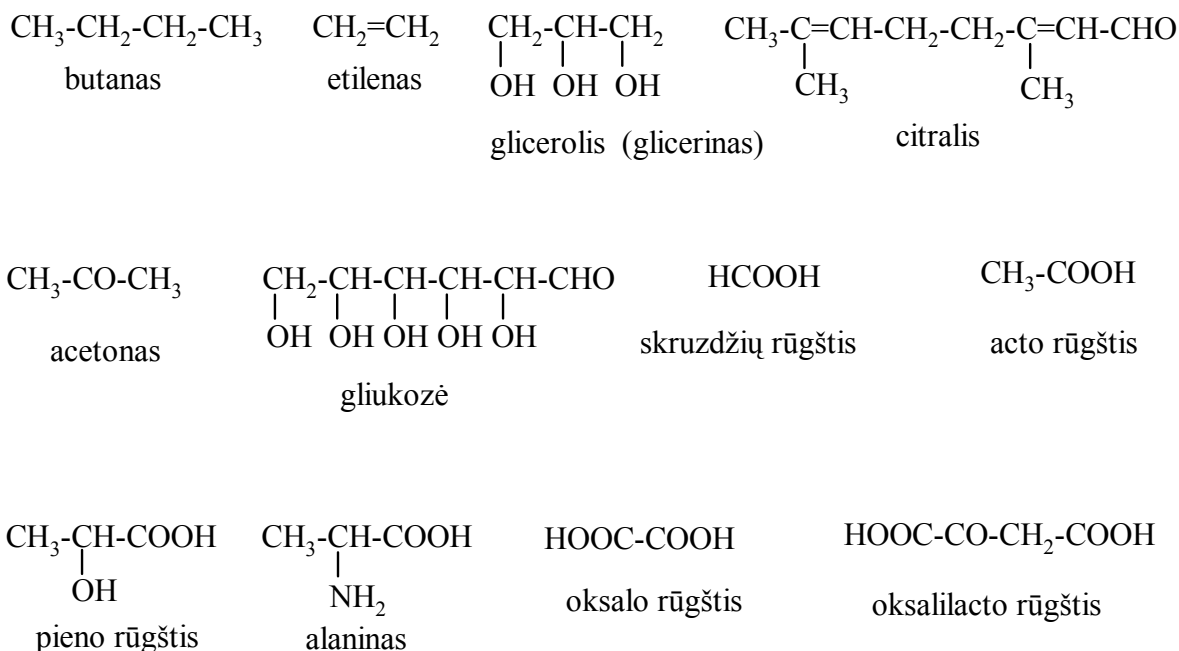
1 lentelė. Funkcinės grupės ir atitinkamos organinių junginių klasės

<i>Funkcinės grupės formulė ir pavadinimas</i>	<i>Bendra organinių junginių klasės formulė ir pavadinimas</i>	<i>Pavyzdžiai</i>
-F, -Cl, -Br, -I (-Hal)	R-Hal Halogendariniai (halogenidai)	CH ₃ CH ₂ -Cl
-OH Hidroksigrupė	R-OH {alkoholiai fenoliai }	CH ₃ -OH C ₆ H ₅ -OH
-OR Alkoksigrupė	R-OR Eteriai	C ₂ H ₅ -OC ₂ H ₅
-SH Merkaptogrupė	R-SH Tioliai	CH ₃ -SH
-SR Alkiltiogrupė	R-SR Sulfidai	CH ₃ -SCH ₃
—SO ₃ H ($\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{ })$	R-SO ₃ H Sulfonrūgštys	C ₆ H ₅ -SO ₃ H
Sulfogrūpė		
-NH ₂ , >NH , >N- Aminogrūpė	RNH ₂ , R ₂ NH, R ₃ N Aminai	CH ₃ NH ₂ , (CH ₃) ₂ NH, (CH ₃) ₃ N
-NO ₂ Nitrogrupė	R-NO ₂ Nitrojunginiai	CH ₃ CH ₂ -NO ₂
>C=O (=O) Karbonilgrupė (oksogrūpė)	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ (RCHO) Aldehidai $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{R} \end{array}$ (RCOR) Ketonai	CH ₃ -CHO CH ₃ COCH ₃
—COOH ($\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} \text{ })$ Karboksigrūpė	R-COOH Karboksirūgštys	CH ₃ -COOH

1.3. Organinių junginių nomenklatūra

- *Nesisteminiai (trivialieji) pavadinimai*

Nesisteminių pavadinimų pavyzdžiai:

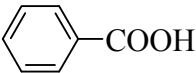
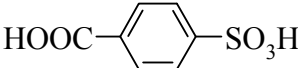
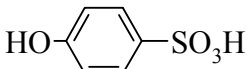
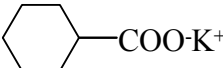
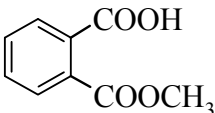
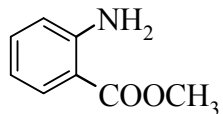


- *Sisteminiai pavadinimai*

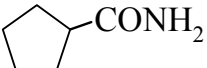
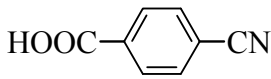
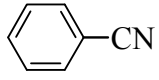
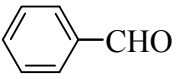
Sisteminiai pavadinimai, rodantys junginio struktūrinę formulę, sudaromi pagal IUPAC (Tarptautinės teorinės ir taikomosios chemijos sąjungos) patvirtintas taisykles:

- Junginio pavadinimą dažniausiai sudaro priešdėlis, šaknis ir priesaga (su galūne).
- Nustatoma vyriausioji funkcinė grupė, kuri lemia junginio pavadinimo priesagą. Visų kitų funkcinių grupių ar radikalų (pakaitų) pavadinimai junginio pavadinime išvardijami kaip priešdėliai abėcėlės tvarka. Ta pati funkcinė grupė gali suteikti junginio pavadinimui priesagą arba priešdėlį (tai priklauso nuo jos vyresniškumo konkrečiame junginyje).

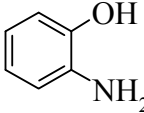
2 lentelė. *Pagrindinės organinių junginių funkcinės grupės, kurios gali būti nusakomos priešdėliais arba priesagomis, išrikiuotos vyresniškumo mažėjimo tvarka*

<i>Junginių klasės pavadinimas ir bendroji formulė</i>	<i>Funkcinė grupė</i>	<i>Priešdėlis</i>	<i>Priesaga + galūnė</i>	<i>Pavyzdžiai</i>
Karboksirūgštys $R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$	-COOH -(C)OOH*	karboksi- -	- karboksirūgštis s -ano rūgštis	 benzenkarboksirūgštis CH ₃ COOH etano rūgštis
Sulfonrūgštys $R-S \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$	-SO ₃ H	sulfo-	-sulfonrūgštis	 4-sulfobenzenkarboksirūgštis  4-hidroksibenzensulfonrūgštis
Karboksirūgščių druskos $R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OR^1 \end{smallmatrix}$	-COO ⁻ M ⁺ -(C)OO ⁻ M ⁺ *	-	(metalo)- karboksilatas -oatas	 kalio cikloheksankarboksilatas CH ₃ COO ⁻ Na ⁺ natrio etanoatas
Esteriai $R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OR^1 \end{smallmatrix}$	-COOR ¹ -(C)OOR ¹ *	(R ¹)oksi- karbonil-	(R ¹)karboksilat as (R ¹) – oatas	 2-metoksikarbonilbenzen- karboksirūgštis  metil-2-aminobenzenkarboksilatas CH ₃ COOC ₂ H ₅ etiletanoatas

2-os lentelės tęsinys

<i>Junginių klasės pavadinimas ir bendroji formulė</i>	<i>Funkcinė grupė</i>	<i>Priešdėlis</i>	<i>Priesaga + galūnė</i>	<i>Pavyzdžiai</i>
Amidai $R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow NH_2 \end{smallmatrix}$	-CONH ₂	karbamoil-	-karboksamidas	HOOC-CH ₂ -CONH ₂ karbamoiletano rūgštis  ciklopentankarboksamidas
Nitrilai $R-C \equiv N$	-CN	cian(o)-	-karbonitrilas	 4-cianbenzenkarboksirūgštis  benzenkarbonitrilas
	-(C)N*		-nitrilas	CH ₃ CN etannitrilas
Aldehydai $R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$	-CHO	formil-	- karbaldehydas	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -CH-CH ₂ -COOH CHO 3-formilheksano dirūgštis  benzenkarbaldehydas
	-(C)HO*	okso-		$\begin{smallmatrix} O \\ \\ H-C-COOH \end{smallmatrix}$ 2-oksoetano rūgštis
			-alis	HO-CH ₂ -CHO 2-hidroksietanalis CH ₃ CH ₂ CHO propanalis
Ketonai $R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow R^1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} (C)=O^*$	okso-	-onas	CH ₃ -C(=O)-COOH O 2-oksopropano rūgštis CH ₃ -CO-CH ₃ propanonas CH ₃ -CO-CH=CH-CH ₃ 3-penten-2-onas

2-os lentelės tęsinys

<i>Junginių klasės pavadinimas ir grupė bendroji formulė</i>	<i>Funkcinė grupė</i>	<i>Priešdėlis</i>	<i>Priesaga + galūnė</i>	<i>Pavyzdžiai</i>
Alkoholiai R-OH	-OH	hidroksi-	-olis	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$ 2-hidroksipropano rūgštis $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ etanolis $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 2-aminoetanolis
Tioliai R-SH	-SH	merkpto-	-tiolis	$\text{HS}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 2-merkptoetanolis $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ etantiolis $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 2-aminoetantiolis
Alkenai C_nH_{2n}	>C=C<^{**}	-	-enas	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 2-butenas $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ 2-butenalis
Alkinai $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	$-\text{C}\equiv\text{C}-^{**}$	-	-inas	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 1-butinas $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ 2-penten-4-inas
Aminai R-NH ₂ , R ₂ NH, R ₃ N	-NH ₂ , -NHR, -NR ₂	amino-	-aminas	 2-aminofenolis $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ etanaminas

* Apskliaustas anglies atomas yra pagrindinės grandinės dalis ir neįeina priešdėlį ar priesagą.

** Jei junginio formulėje yra dvigubasis ir trigubasis ryšys, numeruoti pradedama nuo to grandinės galo, arčiau kurio yra dvigubasis ryšys, o pagrindinę priesagą duoda trigubasis ryšys.

3 lentelė. *Organinių junginių funkcinės grupės, nusakomos tik priešdėliais*

<i>Junginių klasės pavadinimas ir bendroji formulė</i>	<i>Funkcinė grupė</i>	<i>Priešdėlis</i>	<i>Pavyzdžiai</i>
Halogendariniai (halogenidai) R-Hal	-F, -Cl, Br, -I (-Hal)	fluor-, chlor-, brom-, jod- (halogen-)	CH ₃ CH ₂ Cl chloretanas BrCH ₂ COOH 2-brometano rūgštis
Nitrodariniai R-NO ₂	-NO ₂	nitro-	CH ₃ NO ₂ nitrometanas
Eteriai R-O-R	-OR	(R)oksi-	CH ₃ OCH ₂ CH ₃ metoksietanas C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ SH 2-etoksietantiolis
Sulfidai R-S-R	-SR	(R)tio-	CH ₃ SCH ₂ CH ₃ metiltioetanas
Disulfidai R-S-S-R	-S-SR	R(ditio)-	CH ₃ SSC ₆ H ₅ metilditiobenzenas C ₂ H ₅ SSCH ₂ CHO 2-etilditioetanalis
Hidroperoksidai R-O-OH	-O-OH	hidroperoksi-	CH ₃ -CH-CH ₃ O-OH 2-hidroperoksiopropanas
Alkilperoksidai R-O-O-R	-O-OR	R(peroksi)-	CH ₃ -CH-CH ₃ O-OCH ₃ 2-metilperoksiopropanas

Organinis radikalas – organinės molekulės dalis, kurioje trūksta vieno ar kelių vandenilio atomų ir yra vienas ar keli laisvi valentingumai.

Vienvalenčiai alkanų radikalai:

<i>Alkanas</i>	<i>Alkilas</i>	
CH ₄	CH ₃ -	
metanas	metilas	
CH ₃ CH ₃	CH ₃ -CH ₂ -	
etanas	(C ₂ H ₅ -) etilas	
CH ₃ CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	CH ₃ >CH- (i-C ₃ H ₇ -)
propanas	(C ₃ H ₇ -) propilas	CH ₃ izopropilas
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	CH ₃
butanas	(C ₄ H ₉ -) butilas	CH ₃ -CH ₂ -CH- (antr.-C ₄ H ₉ -)
		antr.-butilas
CH ₃ -CH-CH ₃ CH ₃	CH ₃ -CH-CH ₂ - (i-C ₄ H ₉ -)	CH ₃
izobutanas	izobutilas	CH ₃ -C- (tret.-C ₄ H ₉ -)
		CH ₃
		tret.-butilas

Kiti dažniausiai sutinkami vienvalenčiai radikalai:

CH ₂ =CH-	CH ₂ =CH-CH ₂ -				
vinilas	alilas	ciklopentilas	cikloheksilas	fenilas	benzilas

- Nustatoma pagrindinė anglies atomų grandinė ar pagrindinė ciklinė struktūra, kuri lemia junginio pavadinimo šaknį. Aciklinių junginių pagrindinė anglies atomų grandinė randama pagal šiuos kriterijus:
 - maksimalus funkcinių grupių skaičius,
 - maksimalus dvigubųjų ir trigubųjų ryšių skaičius,
 - maksimalus anglies atomų grandinės ilgis,
 - maksimalus pakaitų, nurodomų priešdėlyje, skaičius.

Į kiekvieną paskesnę kriterijų atsižvelgiama tik tada, jei pirmesnis neduoda vienareikšmio atsakymo.

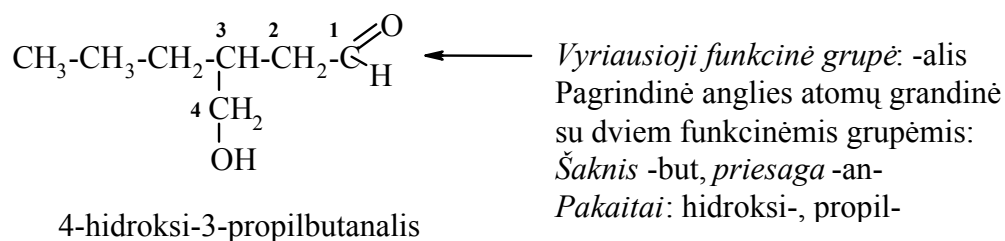
Jei junginys aliciklinis, aromatinis ar heterociklinis, pagrindiniu laikomas ciklas, sujungtas su vyriausiąja funkcinė grupe.

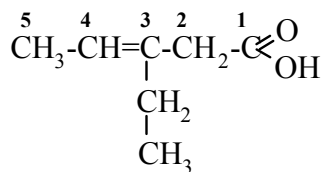
- Pagrindinė anglies atomų grandinė numeruojama taip, kad vyriausioji funkcinė grupė gautų mažiausiąjį numerį. Jei jos nėra, tai grandinė ar ciklas numeruojami taip, kad pakaitai turėtų mažiausius numerius. Heterociklai numeruojami nuo heteroatomo.
- Pakaitų padėtys junginio pavadinime žymimos skaitmenimis. Skaitmenys junginio pavadinime rašomi prieš priešdėlį ar priesagą. Jei junginio formulėje yra keli vienodi pakaitai ar ryšiai, tai prieš atitinkamą pažymėjimą rašomas priešdėlis di-, tri-, tetra- ir t.t. Prie vieno anglies atomo esant keliems vienodiems pakaitams, skaitmuo, nurodantis jų padėtį, pakartotinai rašomas tiek kartų, kiek yra tų pakaitų. Pavadinime abėcėlės tvarka išvardijant pakaitus į skaitmeninius priešdėlius neatsižvelgiama.

4 lentelė. *Organinio junginio pavadinimo sudarymo schema*

<i>Priešdėlis</i>	<i>Pagrindinės anglies atomų grandinės pavadinimas</i>		<i>Galūnė</i>
	<i>šaknis</i>	<i>priesaga</i>	
Angliavandenilių radikalų ir visų funkcinų grupių, išskyrus vyriausiąją, pavadinimai lietuvių kalba abėcėlės tvarka	Pagrindinės anglies atomų grandinės arba karbociklinės (heterociklinės) struktūros pavadinimas	Pagrindinės grandinės sotumo laipsnis (-an, -en, -in) ir pagrindinės funkcinės grupės pavadinimas	Tik su pagrindinės funkcinės grupės priesaga

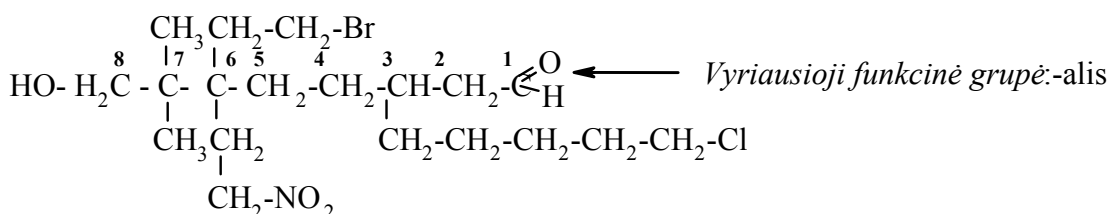
Pavyzdžiai:





3-etil-3-penteno rūgštis

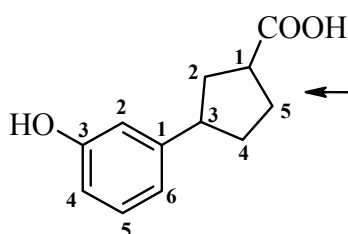
← *Vyriausioji funkcinė grupė: rūgštis.*
Pagrindinė anglies atomų grandinė
su viena dvigubąja jungtimi:
Šaknis -pent-, priesaga -en-
Pakaitas: etil-



← *Vyriausioji funkcinė grupė: -alis*
Pagrindinė anglies atomų grandinė su dviem funkcinėmis grupėmis
ir maksimaliu pakaitų skaičiumi: -oktan-

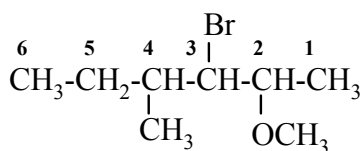
Pakaitai: 2-brometil- ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$), 5-chloropentil- ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$),
 hidroksi-, metil-, metil-,2-nitroetil- ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$)

6-(2-brometil)-3-(5-chloropentil)-8-hidroksi-7,7-dimetil-6-(2-nitroetil)-oktanalis



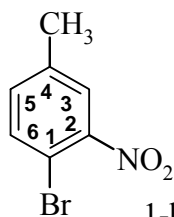
← *Vyriausioji funkcinė grupė: -karboksi-*
 ← *Pagrindinis ciklas*
su vyriausiąja funkicine grupe: -ciklopentan-
Pakaitas: 3-hidroksifenil-

3-(3-hidroksifenil)-ciklopentankarboksirūgštis



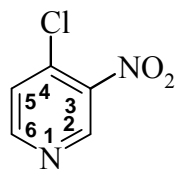
Pagrindinė anglies atomų grandinė: -heksan-
Pakaitai: brom-, metil-, metoksi-

3-brom-4-metil-2-metoksiheksanas



Anglies atomų grandinė: -benzen-
Pakaitai: brom-, metil-, -nitro-

1-brom-4-metil-2-nitrobenzenas



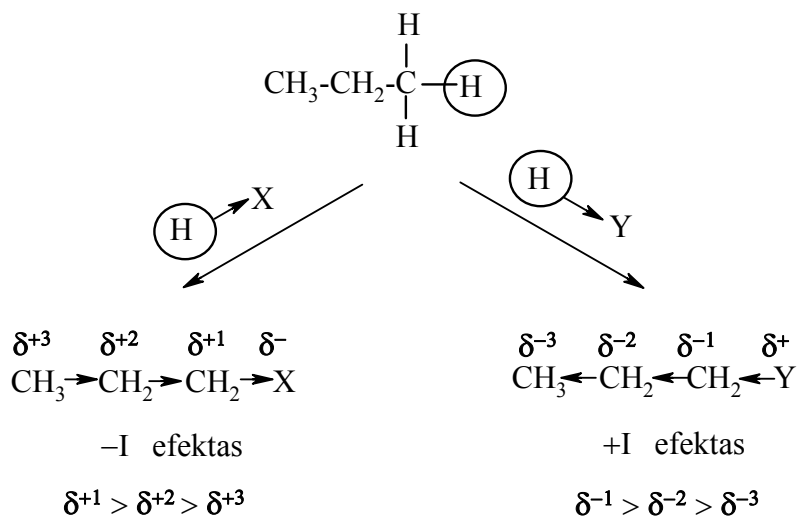
4-chlor-3-nitropiridinas

Anglies atomų grandinė: -piridin-
Pakaitai: chlor-, nitro-

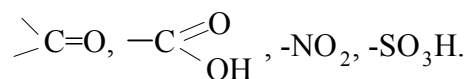
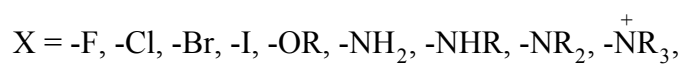
1.4. Atomų tarpusavio sąveika molekulėje.

Elektroniniai indukcijos ir mezomerijos efektai. Elektronų donoriai ir akceptoriai

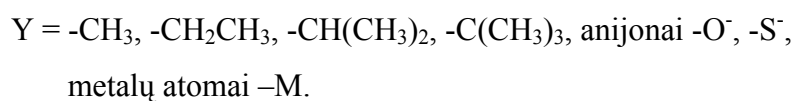
1.4.1. Elektroniniai efektai σ ryšių sistemoje



- Elektronų akceptoriai:

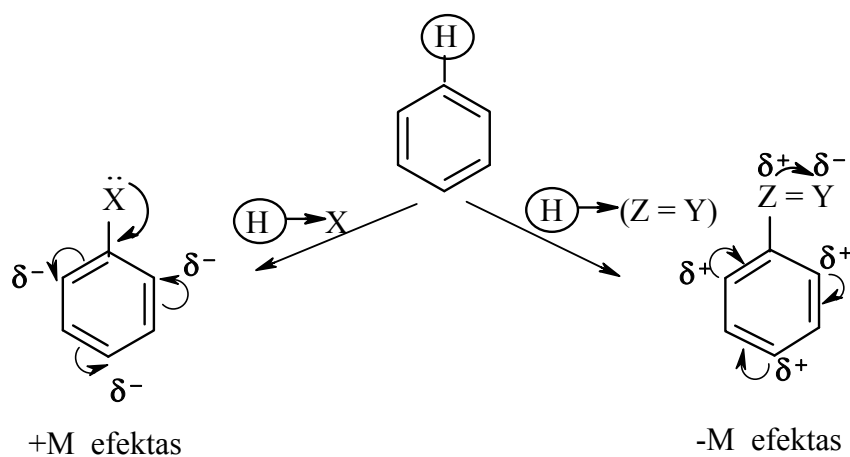
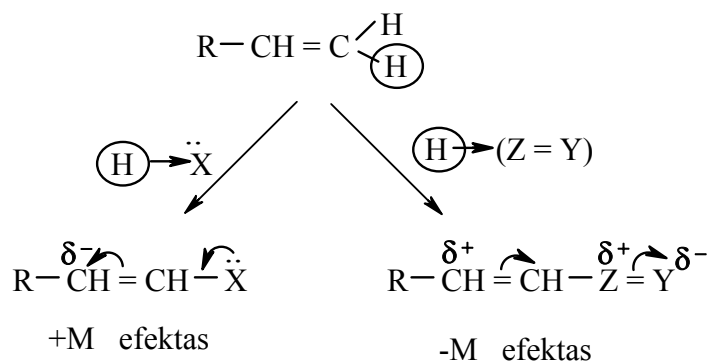


- Elektronų donoriai:

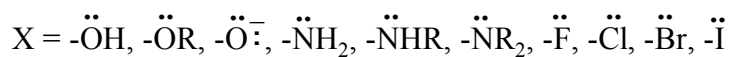


Hiukelio taisyklė: *aromatinė sistema turi būti ciklinė, plokščia, visi ciklo atomai turi turėti p tipo orbitales ir bendras π elektronų skaičius turi būti lygus $4n+2$; čia $n = 0,1,2,3...$*

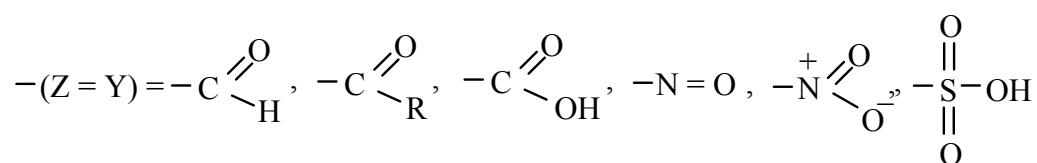
- Mezomerijos efektas**



- Elektronų donoriai:**



- Elektronų akceptoriai:**



5 lentelė. Pakaitų elektroniniai efektai

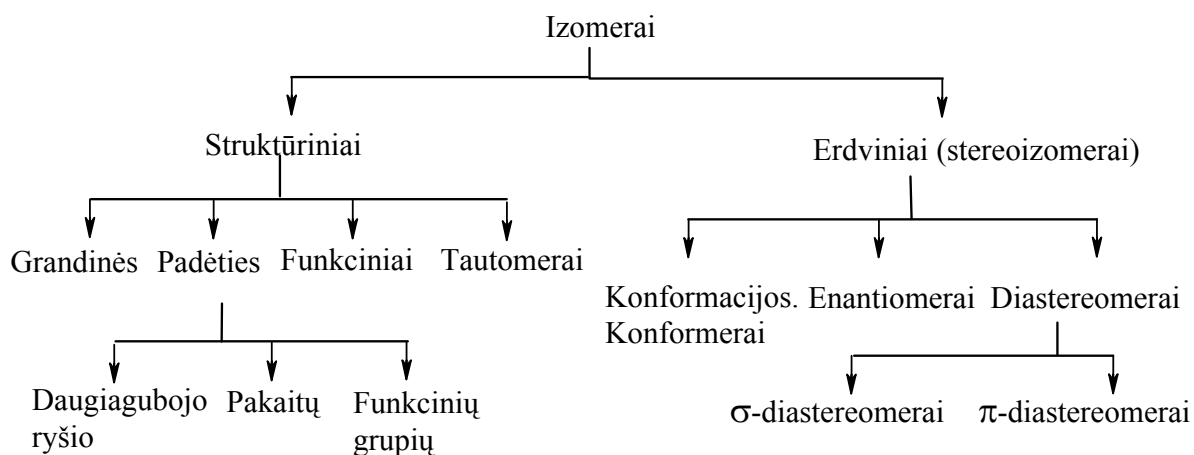
Pakaitas	Elektroniniai efektai		Pakaito įtaka konjuguotosiose (aromatinėse) sistemose
	indukcijos	mezomerijos	
Alkilas: –CH ₃ , –C ₂ H ₅ , ... –R	+I	–	Elektronų donoras
–NH ₂ , –NHR, –NR ₂	–I	+M	+M >> –I Elektronų donoras
–OH	–I	+M	+M > –I Elektronų donoras
Alkoksi: –OCH ₃ , –OC ₂ H ₅ , ...–OR	–I	+M	+M > –I Elektronų donoras
–Hal: –F, –Cl, –Br, –I	–I	+M	–I > +M Elektronų akceptorius
>C=O	–I	–M	Elektronų akceptorius
–COOH	–I	–M	Elektronų akceptorius
–SO ₃ H	–I	–M	Elektronų akceptorius
–NO ₂	–I	–M	Elektronų akceptorius

1.5. Organinių molekulių erdvinė struktūra ir izomerijos rūšys

Vienodos kokybinės ir kiekybinės sudėties junginiai, besiskiriantys atomų jungimosi tvarka arba jų išsidėstymu erdvėje, vadinami izomerais.

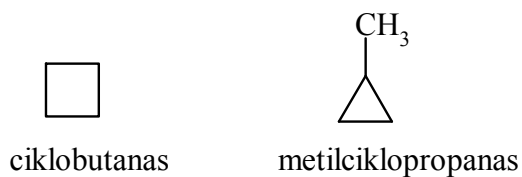
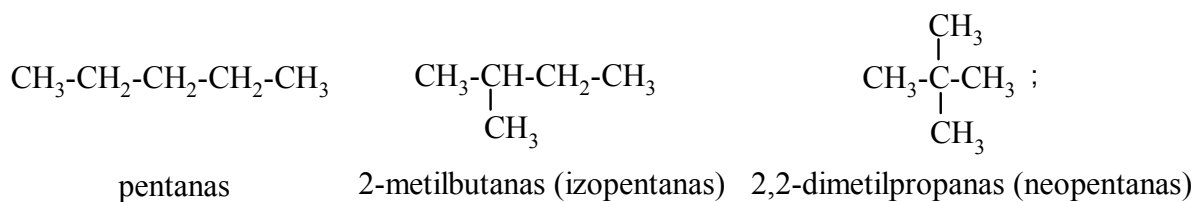
Skiriamieji izomerų požymiai:

- Struktūra (atomų jungimosi tvarka molekulėje).
- Konfigūracija (atomų grupių išsidėstymas erdvėje).

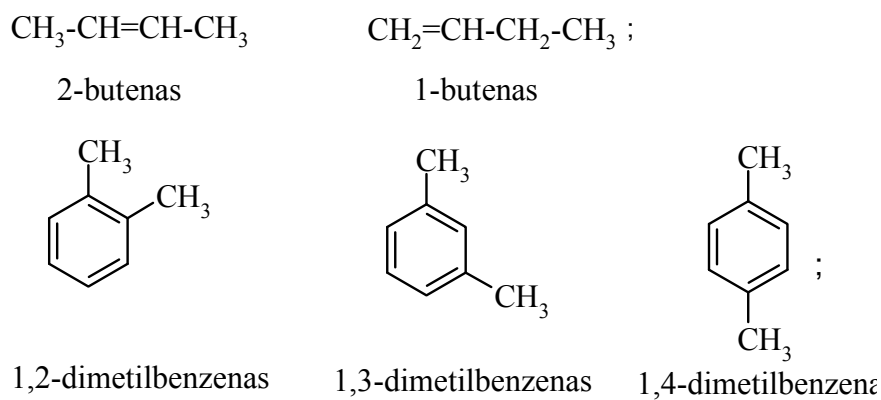


1.5.1. Struktūrinė izomerija

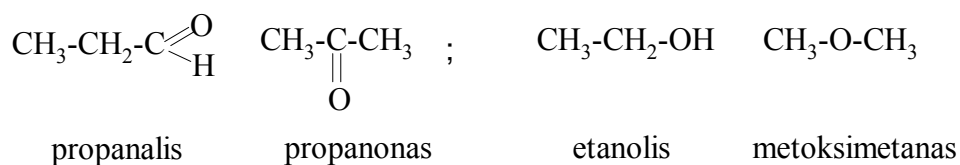
- Anglies atomų grandinės izomerai*



- Padėties izomerai*



- Funkciniai izomerai*

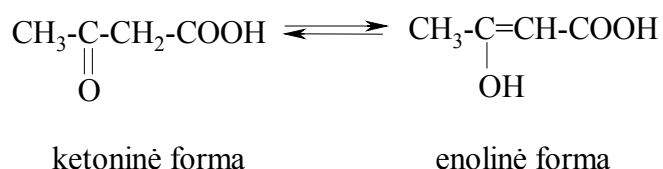


- **Tautomerai**

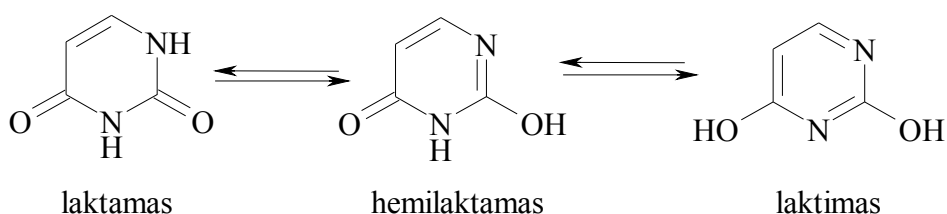
Tautomerija – pusiausvira dinaminė izomerija, kurios metu vyksta greitas grįžtamasis struktūrinių izomerų virtimas migruojant judriai grupei tarp dviejų ar kelių molekulių centrų.

Prototropinė tautomerija – migruojanti grupė H^+ (protonas).

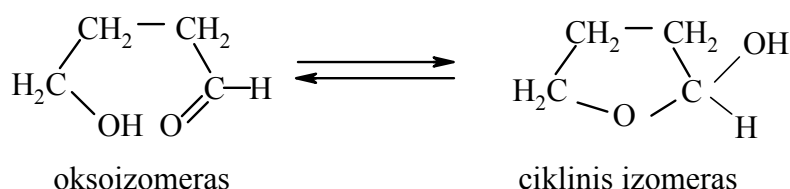
- **Ketoenolinė tautomerija**



- **Laktam-laktiminė tautomerija**



- **Oksociklinė (grandinės ciklinė) tautomerija**



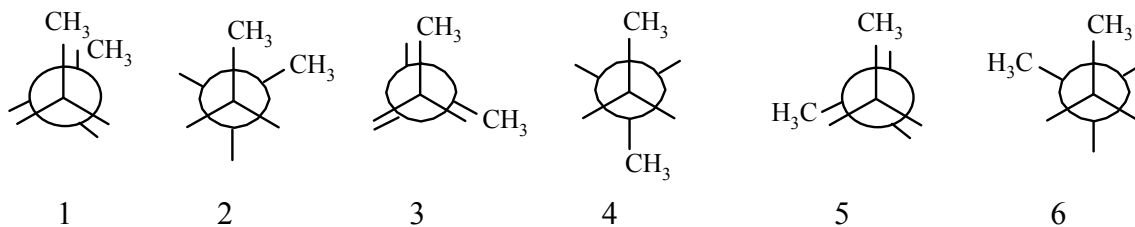
1.5.2. Stereoizomerija

- **Konformacijos. Konformerai**

Konformacijos vadinamos įvairios molekulių erdvinės formos, susidarančios sukantis atomams ar atomų grupėms apie viengubuosius ryšius. *Konformerai* – identifikuoti skirtingose konformacijose egzistuojantys erdviniai izomerai.

- *Alkanų konformacijos*

Butano ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) Njumenio projekcijos:

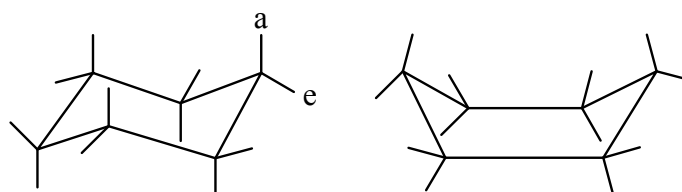


1, 3, 5- užstotosios konformacijos (sinperiplanarinės)

2, 6- pusiau sustabdytosios arba goš-konformacijos (sinklininės konformacijos)

4- sustabdytoji (antiperiplanarinė)

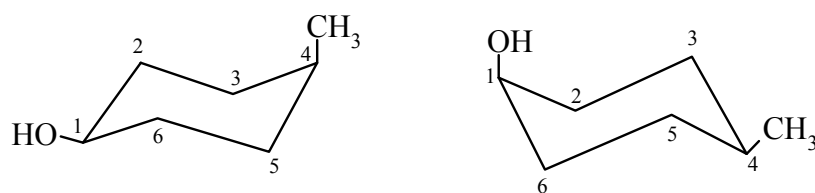
- *Cikloheksano konformacijos:*



kėdės

valties

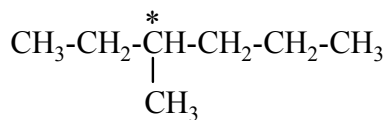
a - ašinis ryšys, e - ekvatorinis ryšys



4-metilcikloheksanolio konformerai

- *Enantiomerai. Diastereomerai*

Konfigūracija – atomų erdvinis išsidėstymas molekulėje, atitinkantis vieną erdvinį izomerą.

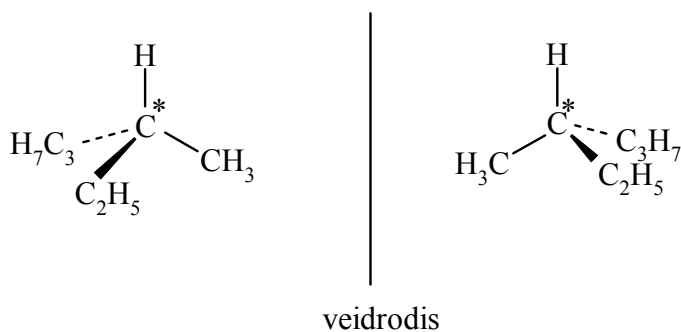


3-metilheksanas

Asimetrinis atomas - tetraedrinio atomo, sujungto su keturiais skirtingais atomais arba skirtingomis atomų grupėmis, apibūdinimas.

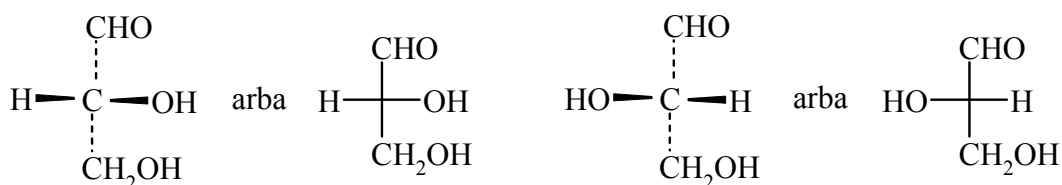
Asimetrinis atomas dažniausiai yra *molekulės stereogeninis arba chiralinis centras*.

Molekulė, neturinti simetrijos elementų (simetrijos plokštumos, simetrijos centro), vadinama chiraline.



Enantiomeras - vienas iš dviejų nesutapatinamų erdviųjų izomerų, kurie yra vienas kito veidrodinis atspindys. Tokių izomerų porai būdingos tos pačios fizinės bei cheminės savybės, išskyrus vieną. Vienas iš enantiomerų suka tiesiškai poliarizuotos šviesos plokštumą pagal laikrodžio rodyklę ir vadinamas dešiniojo sukimo izomeru (+), o kitas – prieš ir vadinamas kairiojo sukimo izomeru (-). Enantiomerai aprašomi vadovaujantis Fišerio (D ir L sistema) arba Kano-Ingoldo-Prelogo taisyklėmis (R ir S sistema).

Glicerolio aldehido Fišerio projekcinės formulės :



D(+)-glicerolio aldehidas

L(-)-glicerolio aldehidas

D – simbolis, reiškiantis tokią asimetrinio atomo santykinę konfigūraciją, kokia yra dešiniojo sukimo glicerolio aldehido molekulėje.

L – simbolis, nurodantis tokią pat asimetrinio atomo konfigūraciją, kokia yra kairiojo sukimo glicerolio aldehido molekulėje.

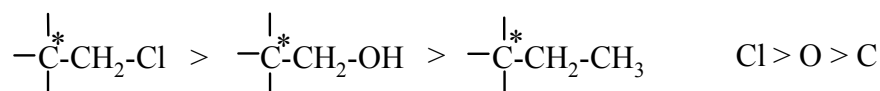
D, L – simboliai dažniausiai taikomi α -aminorūgštims ir karbohidratams.

Vadovaujantis Kano-Ingoldo-Perlogo taisyklėmis apie asimetrinį atomą esantys pakaitai sužymimi pagal vyresniškumą.

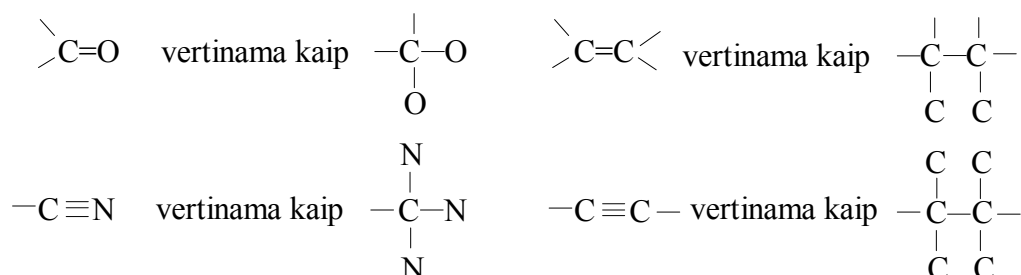
Vyresniškumo kriterijai:

- didesnis tiesiogiai su chiraliniu centru sujungto atomo eilės numeris periodinėje elementų sistemoje: **I > Br > Cl > S > P > F > O > N > C > H**

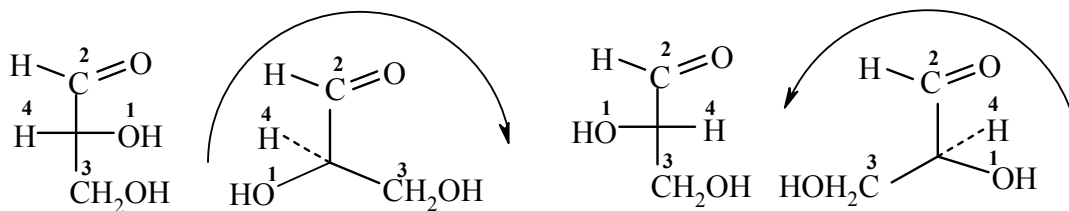
Tais atvejais, kai tiesiogiai prijungti atomai yra vienodi, pakaito vyresniškumą nulemia prie vienodų atomų prijungtų kitų atomų didžiausias eilės numeris periodinėje elementų sistemoje:



- jei pakaitai yra atomai prie dviguboj ar triguboj ryšio, tai fragmento vyresniškumas nustatomas tariamai prijungus “menamus” vieną ar du papildomus atomus prie daugiagubąjį ryšį sudarančių atomų:



Tuomet molekulė orientuojama erdvėje taip, kad žemiausias sekos pakaitas erdvėje būtų toliausiai nutolęs nuo stebėtojo. Toliau nustatoma kitų trijų pakaitų vyresniškumo mažėjimo kryptis. Jei vyresniškumas mažėja pagal laikrodžio rodyklę, tai toks izomeras žymimas R (*lot. rectus* – dešinė), jei prieš laikrodžio rodyklę S (*lot. sinister* – kairė).

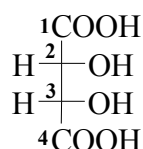


R glicerolio aldehidas

S glicerolio aldehidas

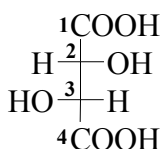
Diastereomerai – erdviniai izomerai, kurie nėra vienas kito veidrodinis atspindys. Diastereomerų fizikinės savybės yra skirtingos.

σ -*diastereomerai* – erdviniai izomerai, kurie nėra vienas kito veidrodiniai atspindžiai ir kuriuose kai kurių chiralinių centrų konfigūracija skirtinga.



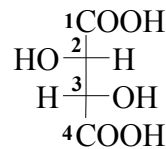
2R, 3S-vyno rūgštis

A



2R, 3R-vyno rūgštis

B

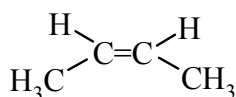


2S, 3S-vyno rūgštis

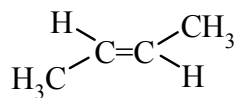
C

A ir B bei A ir C – diastereomerai; B ir C – enantiomerai.

π -diastereomerai – alkenų erdviniai izomerai:



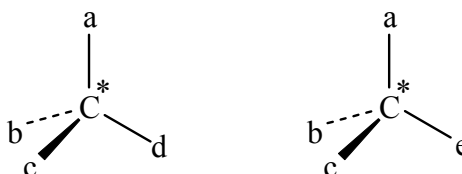
Z-2-butenas
cis-2-butenas



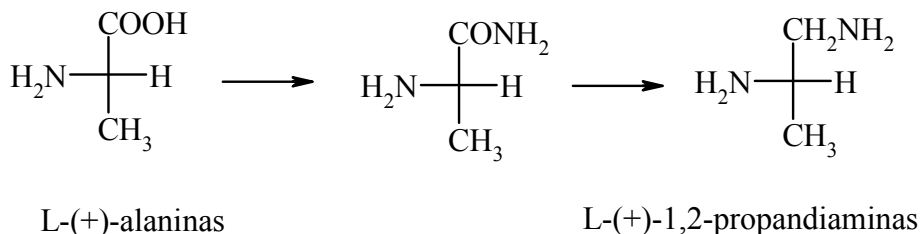
E-2-butenas
trans-2-butenas

Absoliučioji konfigūracija – realus atomų (grupių) erdvinis išsidėstymas chiralinėje molekulėje, kuris ir skiria molekulę nuo jos veidrodinio atspindžio vaizdo. Nustatoma fizikiniais tyrimo metodais: rentgenostruktūrine analize, BMR spektroskopija.

Santykinė konfigūracija – dvi skirtingos chiralinės molekulės C_{abcd} ir C_{abce} turi tokią pat santykinę konfigūraciją, jei trys bendri pakaitai abc yra vienodai išsidėstę ketvirtąjį pakaitą (d ar e) atžvilgiu.



Santykinė konfigūracija nustatoma tiriamojo ir sutartąjo etalono konfigūracijų lyginimo būdu. Pavyzdžiui:



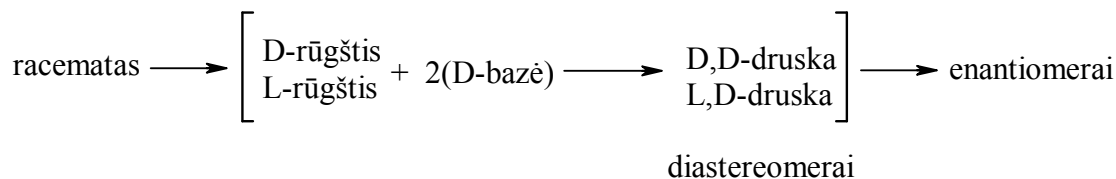
Racematas – optiškai neaktyvus enantiomerų lygių dalių molekulinis mišinys.

Nurodomas prieš junginio pavadinimą ženklu (\pm) arba simboliais RS ir SR.

Racematų perskyrimo metodai:

- mechaninis (retai taikomas),

- biocheminis (mikroorganizmai vieną enantiomerą suvartoja),
- fermentinis (vienas enantiomeras chemiškai kinta),
- cheminis:



- chromatografinis (optiškai aktyvūs sorbentai).

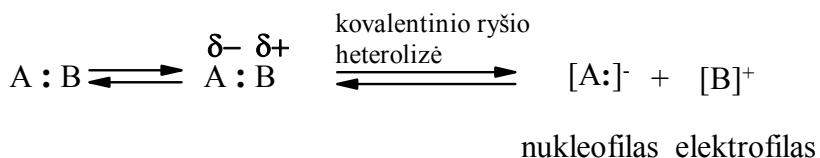
1.6. Organinių junginių reakcijų klasifikavimas. Reagentų tipai. Tarpinės dalelės

Organinės chemijos reakcijos klasifikuojamos pagal mechanizmą (cheminių ryšių skilimo ir susidarymo pobūdį) ir pagal cheminių kitimų pobūdį.

Pagal mechanizmą skirstomos į dvi grupes:

- heterolizines (jonines, elektrofilines-nukleofilines);
- homolizines (radikalines).

1.6.1. Heterolizinės reakcijos. Elektrofilai ir nukleofilai



Elektrofilai – teigiamai įkrautos dalelės arba molekulės fragmentai, linkę priimti nukleofilo elektronų porą:

H-elektrofilas : protonas H^+ ;

C-elektrofilai : karbenio jonai R_3C^+ , junginiai su poliniu ryšiu $\text{R}_3\text{C}^+\text{X}^-$, $\text{R}_2\text{C}^+\text{Y}^-$, RC^+Z^- ;

O-elektrofilai : $\text{R}-\overset{\delta+}{\text{O}}-\overset{\delta-}{\text{X}}$;

S-elektrofilai : $\text{R}-\overset{\delta+}{\text{S}}-\overset{\delta-}{\text{X}}$;

N-elektrofilai : $R_2\overset{\delta^+}{N}-\overset{\delta^-}{X}$, $\overset{\delta^-}{X}-\overset{\delta^+}{NO_2}$;

Hal-elektrofilai : $\overset{\delta^+}{Hal}-\overset{\delta^-}{Hal}$ (pvz., $Cl-Cl$).

Elektrofilinėse-nukleofilinėse reakcijose elektrofilai yra nukleofilo elektronų poros akceptoriai.

Elektrofilai yra visos rūgštys (protonų donoriai), dalyvaujančios rūgščių bazių sąveikoje, visi oksidatoriai (elektronų akceptoriai), dalyvaujantys oksidacijos-redukcijos reakcijose bei visi kompleksadariai (elektronų akceptoriai), dalyvaujantys kompleksodarinėse reakcijose.

Nukleofilai – neigiamai įkrautos dalelės arba molekulės fragmentai, linkę atiduoti elektronų porą elektrofilui:

H-nukleofilas : H^- ;

C-nukleofilai : $R_2\overset{\delta^-}{C}^-$, $R_3\overset{\delta^-}{C}-\overset{\delta^+}{M}$, $R_2C = CR_2$, $RC = CR$;

N-nukleofilai : $\ddot{N}H_3$, $R\ddot{N}H_2$, $R_2\ddot{N}H$, $R_3\ddot{N}^-$;

O-nukleofilai : $H_2\ddot{O}$, $R-\ddot{O}-R$, \ddot{O}^- , $\overset{\delta^-}{\ddot{O}}-\overset{\delta^+}{M}$;

S-nukleofilai : $H_2\ddot{S}$, $R-\ddot{S}-R$, \ddot{S}^- , $\overset{\delta^-}{\ddot{S}}-\overset{\delta^+}{M}$;

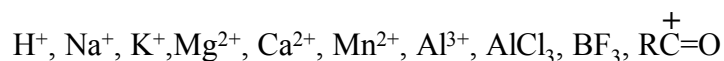
Hal-anijonai : F^- , Cl^- , Br^- , I^- .

Elektrofilinėse-nukleofilinėse reakcijose nukleofilai yra elektronų poros donoriai.

Nukleofilai yra visos bazės, dalyvaujančios rūgščių bazių sąveikoje, visi reduktoriai, dalyvaujantys oksidacijos-redukcijos reakcijose bei visi ligandai, dalyvaujantys kompleksodarinėse reakcijose.

Elektrofilai ir nukleofilai pasižymi skirtingu poliarizuojamumu ir pagal tai kokybiškai skirstomi į kietuosius (mažo poliarizuojamumo) ir minkštuosius (didelio poliarizuojamumo).

Kietieji elektrofilai:



(jiems būdingas didelis krūvis ir mažų matmenų žemiausia neužpildyta orbitalė, kurią užims nukleofilo elektronų pora).

Kietieji nukleofilai:



(stipriai laiko elektronų porą, jų aukščiausia užpildyta orbitalė yra mažų matmenų, jie sunkiai oksiduojami).

Minkštieji elektrofili: $\text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, -\text{I}^{\delta+}, -\text{Br}^{\delta+}$

(mažo elektrinio neigiamumo ir nedidelio krūvio, didelių matmenų atomai, žemiausia neužpildyta orbitalė yra didelių matmenų).

Minkštieji nukleofilai: $\text{RS}^-, \text{RSR}^-, \text{RSH}, \text{I}^-, \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2, \text{R}\ddot{\text{C}}=\text{CR}$

(silpnai laiko elektronų porą, aukščiausia užpildyta orbitalė yra didelių matmenų, lengvai oksiduojami).

Tarpinę padėtį užima:

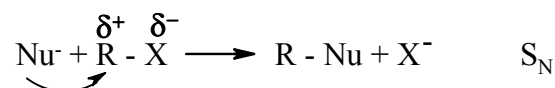
Elektrofili: $\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{R}_3\text{C}^+, \text{C}_6\text{H}_5^+$;

Nukleofilai: $\text{Br}^-, \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$.

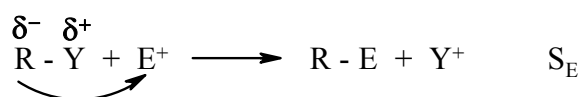
Pirsono principas: *stabilesnis cheminis ryšys susidaro sąveikaujant kietajam elektrophilui su kietuoju nukleofilu arba minkštajam elektrophilui su minkštuoju nukleofilu.*

Elementariame reakcijos akte paprastai dalyvauja dvi dalelės (molekulės, atomai, jonai ar radikalai). Viena jų vadinama atakuojamąja molekule, arba *substratu*, antroji – *reagentu*. Substratu dažniausiai būna stambesnė daugiaatomė organinė molekulė, turinti padidėjusio (δ^-) arba sumažėjusio (δ^+) elektroninio tankio anglies atomą (reakcijos centrą). Reagentu paprastai vadinama mažesnė ir chemiškai aktyvesnė dalelė, nors dažnai reagentas būna ir organinė molekulė.

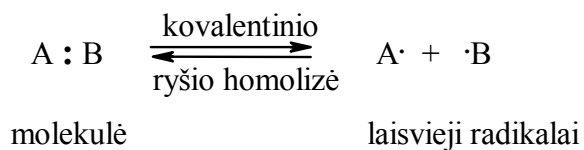
Nukleofilinės reakcijos:



Elektrofilinės reakcijos:



1.6.2. Homolizinės (radikalinės) reakcijos. Laisvieji radikalai

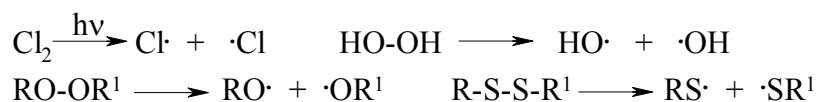


Grandininis mechanizmas:

- Grandinės pradžia.
- Grandinės augimas.
- Grandinės nutrūkimas.

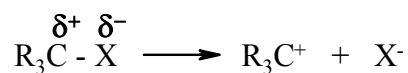
Laisvieji radikalai oksidacijos-redukcijos reakcijose gali atiduoti elektronus (reduktoriai) arba priimti (oksidatoriai), kompleksodarinėse reakcijose gali būti kompleksadariai arba ligandai.

Lengviausiai laisvieji radikalai susidaro skylant nepoliniam σ ryšiams kuriuos sudaro to paties elemento atomai:

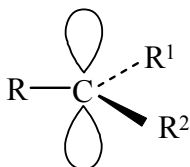


1.6.3. Tarpinės dalelės (karbenio katijonai, karbanijonai, laisvieji radikalai), jų struktūra ir santykinis stabilumas

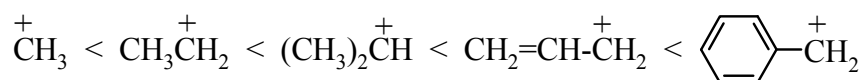
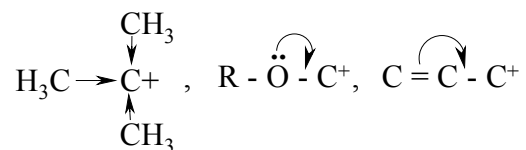
- *Karbenio katijonai:*



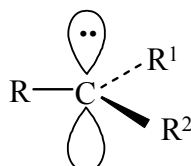
X - stiprios rūgšties liekana (dažniausiai HX, X=F, Cl, Br, I)



Karbenio katijonus stabilizuoja alkilo grupės (+I), p-elektronai ir π -ryšiai (+M):



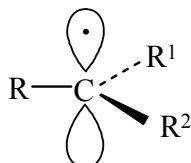
- *Karbanijonai:*



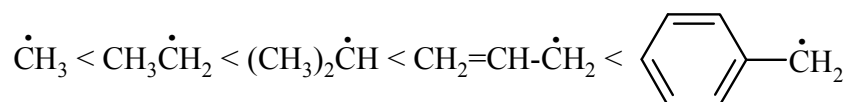
Karbanijonus stabilizuoja atomai arba atomų grupės, pasižyminčios –I, –M.



- *Laisvieji radikalai:*

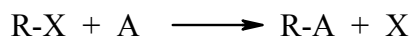


Laisvuosius radikalus stabilizuoja erdviniai trukdymai ir delokalizacija:

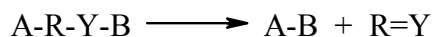


1.6.4. Organinių junginių reakcijų klasifikavimas pagal cheminių kitimų pobūdį (pakeitimo, atskilimo, jungimosi ir persigrupavimo reakcijos)

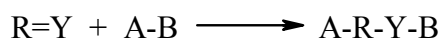
- *Pakeitimo (substitucijos) reakcijos (S):*



- *Atskilimo (eliminavimo) reakcijos (E):*



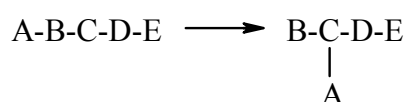
- *Jungimosi (adicijos) reakcijos (A):*



6 lentelė. *Organinių junginių reakcijų klasifikacija*

<i>Reakcijos</i>	<i>Elektrofilinės-nukleofilinės</i>		<i>Radikalinės</i>
	<i>(joninės, heterolizinės)</i>		<i>(homolizinės)</i>
Pakeitimo	S _E	S _N	S _R
Jungimosi	A _E	A _N	A _R
Eliminavimo	E _E	E _N	E _R

- *Persigrupavimo reakcijos*



Išmoky šį skyrių, turite:

- ☐ žinoti pagrindinių funkcinių grupių pavadinimus ir formules, pagrindines organinių junginių klases, pagrindinius sisteminės nomenklatūros principus;
- ☐ vadovadamiesi sisteminės nomenklatūros taisyklėmis mokėti sudaryti organinio junginio pavadinimą, kai žinoma jo struktūrinė formulė ir, atvirkščiai, parašyti junginio struktūrinę formulę, kai žinomas jo sisteminis pavadinimas;
- ☐ žinoti izomerijos rūšis, mokėti apibūdinti struktūrinius izomerus, tautomerus, konformerus, enantiomerus ir diastereomerus;
- ☐ mokėti apibūdinti pakaitų elektroninius efektus ir jų įtaką molekulių reakcijų centrams;
- ☐ išmanyti pagrindinius kovalentinio ryšio susidarymo ir skilimo būdus, mokėti apibūdinti nukleofilus, elektrofilus, laisvuosius radikalus, žinoti organinės chemijos reakcijų tipus.

1. ALIFATINIAI IR AROMATINIAI ANGLIAVANDENILIAI

2.1. Alkanų struktūra ir savybės

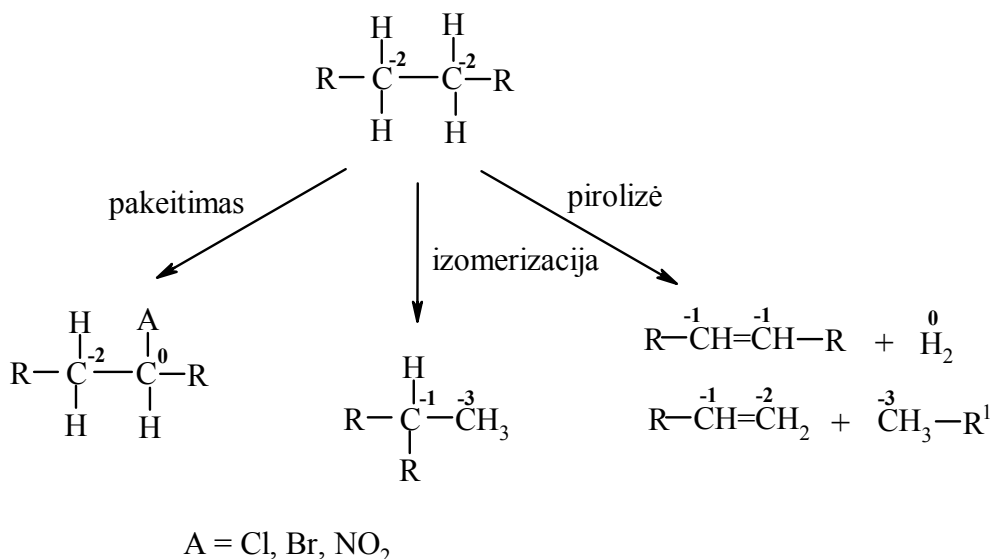
• *Fizikinės savybės*

Angliavandeniliai, kuriems būdinga linijinė C atomų grandinė ir σ ryšiai tarp atomų, vadinami sočiaisiais angliavandeniliais, pagal sisteminę nomenklatūrą – alkanais.

Alkanų molekulės nepolinės, kadangi jas sudaro nepoliniai C-C ir C-H ryšiai. Tarp alkanų molekulių sąveika nedidelė. C_1 - C_4 – dujos, C_5 - C_{17} – skysčiai, C_{18} - ... - kietos medžiagos. Alkanai yra lengvesni už H_2O ir nesimaišo su juo. Tarp alkanų ir H_2O molekulių vyrauja hidrofobinė tarpmolekulinė sąveika, kuri yra alkanų ir H_2O išsiskyrimo priežastis. Alkanų C atomų grandinės bioorganinėse molekulėse turi hidrofobinių savybių.

Nedidelių matmenų alkanų molekulės (iki C_8) gali įsiterpti į vandens asociatų ertmės ir dėl to šiek tiek tirpti vandenyje. Įsiterpusi alkano molekulė savaip struktūrina apie save asocijuotų vandens molekulių karkasą. Dėl tokio reiškinio mažos molekulinės masės alkanai pasižymi anestezuojančiu poveikiu.

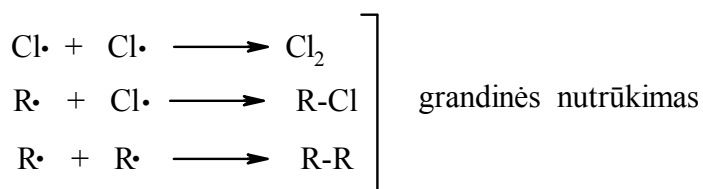
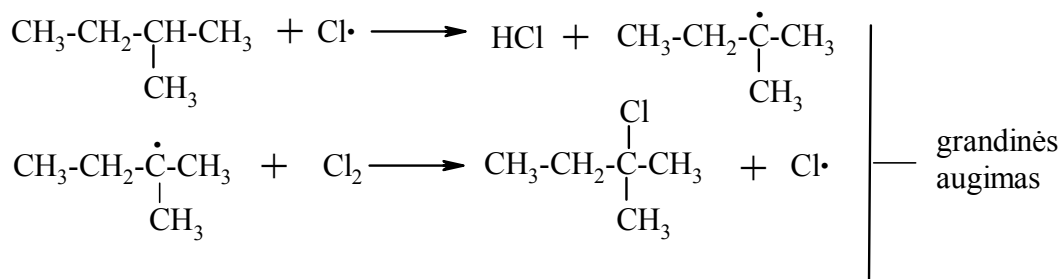
• *Cheminės savybės*



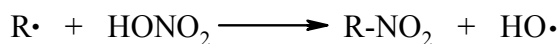
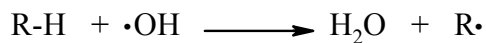
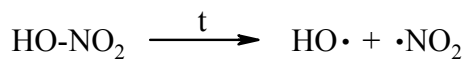
Schemoje pateiktos reakcijos yra oksidacijos – redukcijos reakcijos, kadangi kinta C atomų oksidacijos laipsnis

- *Radikālīnās pakeitimo reakcijas (S_R)*

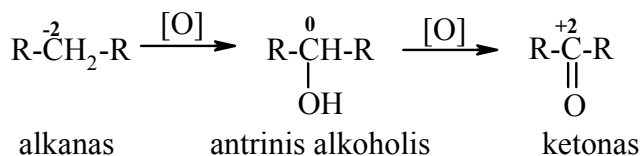
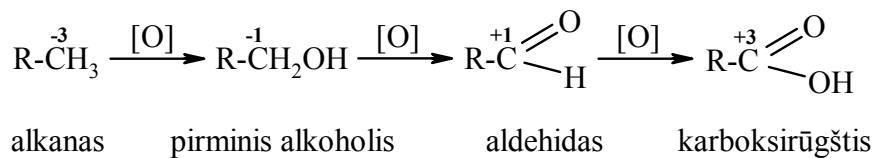
- *Alkanu halogēnināšana*



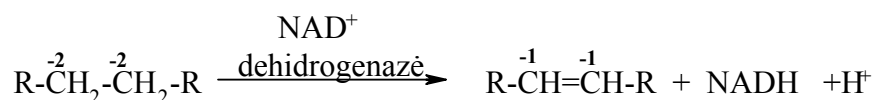
- *Alkanu nitrināšana*



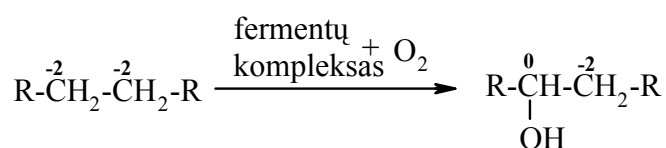
- *Chemīnās alkanu oksidācija*



- *Biologinis alkanų oksidavimas*
 - *Heterolizinis oksidavimas (mitochondrijose)*
 - alkanų dehidrogenazinis oksidavimas



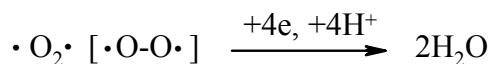
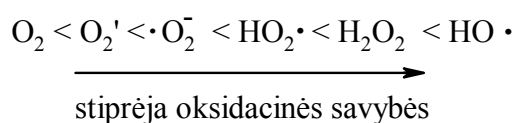
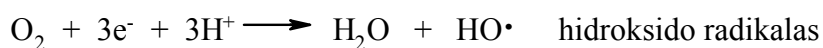
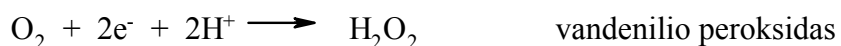
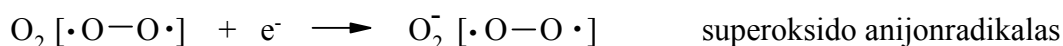
- *monooksigenazinis oksidavimas (hidroksilinimas)*



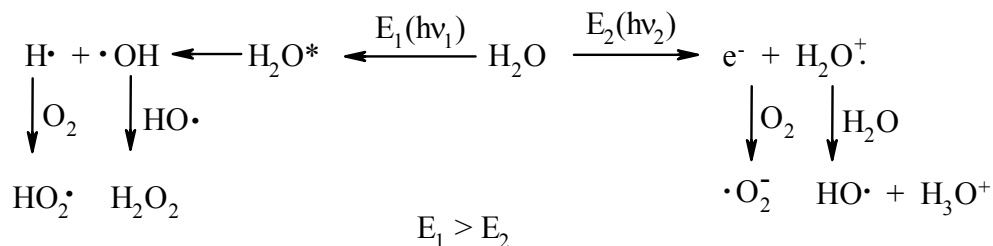
Ši reakcija yra organinio svetimkūnio, turinčio alkilų radikalų, pašalinimo iš organizmo pirmoji stadija (didina jo hidrofilškumą).

- *Homolizinis (radikalinis) oksidavimas*

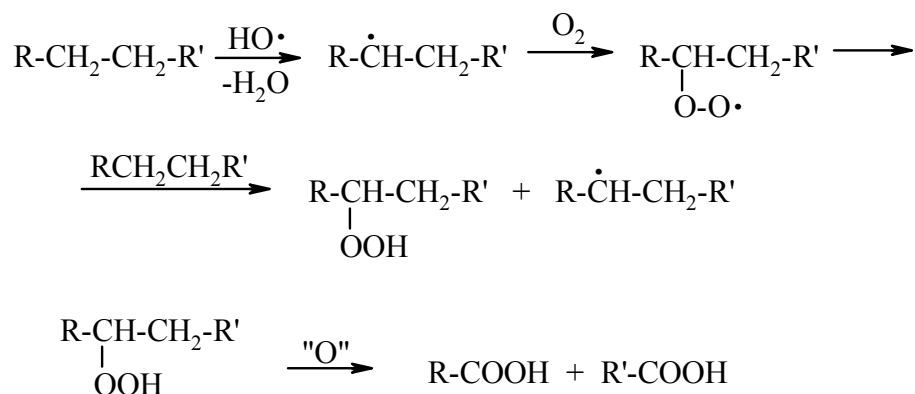
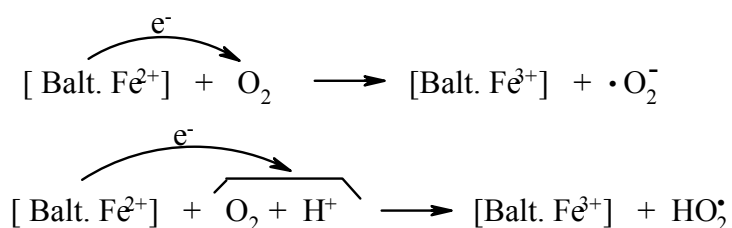
Pagrindinis radikalų šaltinis organizme yra molekulinis O_2 . Iš dalies redukuojant deguonį susidaro įvairios aktyviosios (toksinės) jo formos:



Esant radiaciniam poveikiui, aktyviosios deguonies formos organizme susidaro ir iš H_2O :



Be to, deguonies radikalai gali susidaryti iš metaloproteinų ir deguonies:



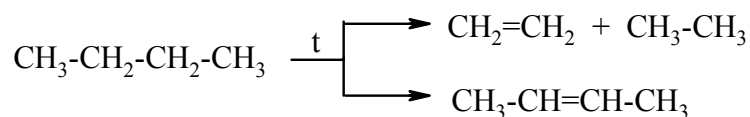
Normalaus intensyvumo laisvaradikalinis oksidavimas yra būtinas metabolizmui. Kai radikalų susidarymo greitis ir jų koncentracija ląstelėje viršija tam tikrą ribą, radikalinių oksidavimą lėtina organizmo daugiakomponentė antioksidacinė buferinė sistema, kuri radikalus paverčia mažai aktyviais junginiais (nutraukiama grandininė reakcija).

Šias funkcijas atlieka:

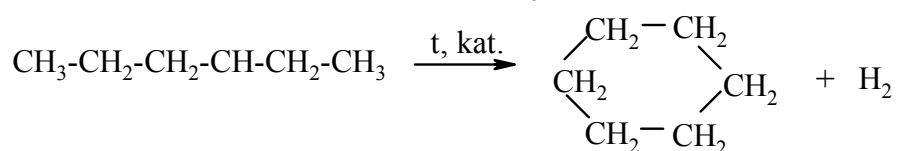
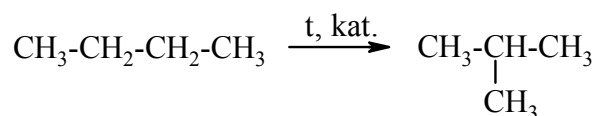
- antioksidatoriniai ir antiperoksidiniai fermentai: superoksido dismutazė, katalazė, gliutatio peroksidazė;
- antioksidatoriai – pasižymintys redukcinėmis savybėmis organiniai junginiai: įvairūs tioliai (glutathionas, cisteinas, dihidrolipo rūgštis), askorbo rūgštis (vitaminas C), β -karotinas, vitaminai E (tokoferolis), K, P.

Antioksidacinė sistemos buferinė talpa ribota. Peržengus kritinę ribą atsiranda “oksidacinis stresas”.

- *Alkanų pirolizė*

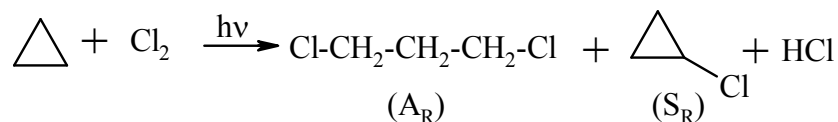


- *Alkanų izomerizacija*



2.2. Cikloalkanų cheminių savybių ypatumai

Cikloalkanams, kaip ir alkanams, būdinga S_R . Mažieji cikloalkanai (ciklopropanas ir ciklobutanas) dėl kampų įtampos dar dalyvauja ir A_R .



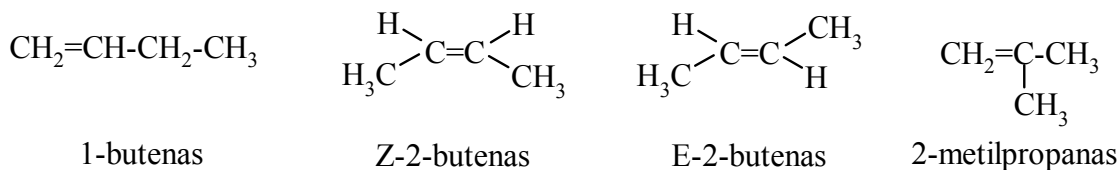
Alkanų ir cikloalkanų taikymas medicinoje:

- mažos molekulinės masės alkanai naudojami vietinei anestezijai;
- ciklopropanas naudojamas visiškai narkozei;
- tirpikliai naudojami gamtinėms medžiagoms (riebalams ir eteriniams aliejams) ekstrahuoti;
- vazelino pagrindu ruošiami vaistai išoriniam vartojimui (alkanai gerai tirpsta riebaluose ir lengvai difunduoja per odą).

2.3. Alkenų struktūra ir savybės

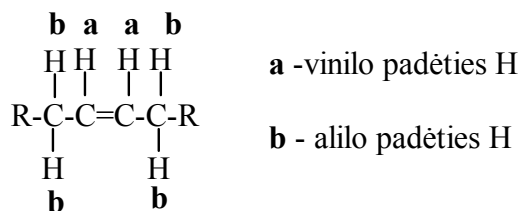
Alkenams būdingas dvigubasis ryšys tarp anglies atomų.

Alkenai turi daugiau struktūrinių izomerų, negu to paties anglies atomų skaičiaus alkanai, nes jų kiekį lemia ne tik anglies atomų grandinės šakotumas, bet ir dvigubąjo ryšio padėtis joje. Be to, alkenams būdinga ir stereoizomerija (π -diastereomerija).



Alkenų fizikinės savybės, kartu ir hidrofiliskumas, panašios į alkanų. Mažos molekulinės masės alkenai gyvame organizme sukelia narkotinį efektą.

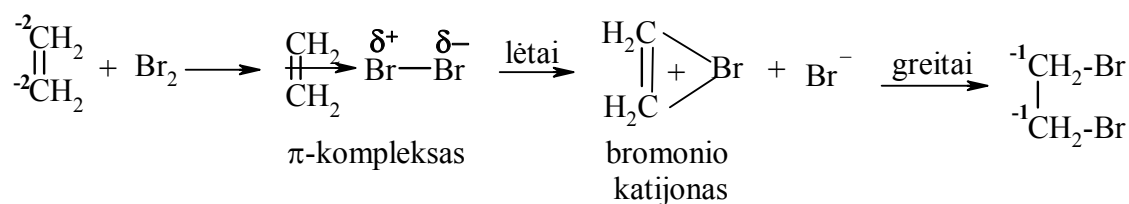
- **Jungimosi reakcijos**



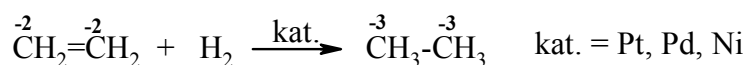
Alkenų cheminį aktyvumą lemia dvigubasis ryšys, kuris pasižymi elektronų donorinėmis savybėmis ir yra lengvai poliarizuojamas. Be to, jis daro įtaką alilo padėties C-H ryšių aktyvumui. Kadangi C=C ryšys yra nukleofilinis, jis dalyvauja elektrofilinio (A_E) ir radikalinio (A_R) prijungimo reakcijose. Alilo padėties C-H ryšys lengvai homoliziškai disocijuoja, todėl jis dalyvauja radikalinio pakeitimo (S_R) reakcijose.

- **Alkenų elektrofilinio jungimosi reakcijos (A_E)**

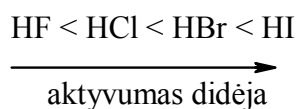
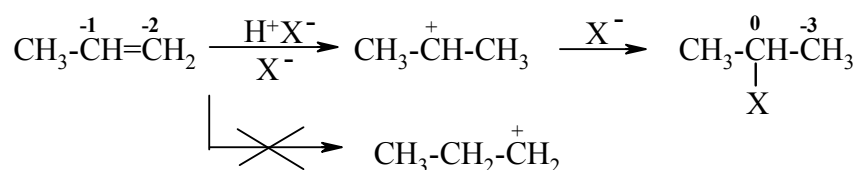
- *Halogeninimas*



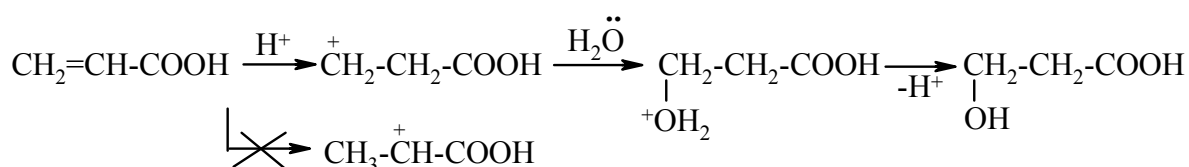
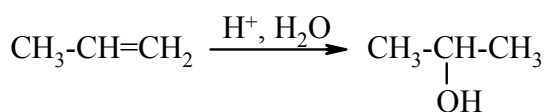
- *Hidrinimas*



- *Hidrohalogeninimas*



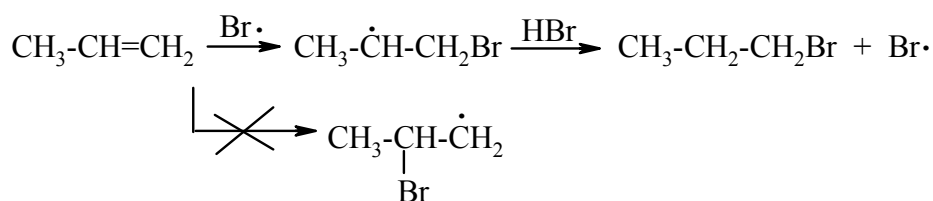
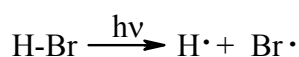
- *Hidratavimas*



Tokia reakcija yra viena iš organizme vykstančio riebalų rūgščių β-oksidavimo stadijų.

- *Alkenų radikalinio jungimosi reakcijos (A_R)*

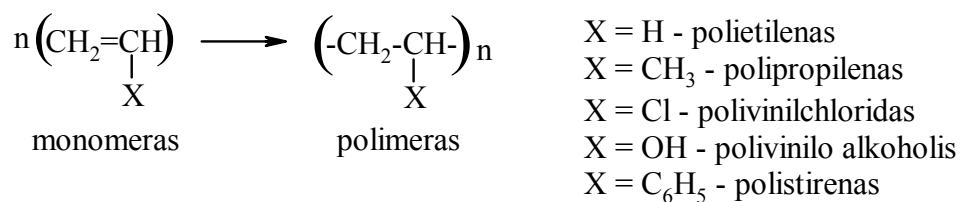
- *Hidrobrominimas*



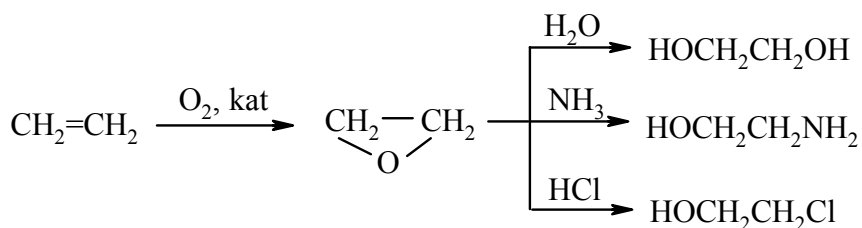
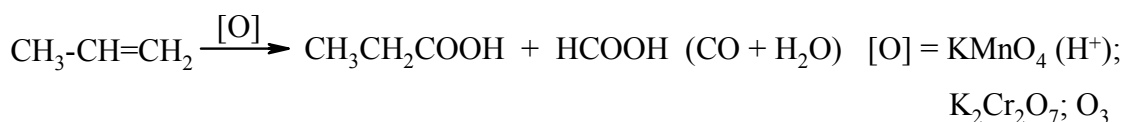
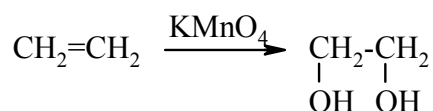
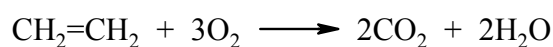
Šitas pavyzdys rodo, kad biocheminė jungimosi prie dvigubą ryšio reakcija gali vykti kita linkme, jei dėl radiacinio švitinimo arba radikalinio oksidavimo organizme atsirastų laisvųjų radikalų.

- **Alkenų polimerizacija**

Alkenų polimerizacija gali vykti pagal joninį (elektrofilinį-nukleofilinį) bei radikalinį mechanizmą.

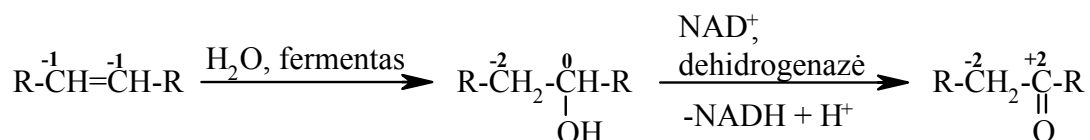
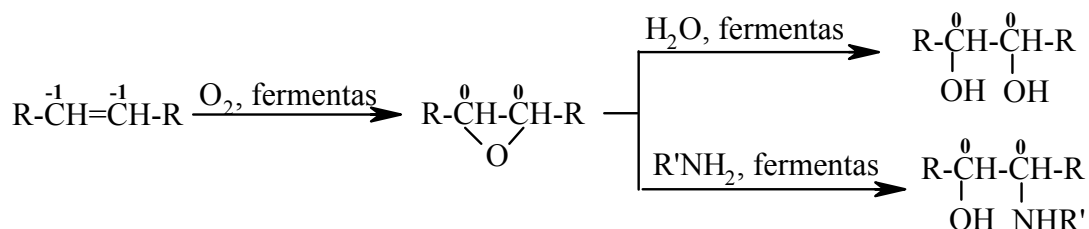


- **Alkenų oksidavimas deguoniniaiais oksidatoriais**

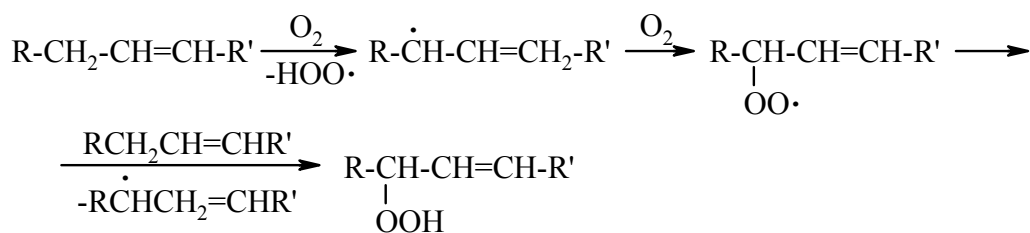


- **Biologinis oksidavimas**

- *Fermentinis oksidavimas*



- *Radikalinis oksidavimas*

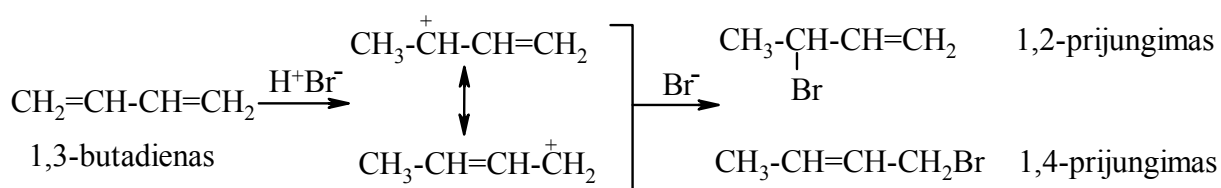


Jei oksiduojama atmosferos oro deguonimi tai yra autooksidacija. Dėl autooksidacijos genda maisto produktai, taip pat ore džiūsta aliejiniai dažai.

2.4. Konjuguotų dienų struktūra ir savybės

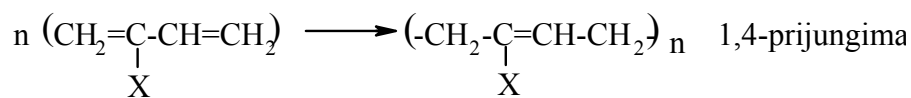
- *Jungimosi reakcijos*

Dėl π, π -konjugacijos 1,3-alkadienai reaguoja su elektrofilais dviem kryptimis sudarydami 1,2- ir 1,4-prijungimo darinius.



- *Polimerizacija*

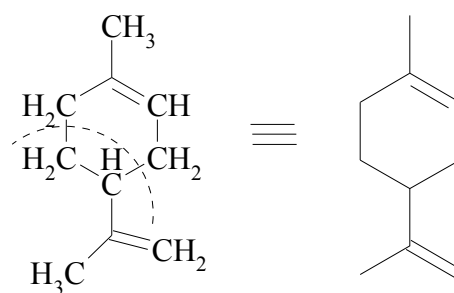
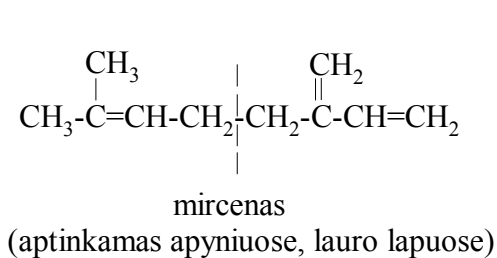
Polimerizacija gali vykti pagal joninį arba radikalinį mechanizmą.



Kaučiukai: X = H - butadieno (divinilo),
 X = CH₃ - izopreninis,
 X = Cl - chlorpreninis.

- *Terpenai*

(C₅H₈)_{2n} – terpenai, izopreno (C₅H₈) di-, tetra- arba heksamerizacijos produktai. Terpenai būna neciklinės ir ciklinės (di-, tri- ir policiklinės) struktūros.



limonenas
(aptinkamas citrusiniuose augaluose, mētoje)

Terpenai aptinkami augaluose, spygliuočių dervoje, kaučiukinių augalų sultyse.

Terpentinas – terpenų mišinys.

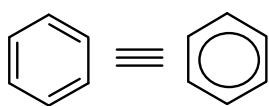
Terpenoidai – terpenų dariniai, turintys –OH, –CHO, =C=O funkcinės grupės.

Terpenų grupuotės (izoprenoidinės grandinės) įeina į sudėtingų biologiškai aktyvių junginių (vitamino A, abieto rūgšties, skvaleno, karotinoidų) sudėtį.

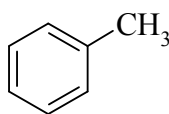
2.5. Aromatiniai angliavandeniliai (arenai)

Turtingi anglimi cikliniai angliavandeniliai, turintys būdingą cikloheksatrieno ryšių sistemą ir pasižymintys ypatingomis fizikinėmis bei cheminėmis savybėmis, vadinami arenais (aromatiniais angliavandeniliais).

Arenai:

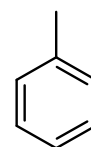


benzenas

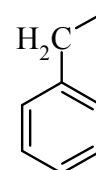


toluenas

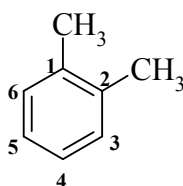
Radikalai:



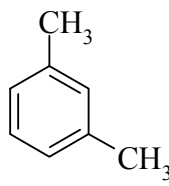
fenilas



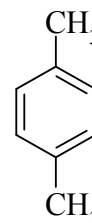
benzilas



1,2-dimetilbenzenas
(o-ksilenas)



1,3-dimetilbenzenas
(m-ksilenas)



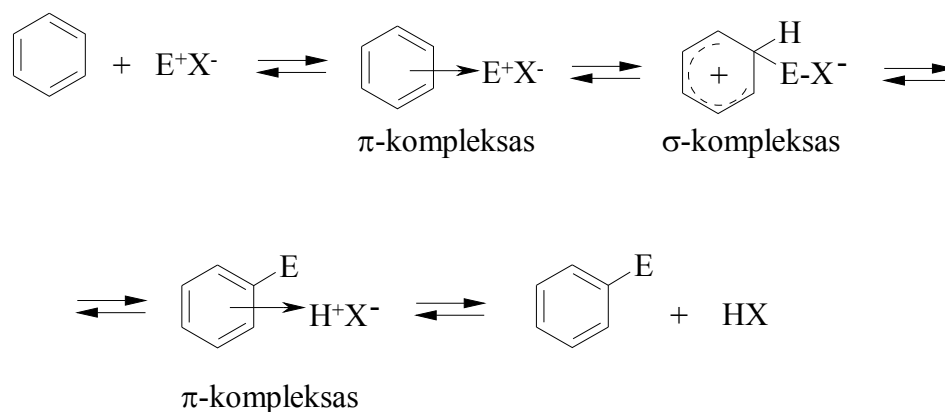
1,4-dimetilbenzenas
(p-ksilenas)

Benzono žiedas - π elektronų donoras, todėl reaguoja su elektrofilais. Benzeno π elektronų sistema sunkiai poliarizuojasi bei blogai poliarizuoja reagentą, todėl reagentas dažnai aktyvinamas katalizatoriais.

Dėl aromatinės sistemos stabilumo arenai dalyvauja elektrofilinio pakeitimo (S_E), o ne elektrofilinėse jungimosi (A_E) reakcijose. Tokia reakcijos eiga leidžia išlaikyti aromatinę sistemą.

- **Elektrofilinės pakeitimo reakcijos (S_E)**

Bendrasis mechanizmas:



- **Pakaitų įtaka**

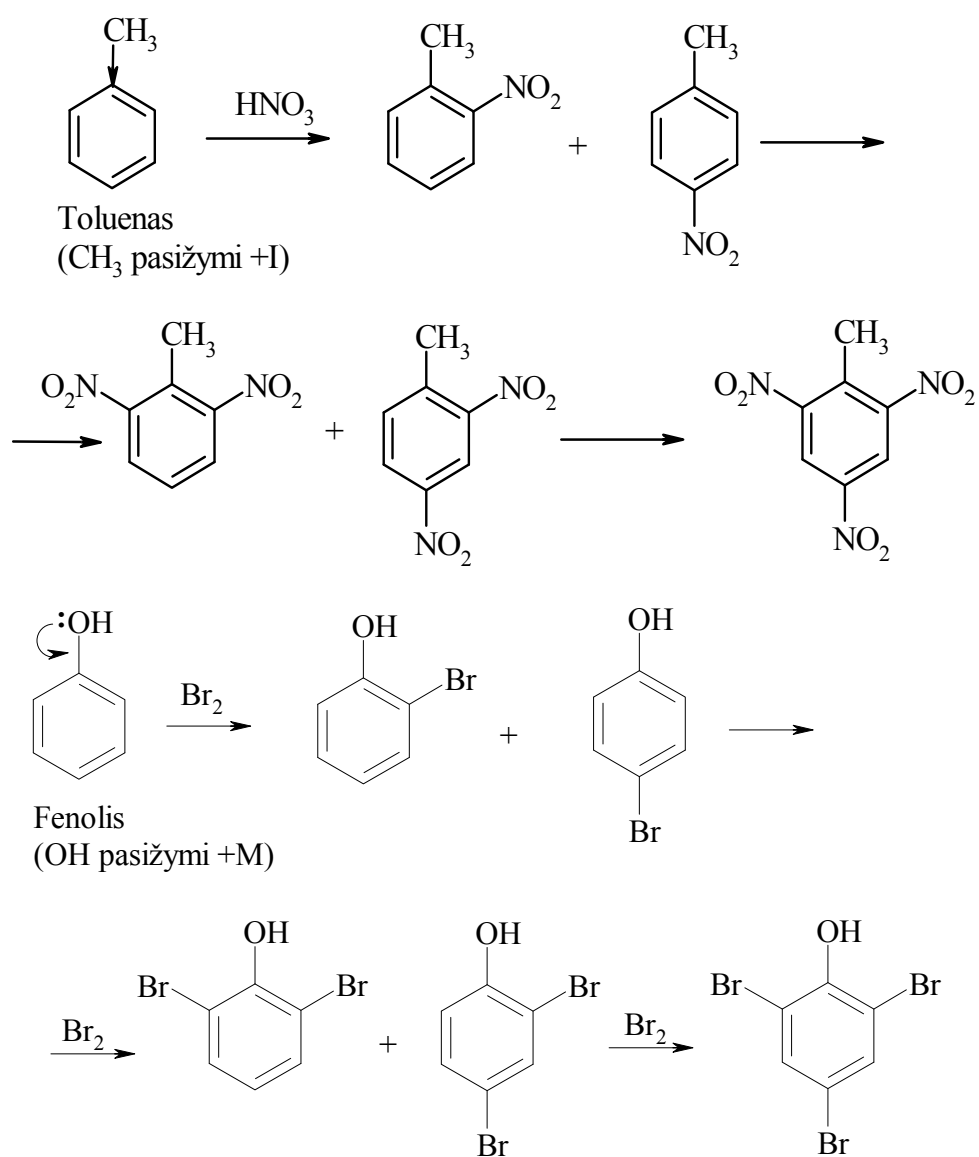
Pakaitų elektroniniai efektai veikia elektronų tankio pasiskirstymą nereaguojančioje substrato molekulėje (statinis veiksnys), taip pat elektronų tankio pasiskirstymą junginyje reakcijos metu, t.y. susidarančių tarpinių kompleksų stabilumą (dinaminis veiksnys). Reakcijai daug didesnę reikšmę turi dinaminis veiksnys.

Aromatinio žiedo elektronų donoriniai pakaitai reakciją greitina, o elektronų akceptoriniai – lėtina.

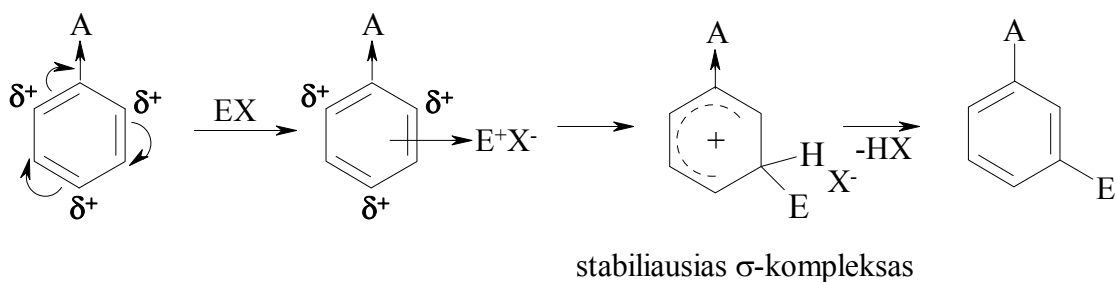
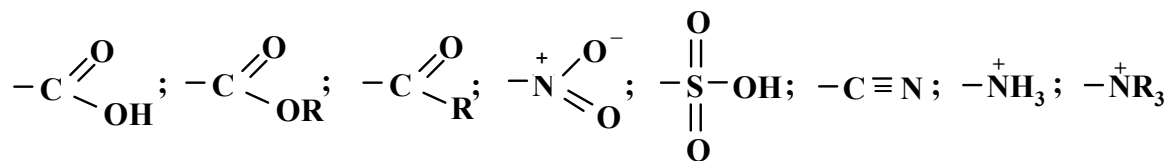
Benzono žiede elektronų donoriniai pakaitai nukreipia naują pakaitą į orto- ir parapadėtis (pirmos eilės pakaitai), o elektronų akceptoriniai – į metapadėtį (antros eilės pakaitai).

Pirmos eilės pakaitai (elektronų donoriai, o- ir p-orientantai):

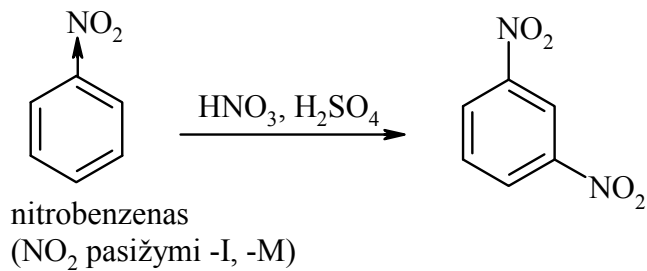
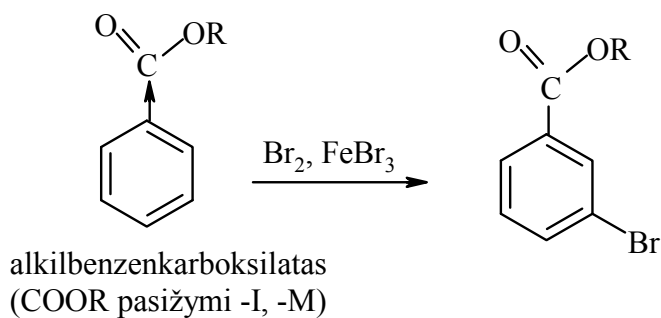
-CH₃; -CH₂R; -CH=CH₂; -C₆H₅; -OH; -OR; -NH₂; NHR; NR₂; -F, -Cl, -Br, -I



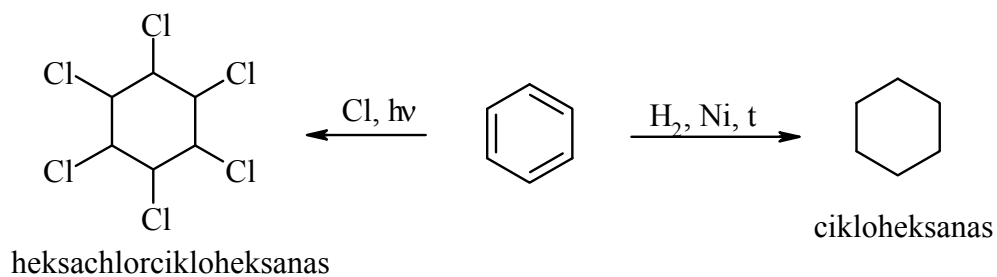
Antros eilės pakaitai (elektronų akceptoriai, m-orientantai):

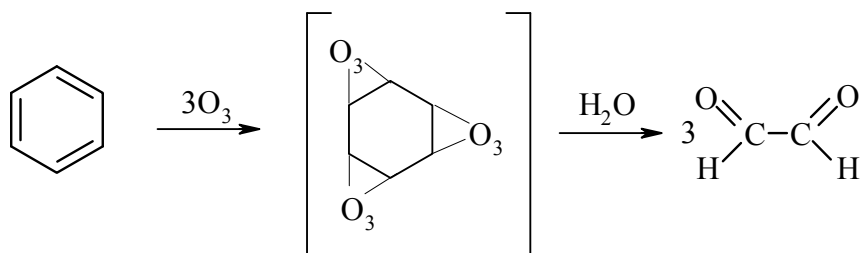


Pavyzdžiai:

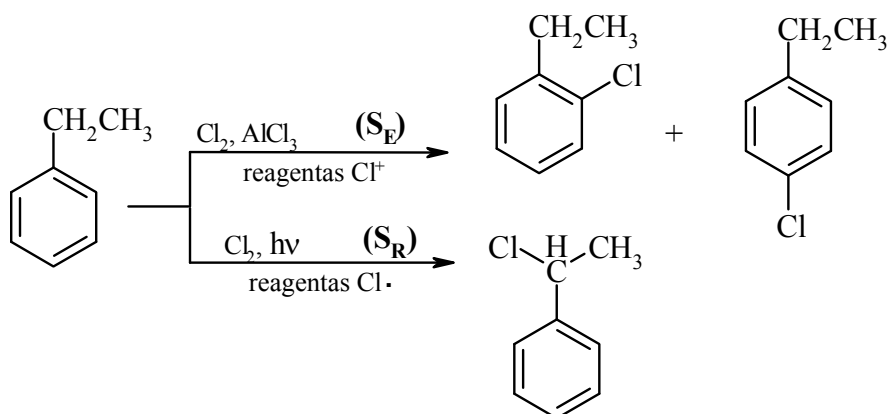


• **Radikalinės jungimosi reakcijos (A_R)**





Benzeno homologams būdingos S_E ir S_R reakcijos.

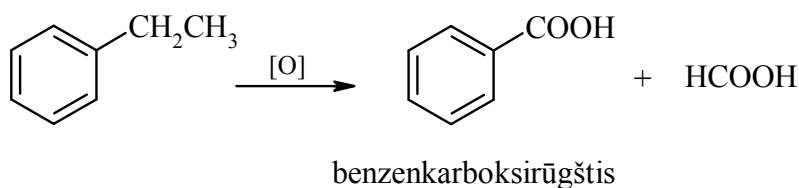


Organizme biocheminių reakcijų mechanizmas gali kisti dėl ultravioletinio spinduliavimo, radiacijos arba perteklinio radikalinio oksidavimo.

- ***Oksidavimas deguonimi, biologinis oksidavimas***

Benzenas, kitaip negu artimiausi homologai (toluenas, ksilenas), be galo atsparus ne tik cheminiam, bet ir biologiniam oksidavimui. Dėl tos priežasties jis kaupiasi organizme, yra kumuliacinis labai toksiškas nuodas, ypač moterims.

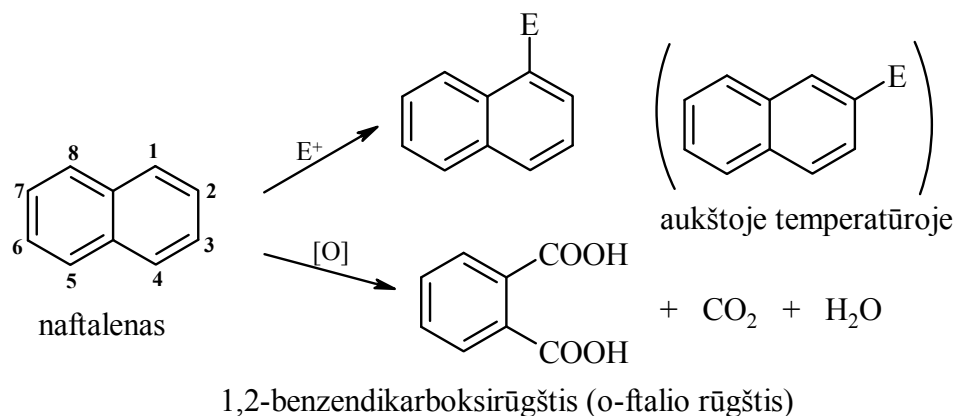
Cheminio ir biologinio oksidavimo reakcijose dalyvauja anglies atomai, susijungę su benzeno žiedu.



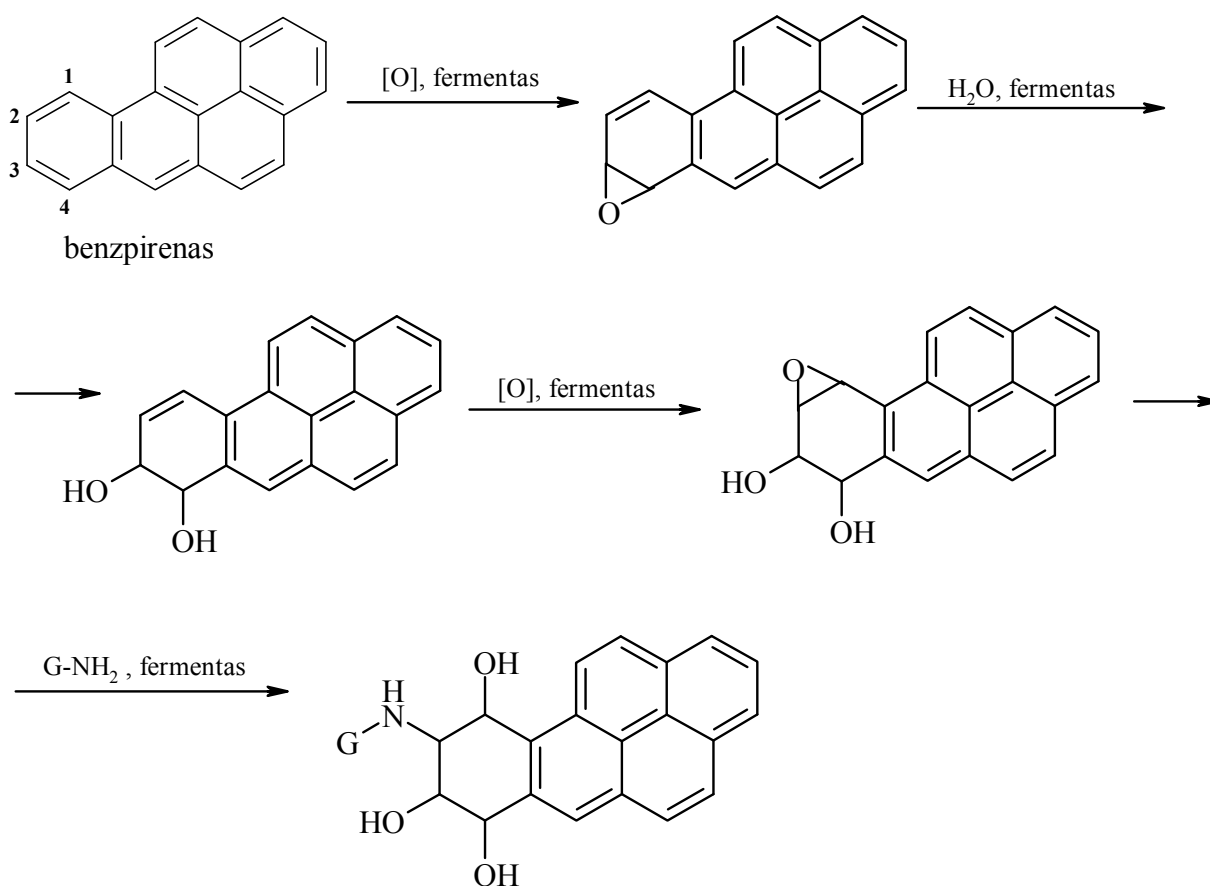
$[O] = O_2, KMnO_4, K_2Cr_2O_7$, biologiniai oksidatoriai.

Ši benzeno homologų savybė apsprendžia mažą jų toksiškumą.

- **Kondensuotų arenų (naftaleno, benzpireno) cheminių savybių ypatumai**



Gebėjimu lengvai oksiduotis aiškinamas benzpireno kancerogeniškumas.



Benzpireno oksidacijos produktai, reaguodami su DNR esančio guanino aminogrupe (G-NH₂), padaro DNR molekulėje negrįžtamus pokyčius, skatinančius vėžinių ląstelių susidarymą.

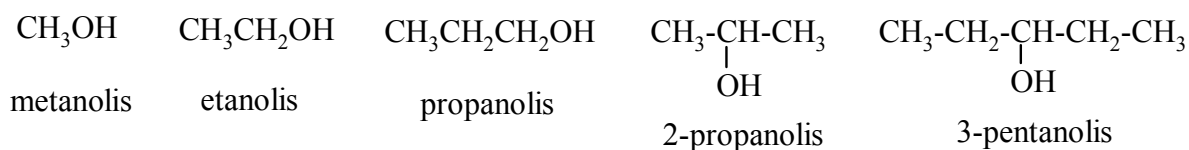
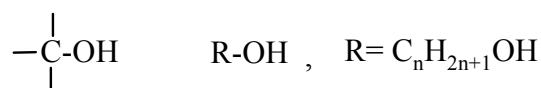
Išmokę šį skyrių, turite išmanyti:

- ☐ alkanų, alkenų ir arenų struktūrą, izomeriją, nomenklatūrą, ir jiems būdingus cheminius ryšius;
- ☐ alkanų ir alkenų fizikines bei chemines savybes, jų biologinio oksidavimo ypatumus;
- ☐ konjuguotųjų alkadienų struktūrą ir cheminių savybių ypatumus, mokėti apibūdinti terpenus;
- ☐ arenų chemines savybes, pakaitų orientuojamąjį poveikį ir arenų biologinio oksidavimo ypatumus.

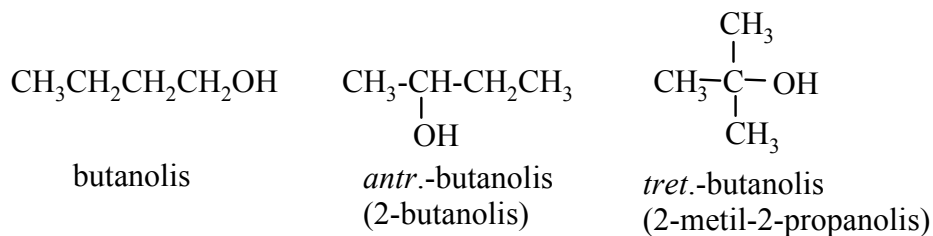
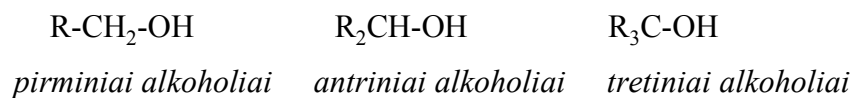
3. ALKOHOLIAI, FENOLIAI, ETERIAI, TIOLIAI IR SULFIDAI

3.1. Alkoholių ir fenolių klasifikavimas, nomenklatūra, izomerija

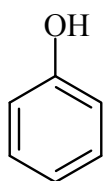
Junginiai, turintys vieną ar kelias hidroksigrupes, prijungtas prie sp^3 hibridizuotų anglies atomų, vadinami alkoholiais.



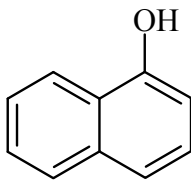
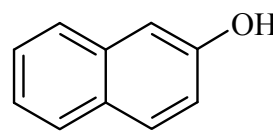
Alkoholiai skirstomi į pirminius, antrinius ir tretinius pagal tai, prie kokio anglies atomo (pirminio, antrinio ar tretinio) prijungta hidroksigrupė.



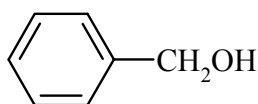
Arenų dariniai, kuriuose hidroksigrupės yra prijungtos prie aromatinio žiedo anglies atomų, vadinami *fenoliais*.



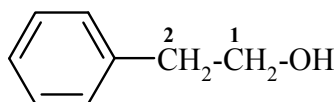
fenolis

1-naftolis
(α -naftolis)2-naftolis
(β -naftolis)

Aromatiniai alkoholiai (hidroksigrupė yra aromatinio žiedo šoninėje grandinėje):



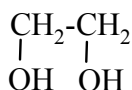
fenilmetanolis
(benzilo alkoholis)



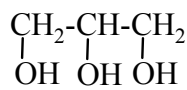
2-feniletanolis
(pagrindinė rožių aliejaus sudedamoji dalis)

Pagal hidroksigrupių skaičių alkoholiai ir fenoliai skirstomi į mono-, di-, tri- ir polihidroksilinius.

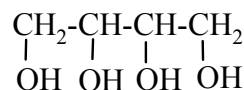
Dihidroksiliniai alkoholiai vadinami *dioliais* (glikoliais), *trihidroksiliniai* – *trioliais* (gliceroliais), *tetrahidroksiliniai* – *tetraoliais* (eritroliais), *pentahidroksiliniai* – *pentaoliais* (pentitoliais) ir *heksahidroksiliniai* – *heksaoliais* (heksitoliais).



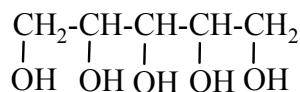
1,2-etandiolis



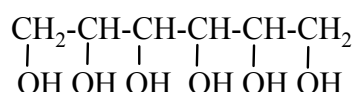
1,2,3-propantriolis



1,2,3,4-butanetetraolis



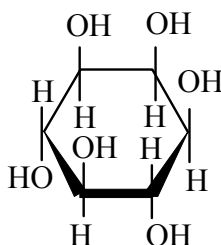
1,2,3,4,5-pentanpentaolis
(ksilitolis)



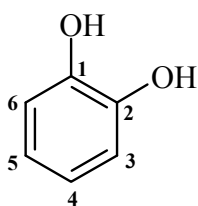
1,2,3,4,5,6-heksanheksaolis
(sorbitolis)

Diabetikai vartoja ksilitolį ir sorbitolį vietoje cukraus (didėjantis hidroksigrupių skaičius – saldaus skonio priežastis).

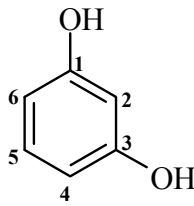
Ciklinės struktūros šešiahidroksiliai alkoholiai $C_6H_6(OH)_6$ vadinami *inozitoliais* (8 erdviniai izomerai). Reikšmingiausias iš jų yra mezoinozitolis (biochemijoje mioinozitolis, vitaminas B₈), įeinantis į kai kurių fosfolipidų sudėtį:



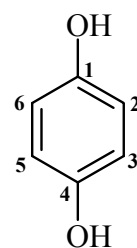
Dihidroksiliniai fenoliai – pirokatecholis, rezorcinolis ir hidrochinonas - įeina į gamtinių junginių sudėtį.



pirokatecholis
(1,2-benzendiolis)



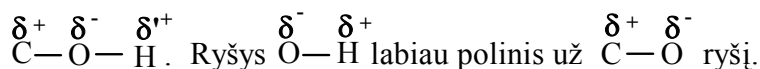
rezorcinolis
(1,3-benzendiolis)



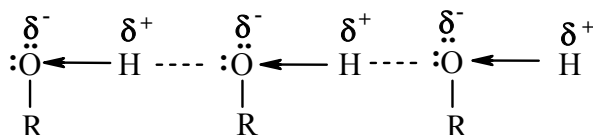
hidrochinonas
(1,4-benzendiolis)

3.2. Alkoholių ir fenolių fizikinės savybės

Alkoholiai ir fenoliai – poliniai junginiai. Jų sudėtyje yra du poliniai ryšiai



Alkoholiams ir fenoliams būdingi vandeniliniai ryšiai, kuriais susiformuoja pakankamai stabilūs tarpmolekuliniai asociatai.



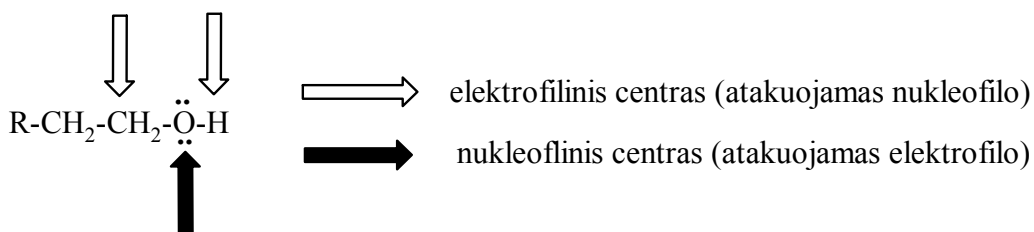
Dėl tarpmolekulinių vandenilinių ryšių alkoholiai ir fenoliai pasižymi palyginti aukštomis virimo temperatūromis.

Mažesnės molekulinės masės alkoholiai ($\text{C}_1\text{-C}_3$) neribotai tirpsta H_2O . Ilgėjant anglies atomų grandinei, didėja alkoholio molekulės hidrofobiškumas.

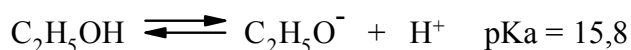
Dėl gebėjimo sudaryti vandenilinius ryšius alkoholiai ir fenoliai pasižymi antiseptinėmis savybėmis (taikomi biologijoje, medicinoje ir veterinarijoje). Jie suardo baltymų hidratinį sluoksnį. Dėl to įvyksta baltymų denatūravimas – natūralios erdvinės struktūros pakinta ir biologinės funkcijos išnyksta. Praskiesti alkoholiai sukelia grįžtamąjį baltymų denatūravimą, o fenoliai – negrįžtamąjį.

Fenolio 1 proc. tirpalas (karbolio rūgštis) taikomas dezinfekcijai. Pastaraisiais metais medicinoje plačiau taikomi antiseptikai: 2,4,6-trichlorfenolis ir lizolis (o-, m-, p-krezolių mišinys).

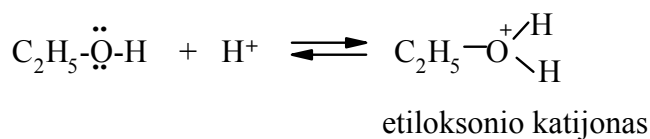
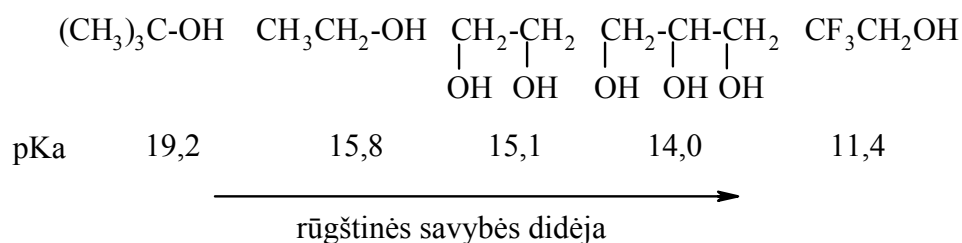
3.3. Alkoholių cheminės savybės



- Rūgštinės-bazinės savybės**



[c (KOH) > 20 %] - šarmų koncentracija, kuriai esant jonizuoja alkoholiai

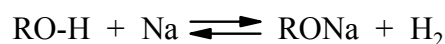


[c (H₂SO₄) > 25 %] - rūgšties koncentracija, kuriai esant susidaro oksonio katijono

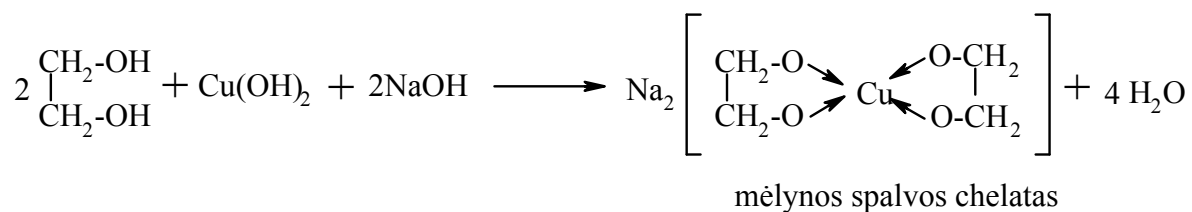
- O-H ryšio reakcijos**

- Rūgštinės savybės**

Alkoholiai reaguoja su šarminiais metalais.

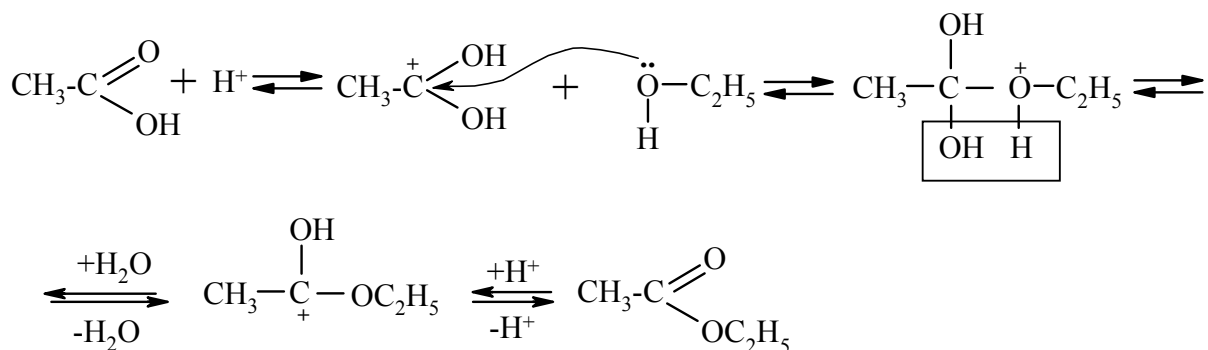


Dioliai yra stipresnės rūgštys, todėl šarminėje terpėje reaguoja su d-metalais, sudarydami patvarius ciklinius kompleksinius junginius – chelatus:



Reakcija taikoma polihidroksiliniams alkoholiams atpažinti.

- *Esterinimo reakcijos*
 - *Alkoholių sąveika su organinėmis rūgštimis*



Esterinimo reakcija yra grįžtamoji. Grįžtamoji reakcija vadinama esterių hidrolize (H^+ katalizė) arba muilinimu (HO^- katalizė).

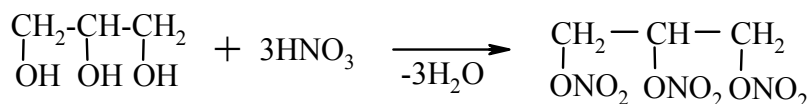
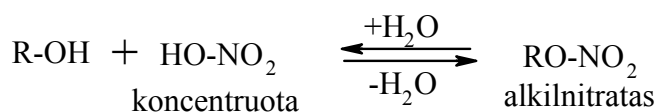
Organizme (vandens kiekis daugiau kaip 50 proc.) esterinimo reakcija vyksta substrato-fermento komplekse. Dėl fermento baltymo konformacijų reakcijos centras apsupamas nepolinių fragmentų ir dėl hidrofobinės sąveikos iš reakcijos vietos šalinamas H_2O . Tokiu būdu susidaro palankios sąlygos esterinimui.

Acilinimas - vandenilis keičiamas acilgrupe ($\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{array}$).

Acetilinimas - vandenilis keičiamas acetilgrupe ($\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{array}$).

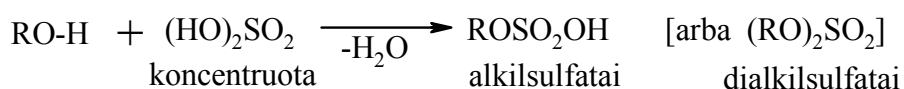
Šie terminai vartojami biocheminiams procesams aprašyti.

- *Alkoholių sąveika su neorganinėmis rūgštimis*

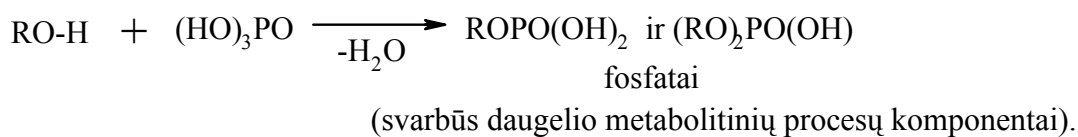


glicerolio trinitratas (sprogioji medžiaga)

medicinoje - nitroglicerinas (vaistas kraujagyslėms plėsti)

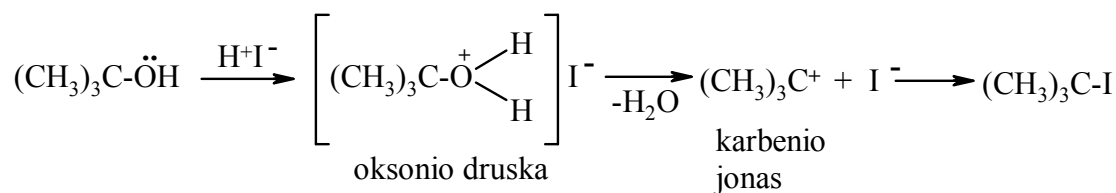


ROSO_2ONa - sintetiniai plovikliai ($\text{R} = \text{C}_{10}\text{--C}_{18}$)



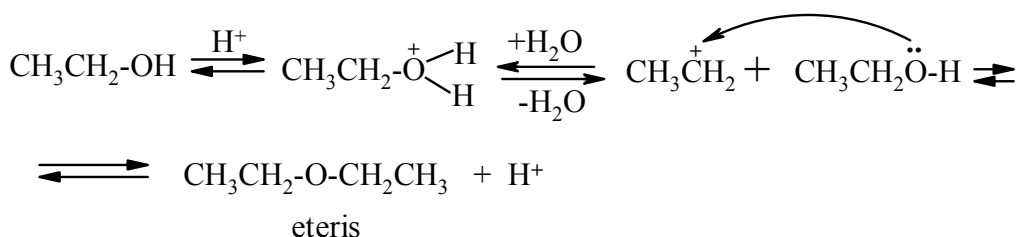
- ***C-OH ryšio reakcijos***

- ***Hidroksigrupės nukleofilinis pakeitimas***



Lengviausiai reaguoja tretiniai alkoholiai, kadangi jie pasižymi didžiausiu bazingumu ir iš jų susidaro stabiliausi karbenio jonai.

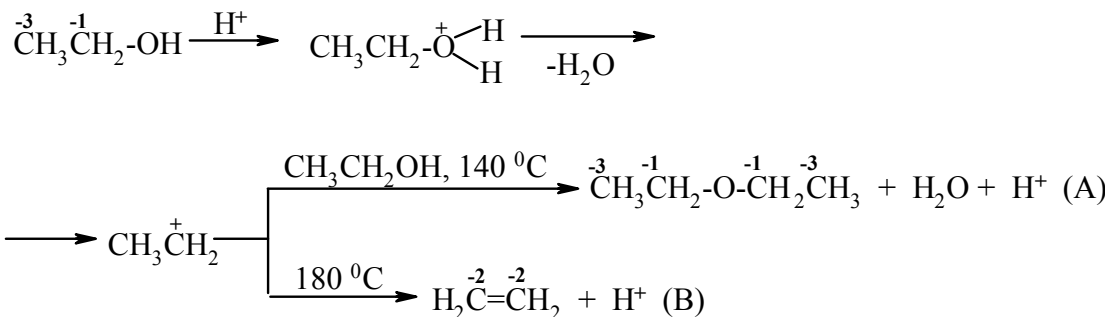
- ***Pirminių alkoholių tarpmolekulinis dehidratavimas ($T < 140^\circ\text{C}$)***



$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ - amfolitas (molekulėje pasireiškia bazinės ir rūgštinės savybės).

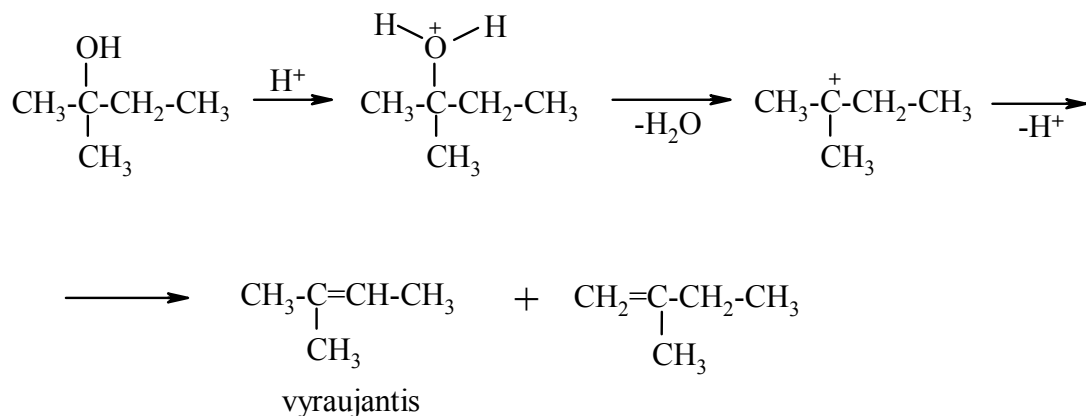
- ***Oksidacijos-redukcijos reakcijos***

- ***Vidinis molekulinis dehidratavimas (B)***



A – tarpmolekulinis dehidratavimas.

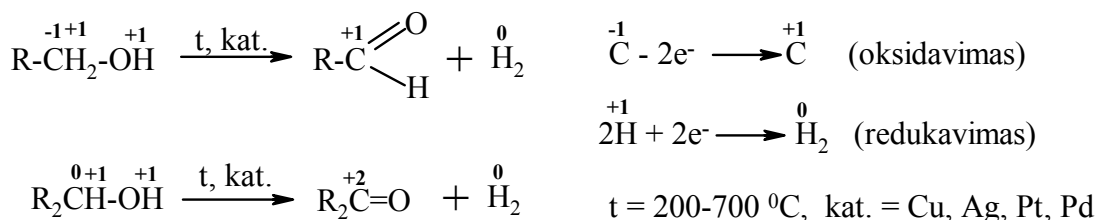
Lengviausiai dehidratuojasi tretiniai alkoholiai.



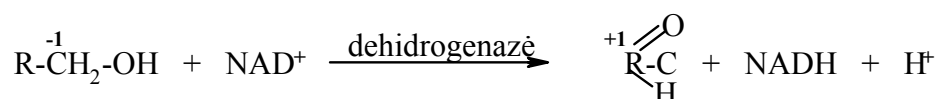
In vivo alkoholių dehidratavimas vyksta substrato-fermento komplekse, kuriame H₂O eliminavimą skatina fermento baltymo nepolinių fragmentų hidrofobinė sąveika reakcijos centro srityje. Vykstant hidratavimo reakcijai fermentas keičia konformaciją taip, kad reakcijos centre padaugėtų polinių fragmentų, pritraukiančių H₂O ir skatinančių hidratavimą.

Dehidratavimo ir hidratavimo procesai gyvame organizme vyksta nuolat angliavandenių ir riebalų rūgščių sintezės ir skilimo metu ir vaidina svarbų vaidmenį gyvybinėse organizmo funkcijose.

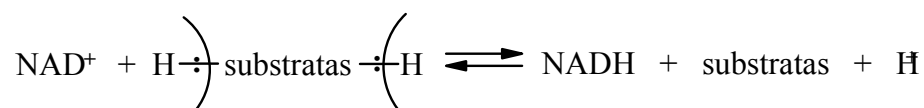
- *Dehidrinimas*



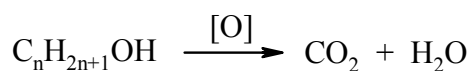
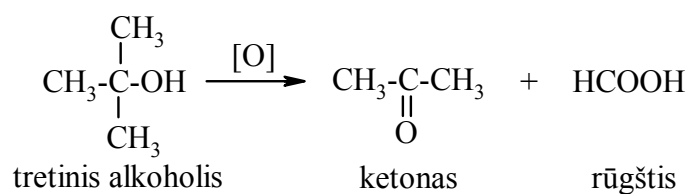
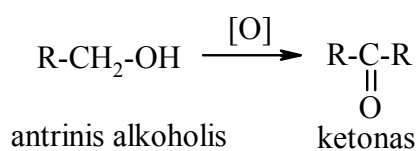
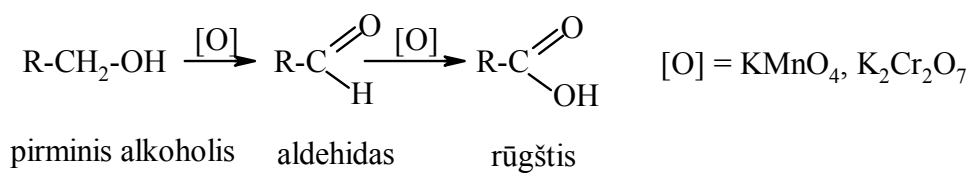
In vivo alkoholiai dehidrinami fermentų dehidrogenazių su atitinkamais kofermentais (čia laisvas H₂ neišsiskiria).



Bendra įvairių biosubstratų dehidrinimo schema:



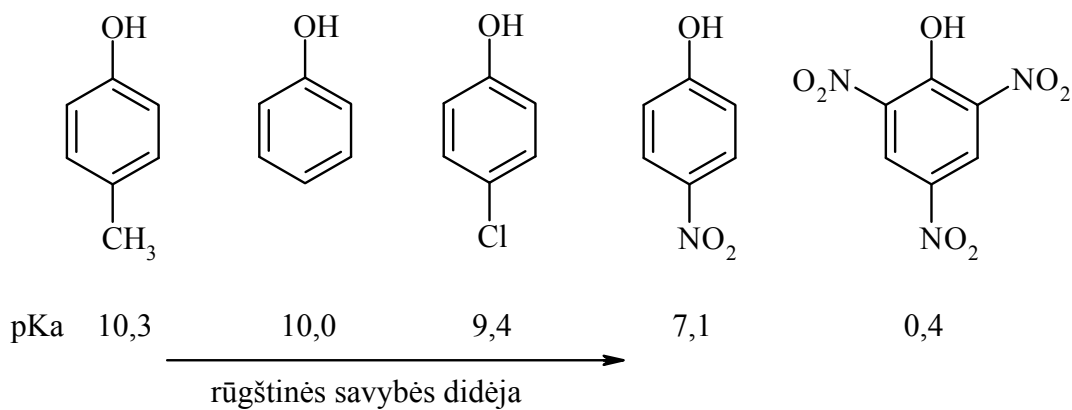
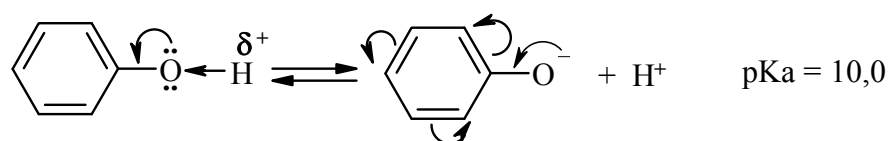
- *Oksidavimas*

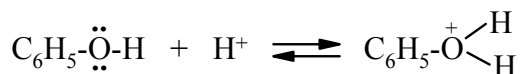


3.4. Fenolių cheminės savybės

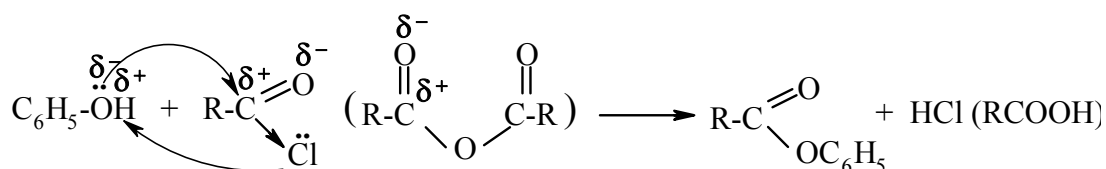
- *Rūgštinės – bazinės savybės*

Fenoliai yra stipresnės rūgštys ir silpnesnės bazės negu alkoholiai.

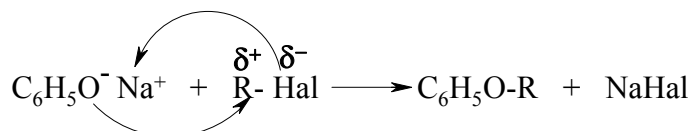




- ***O-acilinimas***

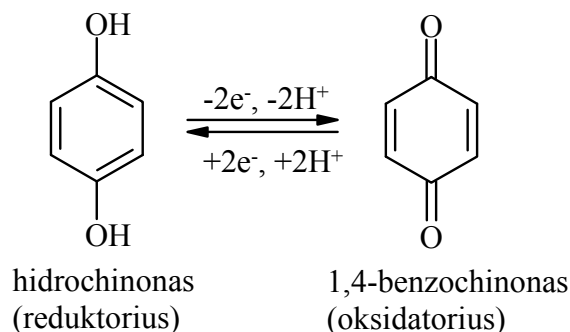


- ***O-alkilinimas***



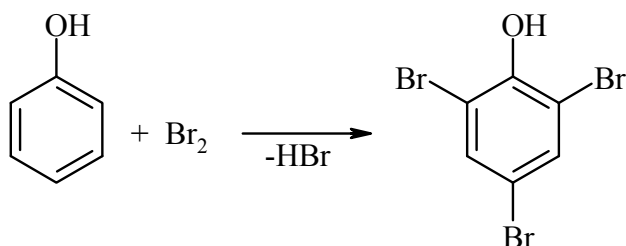
- ***Oksidacijos-redukcijos reakcijos***

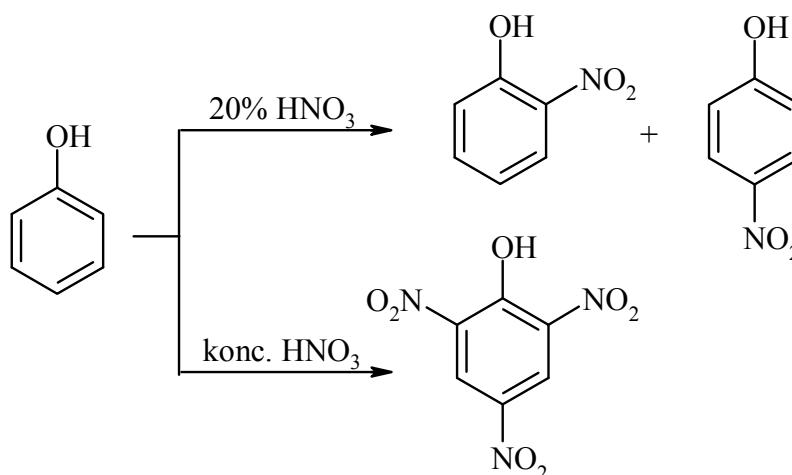
Fenoliai ir jų anijonai lengvai oksiduojasi. Ypač lengvai oksiduojasi daugiahidroksiliniai fenoliai.



Šis tarpusavio virsmas svarbus biologinėms sistemoms. Tokių struktūrinių fragmentų yra fermentų oksireduktazių sudėtyje.

- ***Elektrofilinės pakeitimo reakcijos (S_E)***



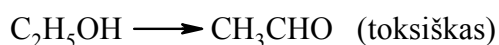


• *Vertingiausi alkoholiai*

Alkoholiai – fiziologiškai aktyvios medžiagos, pasižyminčios narkotiniu poveikiu (didžiausiu C₆ – C₈, antriniai).

CH₃OH – nuodas, organizme oksiduojasi iki formaldehido (10 ml – apakimas).

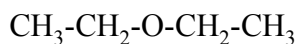
C₂H₅OH – nedideli kiekiai sužadina CNS, didesni slopina (silpnina smegenų ir raumenų sistemų funkcijas, mažina jautrumą ir reakciją). Ilgesnį laiką ir nesaikingai vartojant susergama alkoholizmu. Svarbi šio alkoholio kitimo organizme stadija:



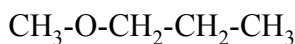
HO-CH₂-CH₂-OH – pagrindinė antifrizo sudedamoji dalis, nuodingas, kadangi virsta oksalo rūgštimi, o pastaroji – skruzdžių rūgštimi.

HO-CH₂-CH(OH)-CH₂OH – netoksiškas, įeina į daugelio riebalų sudėtį. Iš jo sintetinamas glicerolio trinitratas, kosmetikos preparatai odai minkštinti.

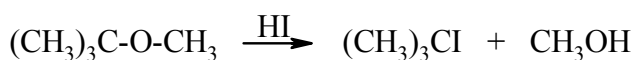
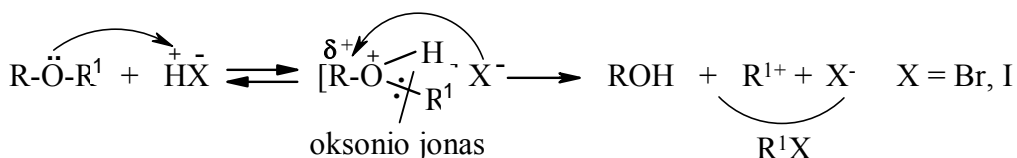
3.5. Eterių cheminės savybės



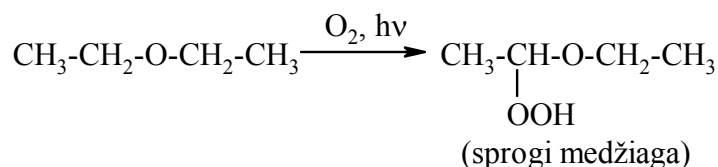
dietileteris
(etoksietanas)



metilpropileteris
(metoksipropanas)



Eteriai, ypač šviesoje, oksiduojasi oro deguonimi sudarydami hidroperoksidus:

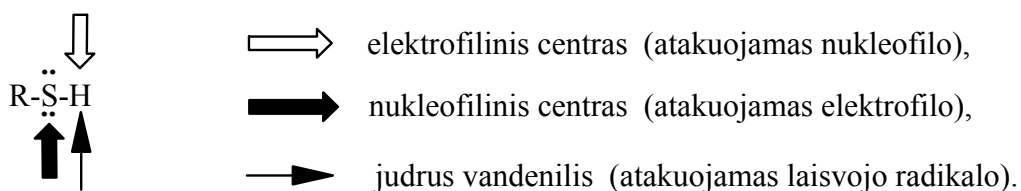


Dietileteris ir kiti eteriai – puikūs polinių ir nepolinių organinių junginių tirpikliai, taikomi jiems ekstrahuoti iš gamtinių objektų.

Medicinoje dietileteris taikomas bendrajai narkozei (trūkumai – dirgina kvėpavimo takus, sproguos).

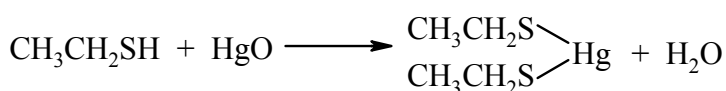
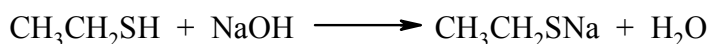
3.6. Tioliai ir sulfidai

R-SH R-S-R - alkoholių (R-OH) ir eterių (R-O-R) sieros analogai
tioliai sulfidai



• Rūgštinės – bazinės savybės

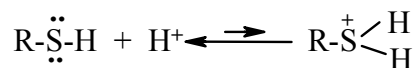
Tioliai 5-6 eilėmis rūgštingesni už atitinkamus alkoholius. Tai lemia didesnio S atomo spindulys, didinantis S⁻ poliarizuojamumą bei stabilumą.



S-Hg ryšys – stiprus kovalentinis ryšys. Tokie ryšiai yra patvariuose metaloproteinuose, kartu ir metalofermentuose, ir susidaro sąveikaujant biogeniniams metalams su baltymais. Kita vertus, gamtinių tiolių savybė sudaryti patvarias druskas su d-metalais yra tokių metalų kaip Pb, Cd, Hg, As katijonų didelio toksiškumo priežastis.

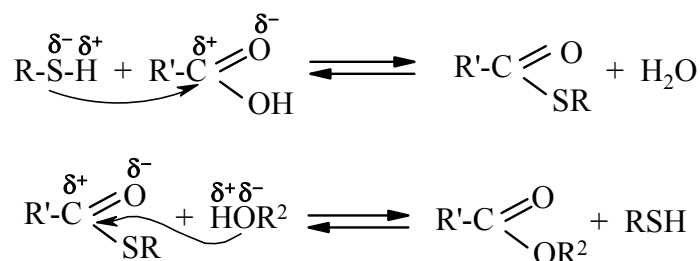
Jie yra labiau poliarizuojami už biogeninius metalus, todėl, patekę į organizmą, pastaruosius išstumia iš gamtinių metaloproteinų, sudarydami naujus, patvarius neturinčius reikiamų biologinių savybių junginius.

Tioliai yra silpnesnės bazės už alkoholius. Protonas prisijungia prie S tioliams sąveikaujant su koncentruotomis rūgštimis (pvz.: c (H₂SO₄) > 70 %).

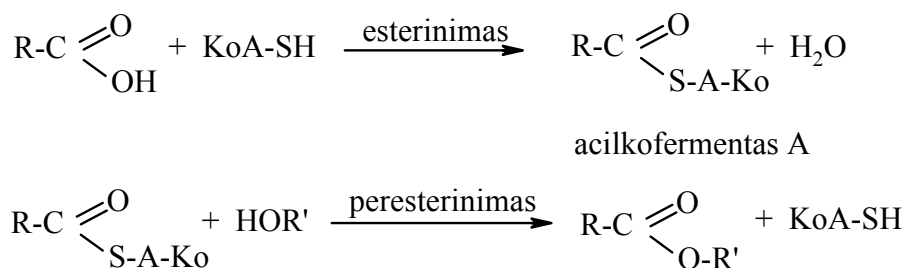


- **Elektrofilinės – nukleofilinės reakcijos**

- *Esterinimo ir peresterinimo reakcijos*

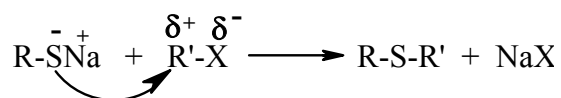


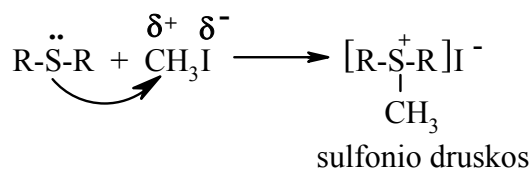
Vykstant tokioms reakcijoms gyvame organizme pernešamos acilgrupės. Pernešėjas – SH grupę turintis kofermentas A (KoA-SH):



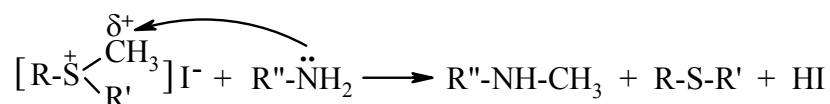
Gyvuose organizmuose dažniausiai R = CH₃.

- *Alkilinimo reakcijos*

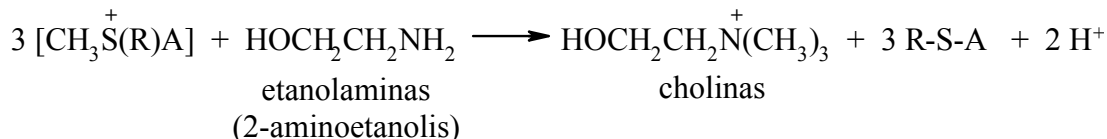
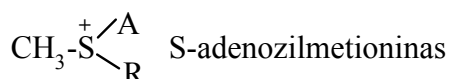




Sulfonio druskos lengvai alkilina nukleofilus.



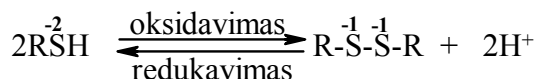
Organizme tokia reakcija vyksta dalyvaujant aminorūgščiai metioninui, turinčiai sulfidinę grupę $\text{CH}_3-\text{S}-\text{R}$, kuri sąveikauja su adenzinu (A) ir sudaro sulfonio druską S-adenozilmetioniną. Pastaroji organizme metilina gamtinius azoto nukleofilus: etanolaminą, noradrenaliną, purino žiedą, nukleorūgštis.



- **Oksidacijos – redukcijos reakcijos**

Tioliuose ir sulfiduose S turi mažiausią oksidacijos laipsnį (-2), todėl pasižymi stipriomis redukcinėmis savybėmis.

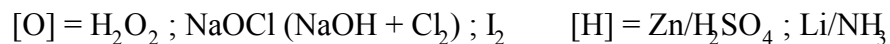
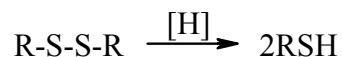
- *Tioldisulfidinė pusiausvyra*



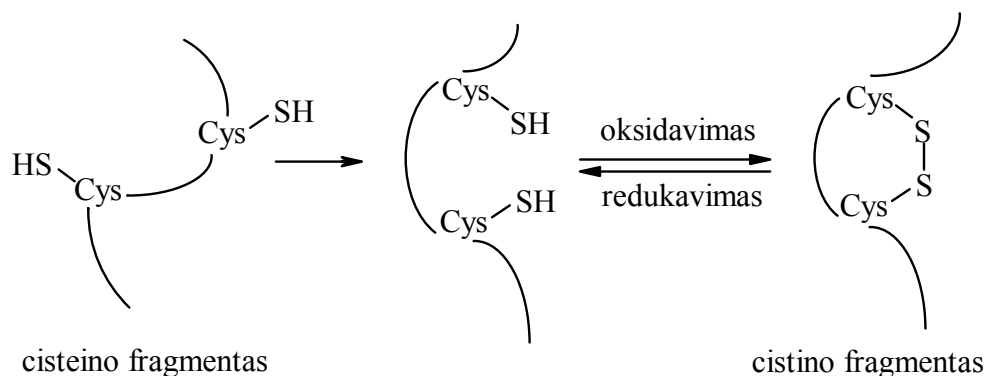
$$\varphi_o' = - (0.2 \div 0.3) \text{ V} \quad (\text{redukcinis potencialas}).$$

Švelnūs oksidatoriai oksiduoja tiolius į disulfidus, o pastaruosius švelnūs reduktoriai redukuoja į tiolius:



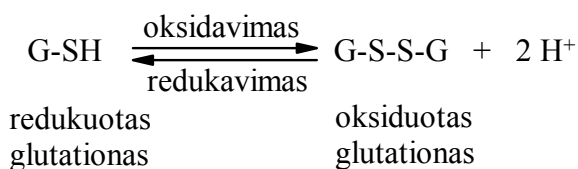


Susikaupus organizme oksidatorių pertekliui (pvz., radikalinės reakcijos metu), jie atakuoja baltymus, kurių sudėtyje yra aminorūgšties cisteino (Cys-SH). Ji oksiduojama į cistiną (Cys-S-S-Cys):

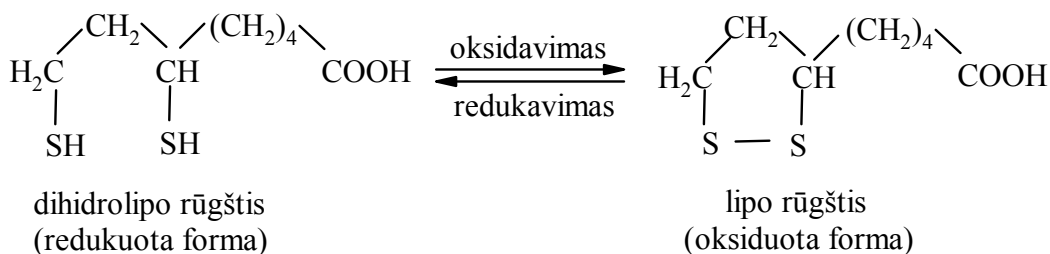


Disulfidiniai tilteliai fiksuoja naują baltymo konformaciją, todėl jis keičia biologinę funkciją.

Antioksidacinėje buferinėje sistemoje esantys tioliai gaudo oksidatorius ir apsaugo laisvasias baltymų SH grupes nuo oksidatorių. Organizme tokį darbą atlieka tioldisulfidinės konjuguotosios oksidacinės-redukcinės poros, sudarytos iš tripeptido glutathiono (G-SH) ir dihidrolipo rūgšties:



$$\varphi_o' = -0.23 \text{ V}$$

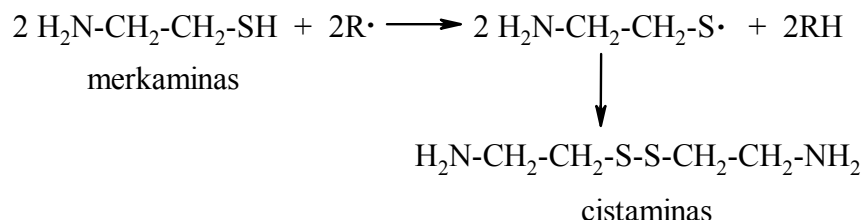


$$\varphi_o' = -0.29 \text{ V}$$

Antioksidacinės buferinės sistemos talpai didinti naudojami preparatai, turintys daugiau negu vieną SH grupę: ditioglicerolis $HSCH_2CH(SH)CH_2OH$, unitiolis

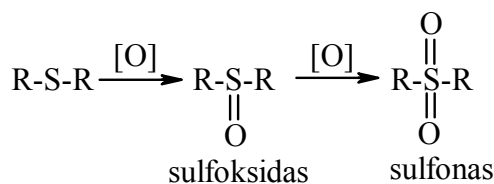
HSCH₂CH(SH)CH₂SO₃H, sukimeras [- CH(SH)COOH]₂. Šie preparatai taip pat yra priešnuodis toksinių d-metalų katijonams.

Radioaktyvusis spinduliavimas labai padidina organizme aktyvaus deguonies “O” koncentraciją. Apsisaugoti nuo jo naudojamos radioapsauginės medžiagos (radioprotektoriai), švelninančios radioaktyviojo spinduliavimo padarinius, pavyzdžiui:



Taigi tioldisulfidinė pusiausvyra organizme padeda apsisaugoti nuo oksidatorių, reduktorių ir laisvųjų radikalų.

- *Oksidavimas stipriais oksidatoriais*



(CH₃)₂SO (dimetilsulfoksidas) naudojamas medicinoje kaip tirpiklis vaistiniams preparatams per odą suleisti.

Išmokę šį skyrių, turite išmanyti:

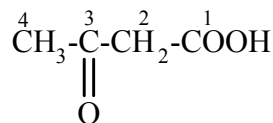
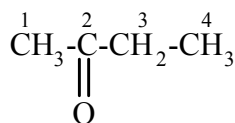
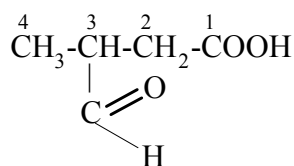
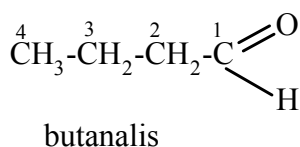
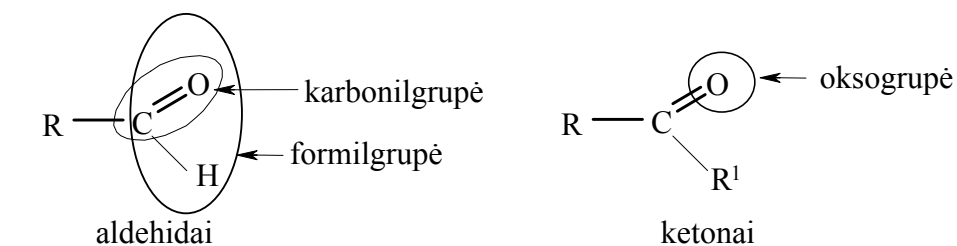
- ☞ alkoholių, fenolių, eterių, tiolių bei sulfidų struktūrą, klasifikavimą, izomeriją bei nomenklatūrą;
- ☞ alkoholių ir fenolių rūgštines-bazines, elektrofilines-nukleofilines, ir oksidacines-redukcines savybes bei antiseptines savybes;
- ☞ tiolių ir sulfidų rūgštines-bazines, elektrofilines-nukleofilines bei oksidacines-redukcines savybes, tioldisulfidinę pusiausvyrą ir jos vaidmenį gyvame organizme.

4. ALDEHIDAI, KETONAI IR JŲ DARINIAI

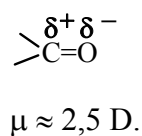
4.1. Aldehydų ir ketonų struktūra, nomenklatūra ir fizikinės savybės

I aldehydų ir ketonų sudėtį įeina karbonilgrupė $>C=O$.

Bendrosios jų formulės:



Karbonilgrupė yra polinė:



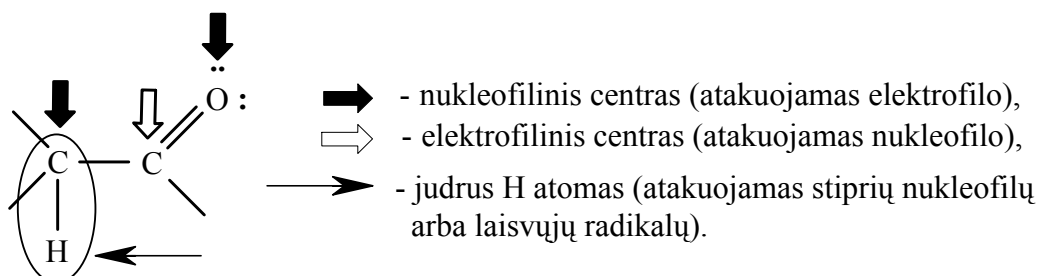
Aldehydai ir ketonai - poliniai junginiai. Tarp molekulių vyksta dipolių (orientacinė) sąveika.

Formaldehidai - dujos, kiti aldehydai ir ketonai - skysčiai arba kietos medžiagos.

Aldehydų ir ketonų virimo temperatūros yra aukštesnės už tokios pat molekulinės masės alkanų, tačiau žemesnės už alkoholių (kodėl?).

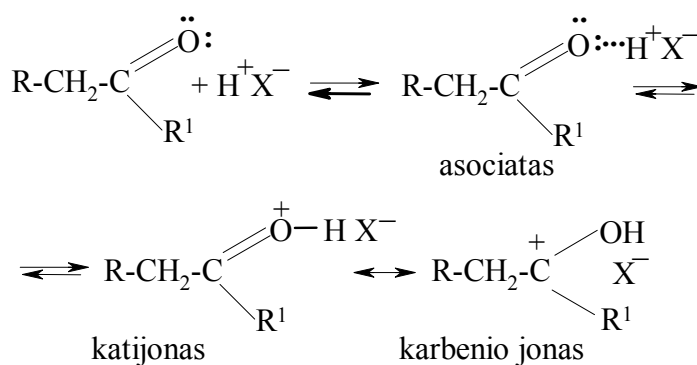
4.2. Aldehydų ir ketonų cheminės savybės

$\overset{\delta^+}{\text{C}}=\overset{\delta^-}{\text{O}}$ - polinė ir lengvai poliarizuojama (dėl išorinių veiksnių poveikio efektyvūs krūviai gali žymiai padidėti).



Aldehydai yra aktyvesni už ketonus, kadangi aldehydų $\text{C}^{\delta+}$ yra didesnis už ketonų $\text{C}^{\delta+}$. Be to, aldehydų reakcijos centras ($\text{C}^{\delta+}$) yra mažiau erdviškai blokuotas.

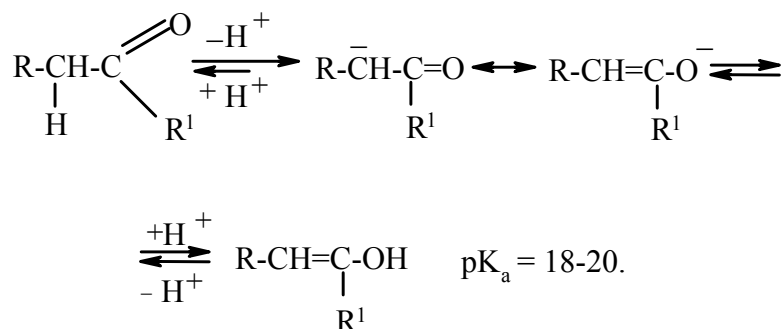
• Bazinės savybės



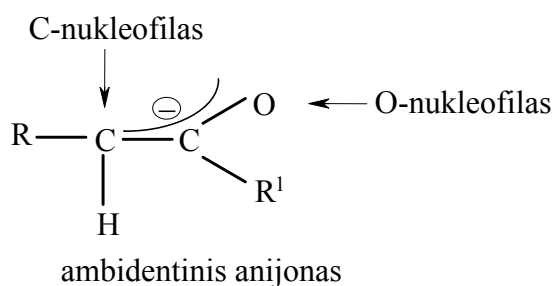
Kai $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 60\text{-}80\text{ proc.}$, protonizuoto aldehydo arba ketono yra 1 proc.

• Rūgštinės savybės

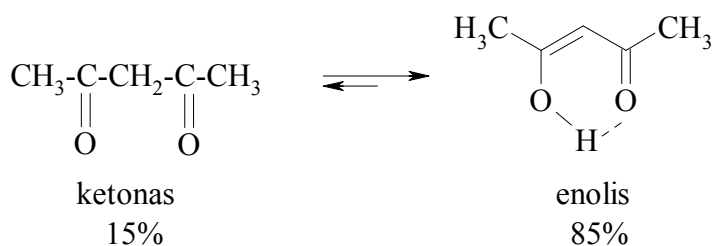
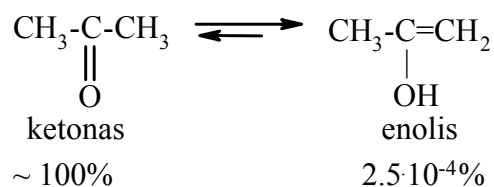
Aldehydai ir ketonai, turintys α -padėtyje C-H ryšį, pasižymi silpnu CH-rūgštingumu.



Jų vandeniniuose tirpaluose, kai pH = 12÷13, anijono tėra 10^{-2} - 10^{-5} proc.



- **Ketoenolinė tautomerija**

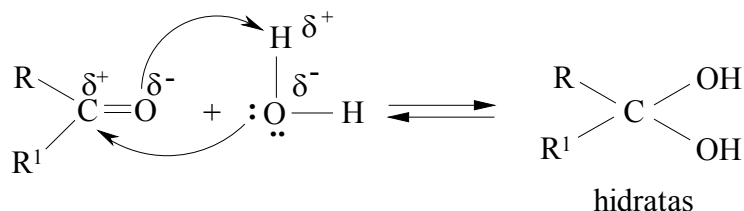


Tautomerinėje pusiausvyroje vyrauja silpnesnėmis rūgštinėmis savybėmis pasižymintis (termodinamiškai stabilesnis) tautomeras.

Ketoenolinė tautomerija paaiškina tokių reikšmingų metabolitų kaip angliavandenių, hidroksi- bei ketorūgščių cheminių savybių ypatumus.

- *Nukleofilinės jungimosi reakcijos (A_N)*

- *Hidratavimas*



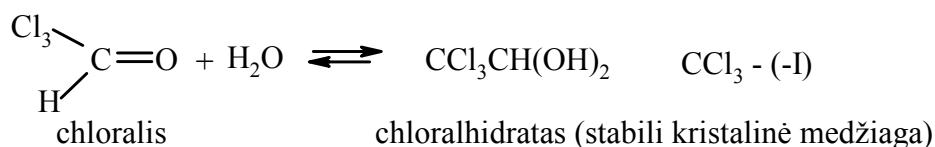
Hidratų stabilumo laipsnis priklauso nuo R ir R¹ struktūros.

R = R¹ = CH₃ (+I) - hidratas praktiškai nesusidaro,

R = CH₃ (+I), R¹ = H (I=0) – 58 proc. hidrato,

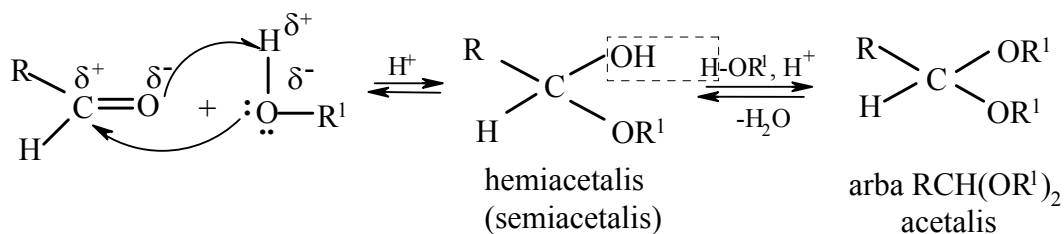
R = R¹ = H (I=0) – 100 proc. hidrato.

Elektronų donoriniai pakaitai destabilizuoja, o akceptoriniai - stabilizuoja hidratą:

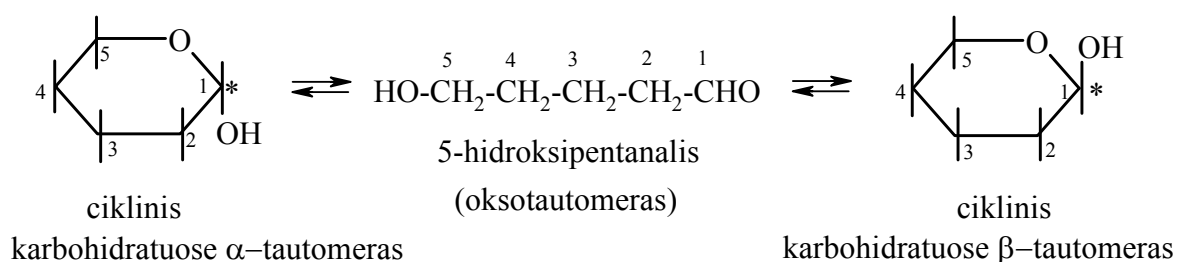
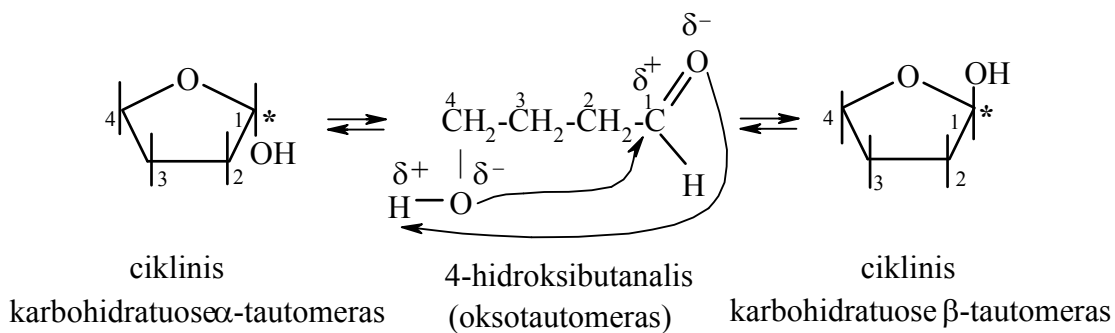


Dėl gebėjimo lengvai hidratuotis formaldehidą negrįžtamai denatūruoja baltymus - suardo jų hidratinį sluoksnį (pasižymi antiseptinėmis ir dezinfekuojančiomis savybėmis).

- *Sąveika su alkoholiais. Oksociklinė (grandinės ciklinė) izomerija*

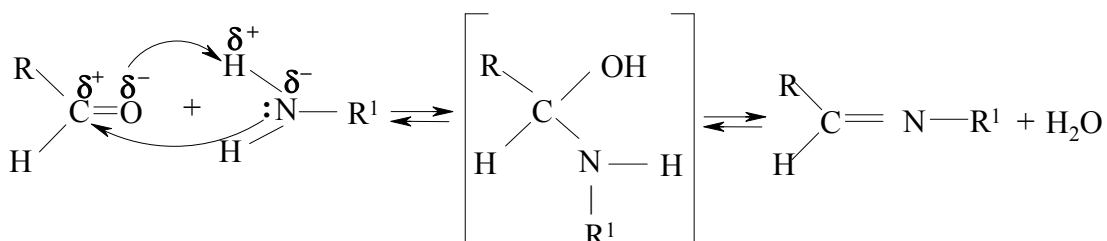


Hemiacetaliai ir acetaliai lengvai hidrolizuojasi rūgštinėje terpėje, tačiau yra patvarūs šarminėje terpėje.



Grandinės ciklinė izomerija būdinga svarbiems metabolitams: angliavandeniams ir kai kuriems gamtiniams steroidiniams hormonams.

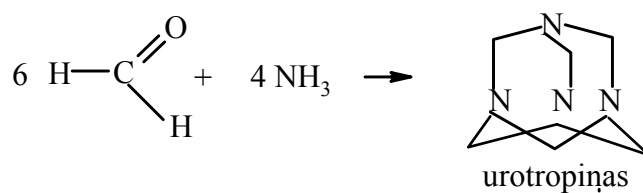
• *Reakcijos su N-nukleofilais*



$R^1 = \text{H}$ arba alkilas - iminai (Šifo bazės, azometinai),

$R^1 = \text{OH}$ - oksimai,

$R^1 = \text{NH}_2$ - hidrazonai.



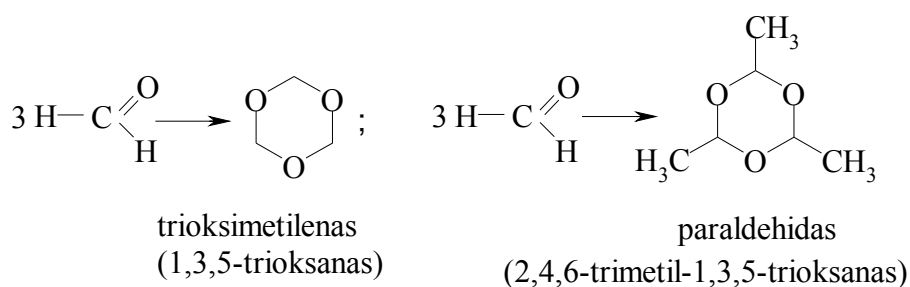
(dezinfekuojantis preparatas, vartojamas urologijoje)

Formaldehidas negrįžtamai denatūruoja baltymus ne tik dėl gebėjimo hidratuotis, bet ir reaguoti su aminorunginiais.

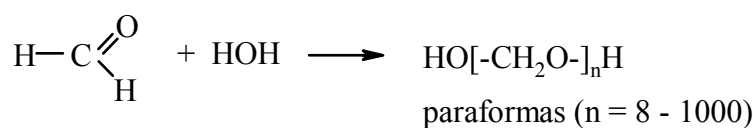
Formalinas (40 proc. vandeninis formaldehido tirpalas) naudojamas anatominiams preparatams laikyti.

- **Polimerizacija**

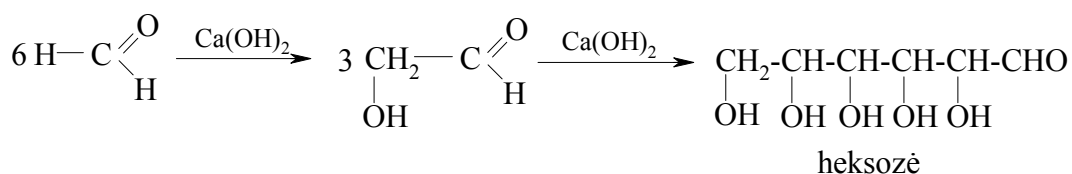
Formaldehidas ir acetaldehidas lengvai ciklotrimerizuoja:



Formaldehidas vandeniniame tirpale (formalinas) palaipsniui virsta netirpiu linijiniu polimeru – paraformu (baltos nuosėdos):

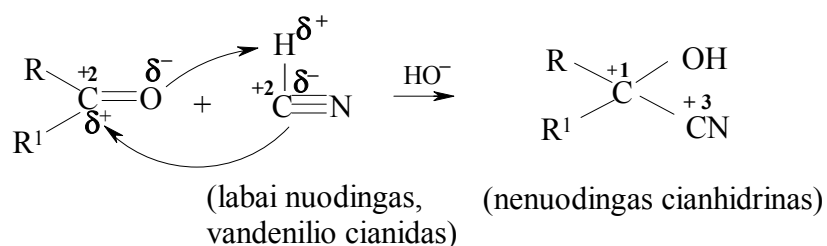


Veikiant mineraliniams katalizatoriams iš paprastų organinių medžiagų polimerizacijos būdu gali susidaryti sudėtingos organinės medžiagos – karbohidratai:



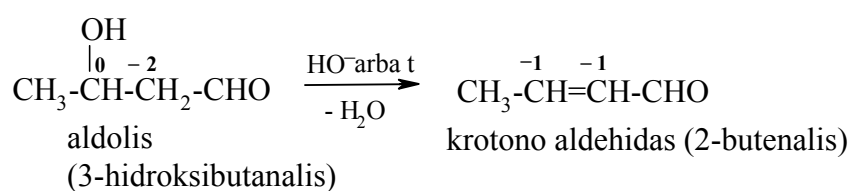
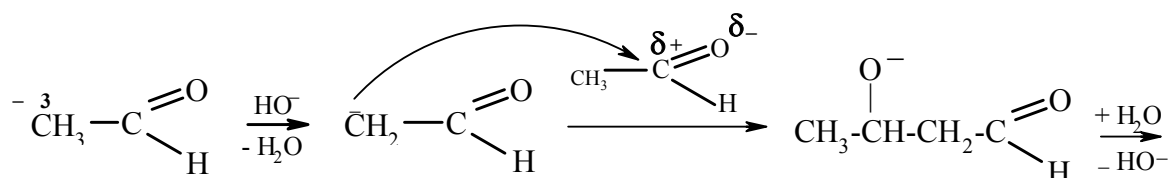
- **Oksidacijos-redukcijos reakcijos**

- **Cianidaniijono prijungimas**

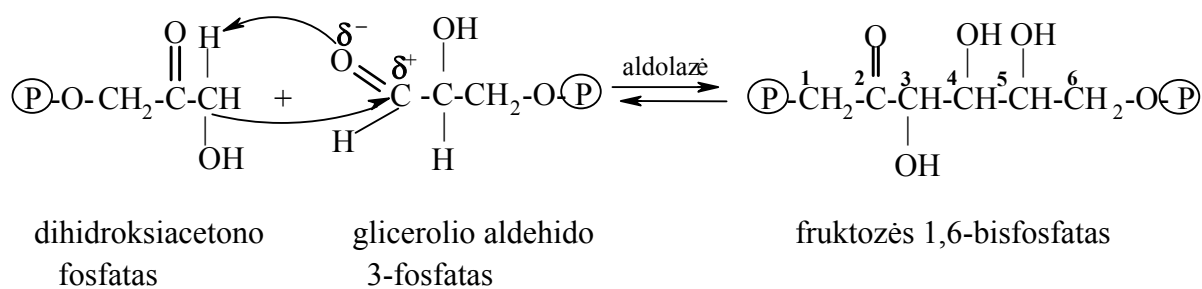


Apsinuodijus HCN priešnuodžiu naudojama gliukozė, o HCN gams degazuoti patalpose - formaldehidas.

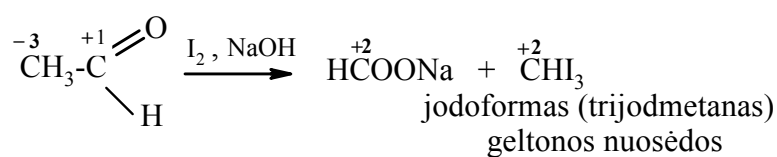
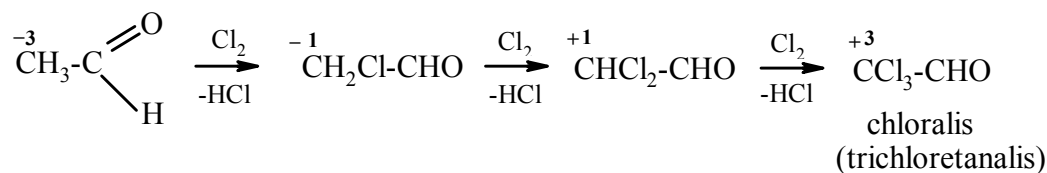
- Aldolinė-krotoninė kondensacija*



Augalų ląstelėse aldoline kondensacija vyksta fruktozės 1,6-bisfosfato biosintezė:

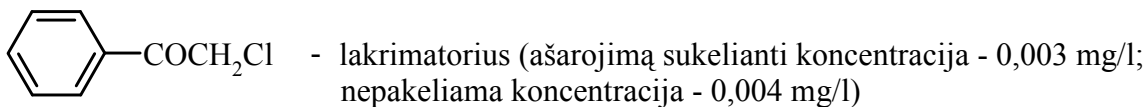


- α-C-atomo oksidavimas*



Jodoforminė reakcija daroma acetilgrupei atpažinti.

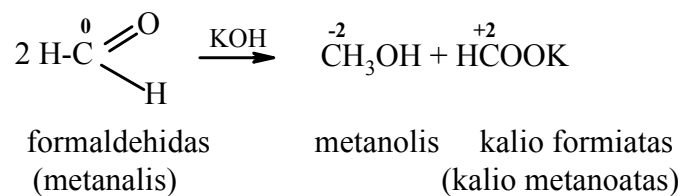
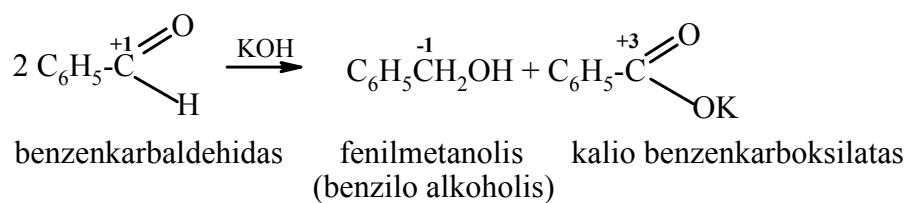
α -halogenpakeisti aldehidai ir ketonai – stiprūs lakrimatoriai.



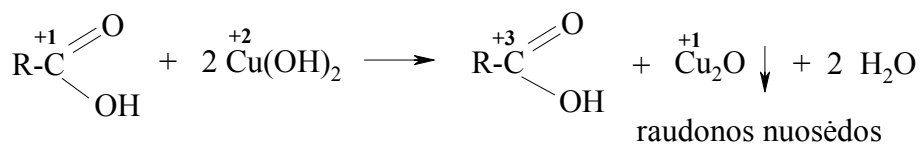
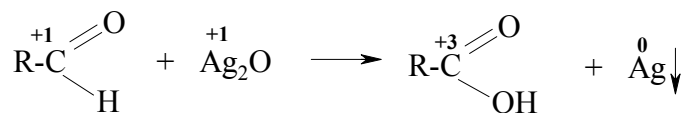
ω -chloracetofenonas

- Dismutacijos (disproporcionavimosi) reakcijos***

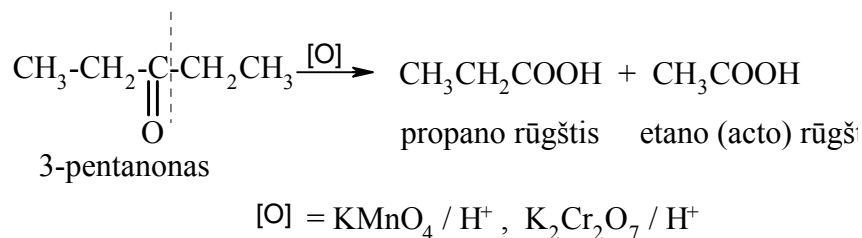
Disproporcionavimasis - elemento oksidacijos laipsnio padidėjimas ir sumažėjimas vienodų molekulių reakcijos metu.



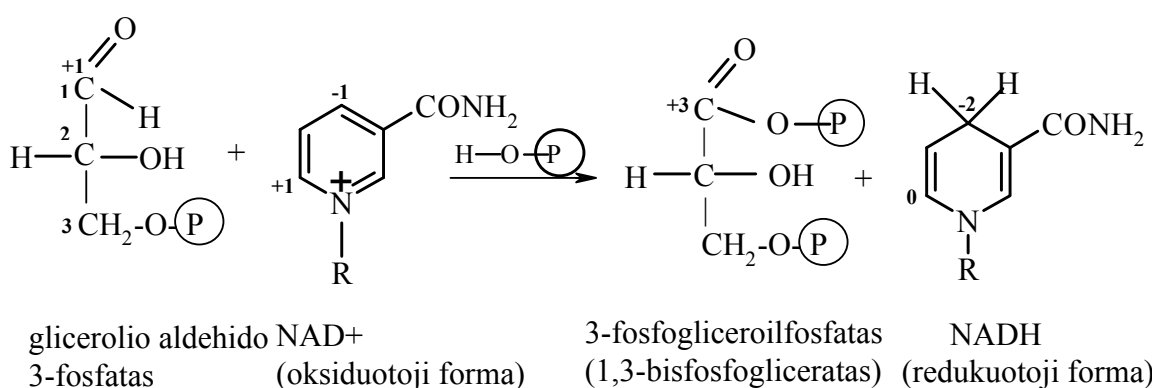
- Aldehidų ir ketonų cheminis oksidavimas***



Ketonų neoksiduoja oro deguonis arba švelnūs oksidatoriai. Stiprūs oksidatoriai nutraukia C-C ryšį.

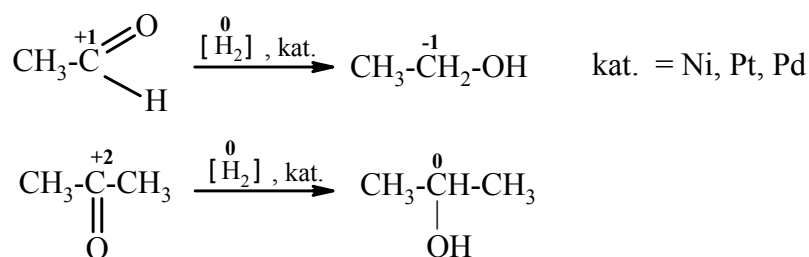


• *Aldehydų ir ketonų biologinis oksidavimas*

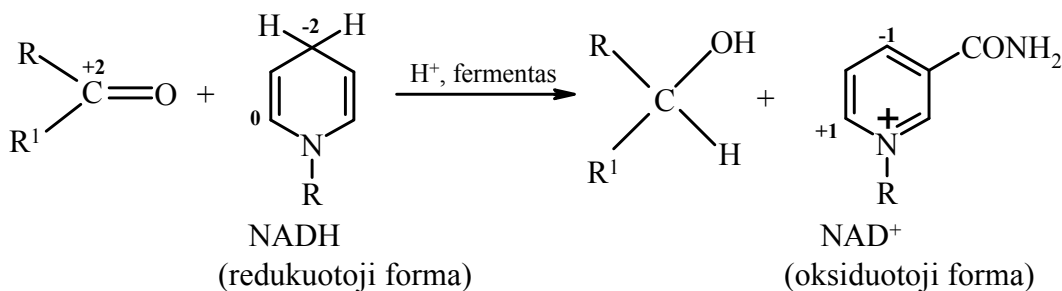


• *Aldehydų ir ketonų redukavimas*

Cheminis:

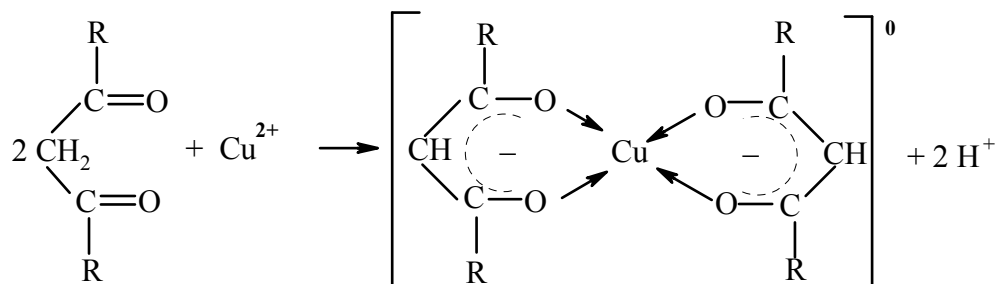


Biosistemose:



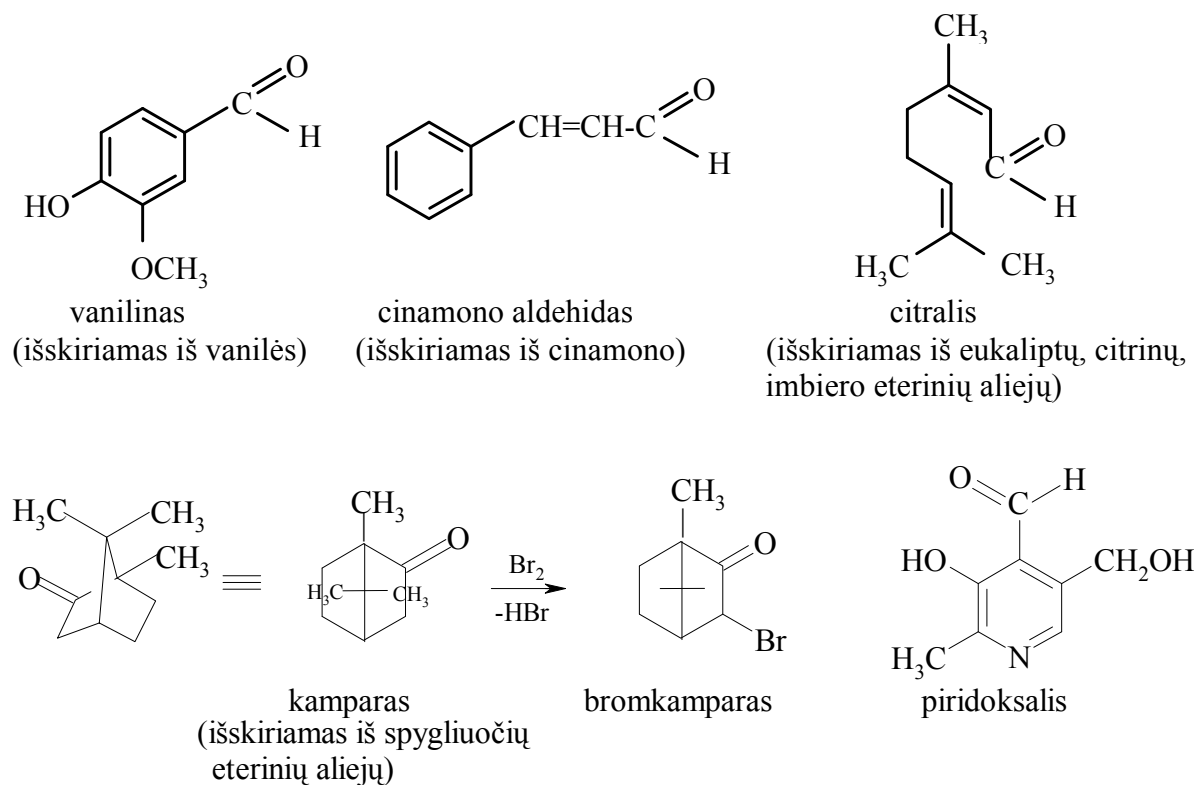
- **Kompleksodara**

Dėl deguonies atomo elektronų donorinių savybių ir α -C-H judrumo aldehidai ir ketonai pasižymi ligandų savybėmis. Ypač tai būdinga 1,3-dikarboniliniams junginiams:



1,3-dikarbonilinių junginių chelatai tirpaluose praktiškai nedisocijuoja, netirpsta vandenyje, tirpsta organiniuose tirpikliuose. Dėl to jie taikomi reikiamiems jonams transportuoti per membraną į ląstelę.

- **Aldehidai ir ketonai gamtoje**



Vanilinas vartojamas maisto pramonėje, parfumerijoje, medicinoje, cinamonas - maisto pramonėje ir medicinoje, citralis - maisto pramonėje, parfumerijoje ir medicinoje (stomatologijoje ir akių ligoms gydyti). Kamparas ir iš jo susintetintas bromkamparas vartojamas medicinoje širdies ligoms gydyti. Piridoksolio yra vitamino B₆ sudėtyje. Jis atlieka kofermento funkciją α -aminorūgščių fermentiniame transamininime ir dekarboksilinime.

Daugelio steroidinių hormonų sudėtyje yra ketogrupė.

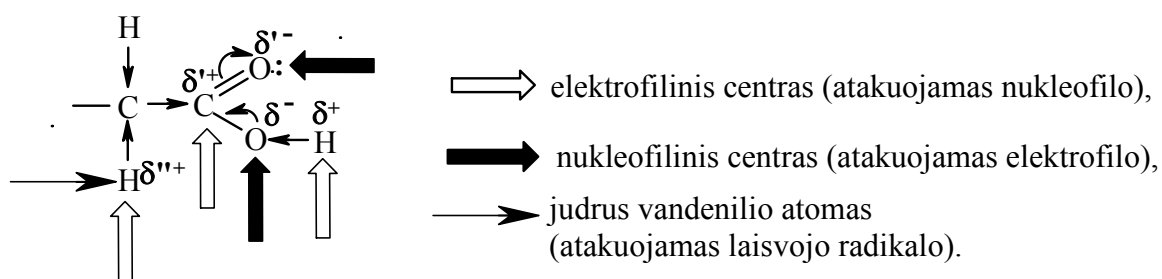
Išmokę šį skyrių, turite išmanyti:

- ☐ aldehydų ir ketonų struktūrą, klasifikavimą, izomeriją ir nomenklatūrą;
- ☐ aldehydų ir ketonų rūgštines-bazines, elektrofilines-nukleofilines, oksidacijos-redukcijos bei kompleksdarines savybes;
- ☐ prototropinės tautomerijos pusiausvyras: ketoenolinę ir oksociklinę tautomeriją.

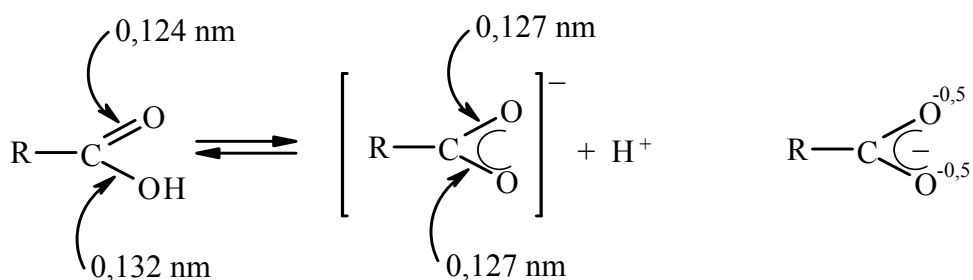
Karboksirūgščių molekulės yra amfifiliškos: turi hidrofilinį fragmentą $-\text{COOH}$ ir hidrofobinį angliavandenilio radikalą $-\text{R}$. Ilgėjant radikalų anglies atomų grandinei molekulės difiliškumas didėja, o tirpumas vandenyje mažėja. Šiosios monokarboksirūgštys pradedant C_{10} vandenyje praktiškai netirpsta. HCOOH , CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ – aštraus erzinančio kvapo, deginančios gleivinę rūgštys.

5.2. Sočiųjų karboksirūgščių ir jų darinių cheminės savybės

Karboksirūgštys gali reaguoti su nukleofilais, elektrofilais arba su laisvaisiais radikalais (tai priklauso nuo reagento savybių bei reakcijos sąlygų).

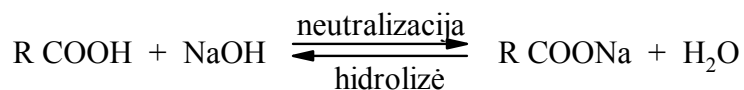


• Rūgštinės savybės, neutralizacijos reakcijos ir druskų hidrolizė



CH_3COOH	HCOOH	ClCH_2COOH	$\text{O}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	Cl_2CHCOOH	Cl_3CCOOH	<u>H_2CO_3</u>
pKa 4.76	3.75	2.85	1.7	1.25	0.66	6.3
$\xrightarrow{\text{rūgštingumas didėja}}$						

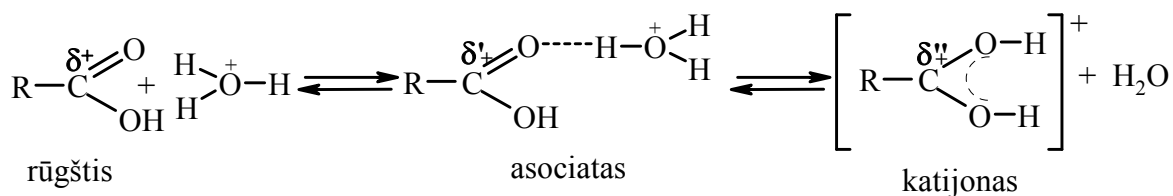




Karboksirūgštis mišinys su jos druska gali sudaryti buferinę sistemą.

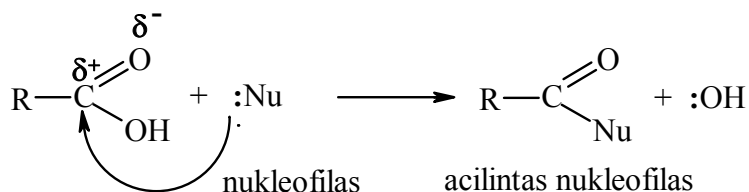
- **Bazinės savybės**

Karboksirūgštys rūgščioje terpėje ($\text{pH} < 2$) nedisocijuoja.



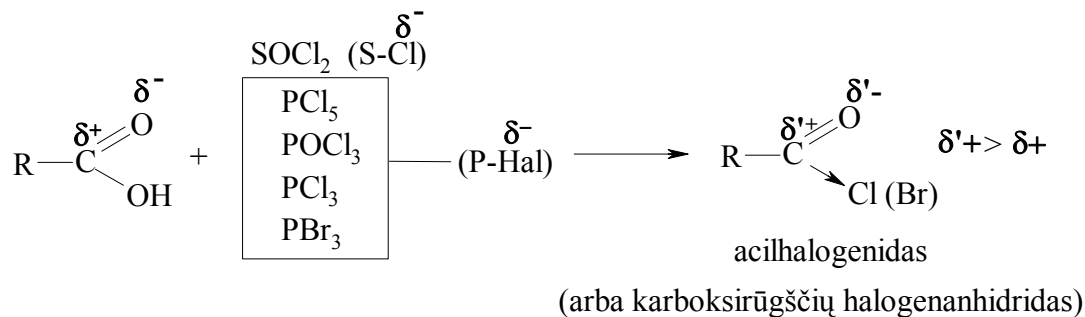
Karboksirūgščių bazingumas panašus į ketonų, tačiau mažesnis už alkoholių ir eterių. Sieros rūgštis (70 proc.) tirpale apie 50 proc. karboksirūgštis molekulių yra katijono formos.

- **Karboksirūgštys – acilinimo reagentai**



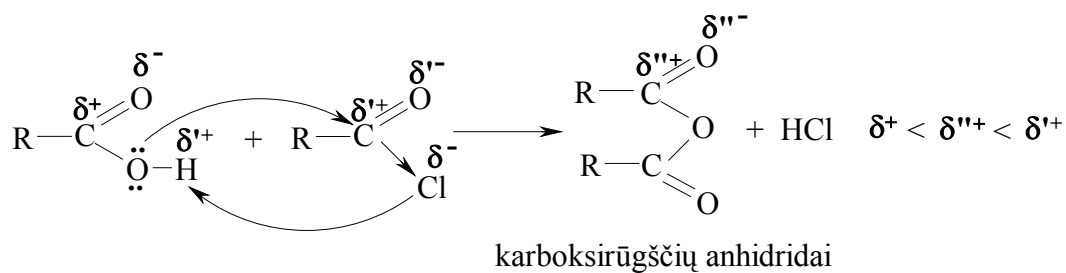
Acilinimas – karboksirūgščių ir jų darinių nukleofilinė pakeitimo reakcija (S_N), kurios metu acilgrupės anglies atomas sudaro cheminį ryšį su nauju nukleofilu.

- **Halogenų atomų acilinimas**

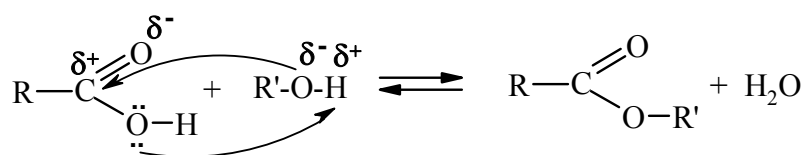


Acilhalogenidai yra daug aktyvesni acilinimo reagentai už atitinkamas karboksirūgštis ir naudojami organinėje sintezėje karboksirūgštims, alkoholiams, tioliams, aminams bei arenams acilinti.

- *Karboksirūgščių O-acilinimas*

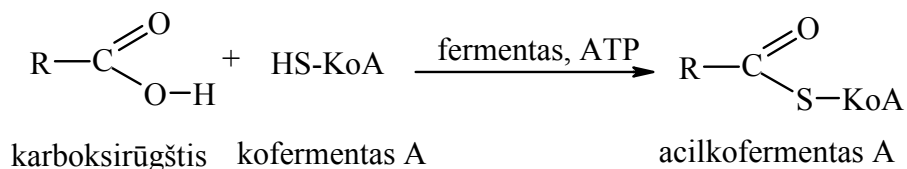


- *Alkoholių O-acilinimas*



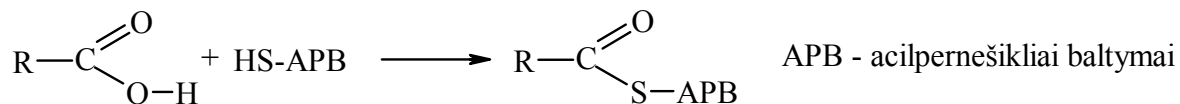
Organizme alkoholių acilinimą katalizuoja fermentas, kuris ne tik aktyvina reagentus, bet ir hidrofobine sąveika šalina vandenį iš reakcijos centro.

- *Tiolių S-acilinimas*



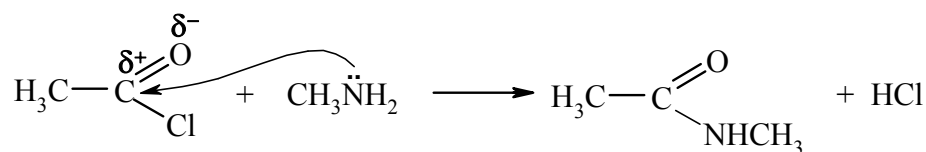
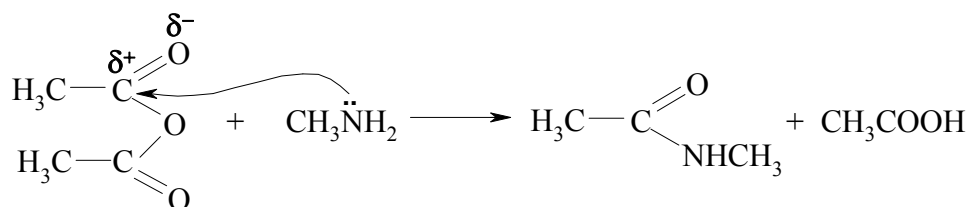
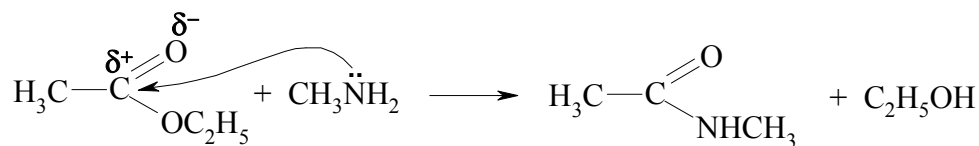
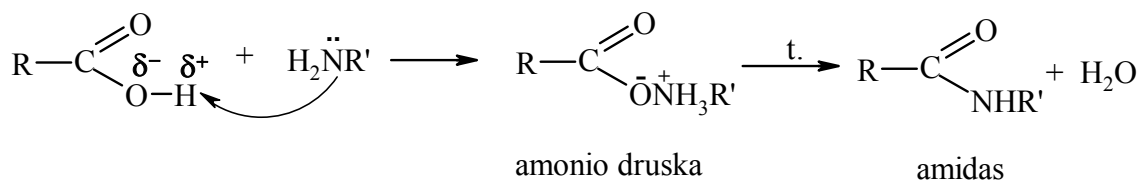
Biosistemose dažniausiai $\text{R} = \text{CH}_3$.

Acilkofermentų A susidarymas organizme reikalingas karboksirūgštims, dalyvaujančioms ne tik acilinimo, bet ir kondensacijos reakcijose, aktyvinti.



APB organizme dalyvauja riebalų rūgščių biosintezėje.

- *Aminų N-acilinimas*



Efektyviausi N-acilinimo reagentai yra karboksirūgščių halogenanhidridai.

- *C-acilinimas (žiūr. Oksidacinės-redukcinės savybės)*

Biosistemose dažniausiai acilinami alkoholiai, tioliai, aminorai ir karboniliniai junginiai kofermento A arba acilpernešiklių baltymų tioesteriais.

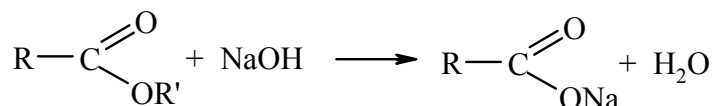
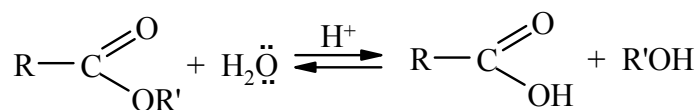
Organinėje sintezėje acilinimui dažniausiai naudojami rūgščių anhidridai arba halogenanhidridai.

- *Karboksirūgščių dariniai, jų savybės ir kitimai*

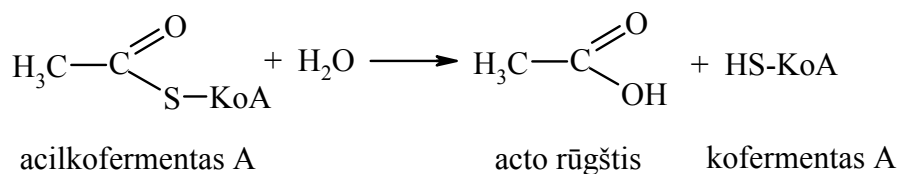
Gyvame organizme dažniausiai aptinkami šie karboksirūgščių dariniai: esteriai (alkoholių O-acildariniai), tioesteriai (tolių S-acildariniai) ir amidai (amoniako ar aminų N-acildariniai).

Esteriams būdingos nukleofilinės pakeitimo reakcijos (S_N): hidrolizė ir acilinimas.

- *Hidrolizė*

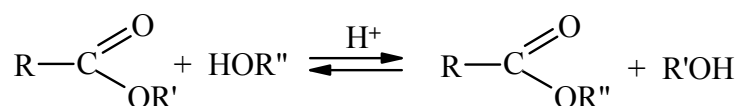


Muilinimo reakcija yra negrįžtamoji.

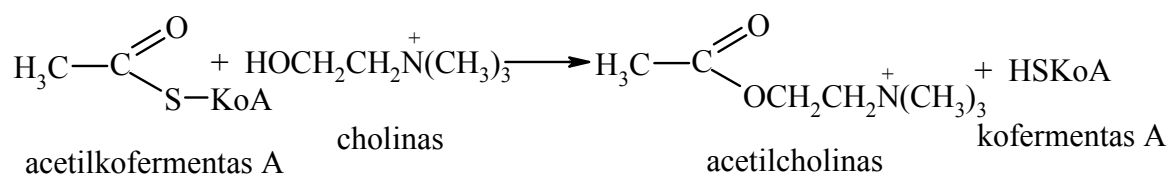


Tioesteriai hidrolizės reakcijose yra kur kas aktyvesni už esterius. Ryšys C-S acilkofermente A – didžiaenergis. Hidrolizuojantis $CH_3COSKoA$ išsiskiria daugiau energijos (32,9 kJ/mol) negu ATP (30,5 kJ/mol).

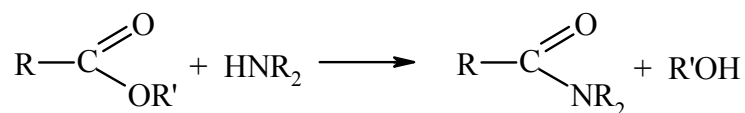
- *Esteriai – alkoholių ir aminių acilinimo reagentai*



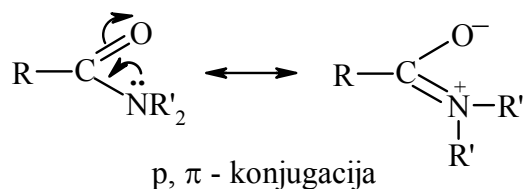
Chemijoje ši reakcija vadinama peresterinimo, o biochemijoje – transacilinimo. Organizme acilų šaltinis – acilkofermentas A:



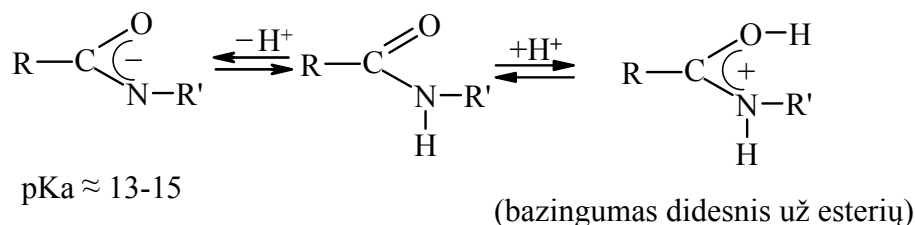
Esteriai reaguoja su amoniaku, pirminiais ar antriniais aminais ir sudaro amidus.



• *Amidų struktūra ir savybės*

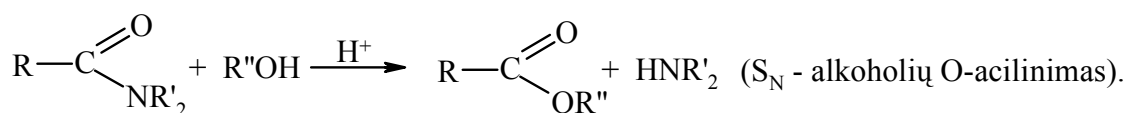
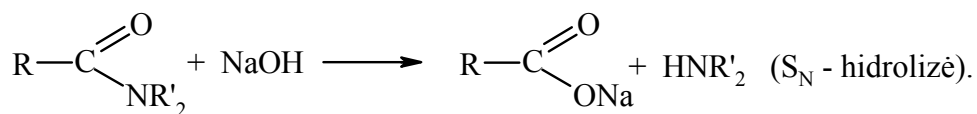


Amidai pasižymi silpnomis rūgštinėmis bei bazinėmis savybėmis.

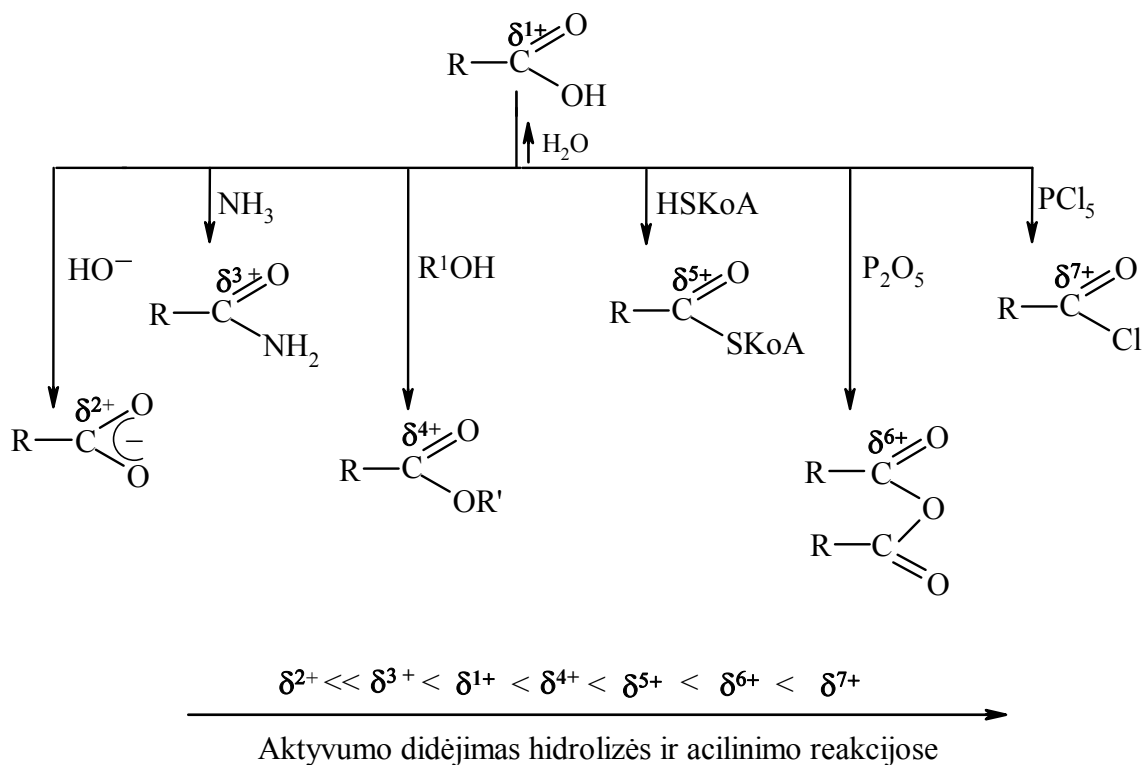


(NH rūgštingumas panašus į alkoholių OH rūgštingumą)

Amidams kaip ir esteriams būdingos nukleofilinio pakeitimo reakcijos (S_N) - hidrolizė ir acilinimas:



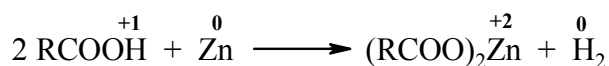
Karboksirūgščių darinių sintezės ir jų tarpusavio virsmų schema



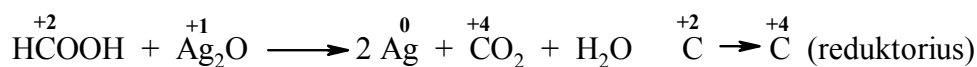
Karboksirūgščių anhidridai ir halogenanhidridai organizme neaptinkami. Jiems pagal gebėjimą acilinti artimi organizme aptinkami acilkofermentai A (RCOSKoA).

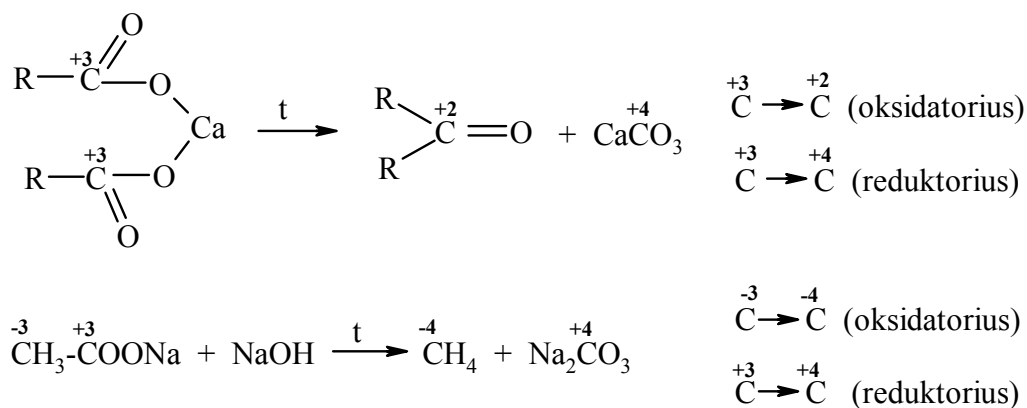
- **Karboksirūgščių ir jų darinių oksidacinės-redukcinės savybės**
- H^+ - oksidatorius

Karboksirūgštys oksiduoja elektrocheminėje įtampų eilėje prieš vandenilį stovinčius metalus: (Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Ag, Hg, Au)



- **Karboksigrupės anglies atomo oksidacinės-redukcinės savybės (dekarboksilinimo reakcijos)**

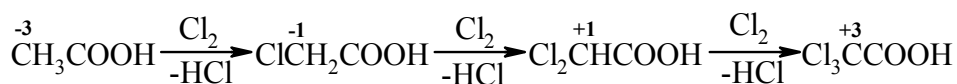




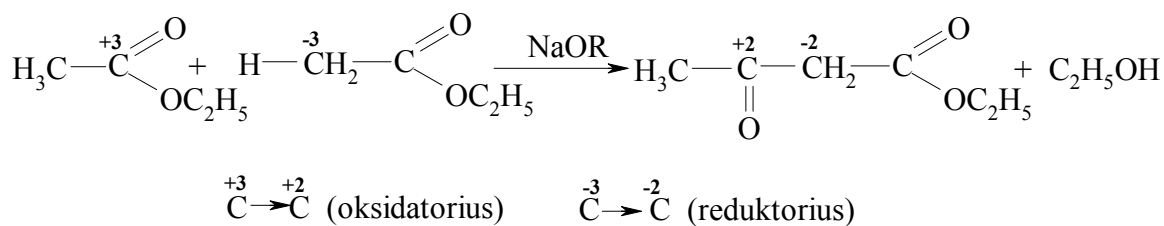
Dekarboksilinimo reakcijos gali vykti pagal homolizinį (radikalinį) arba heterolizinį (elektrofilinį-nukleofilinį) mechanizmą. Radikalinis mechanizmas labiau tikėtinas aukštatemperatūrinėms reakcijoms, o elektrofilinis-nukleofilinis – katalizinėms ir fermentinėms reakcijoms.

- *α-padėties anglies atomo oksidavimas ir jo kondensacijos reakcijos*

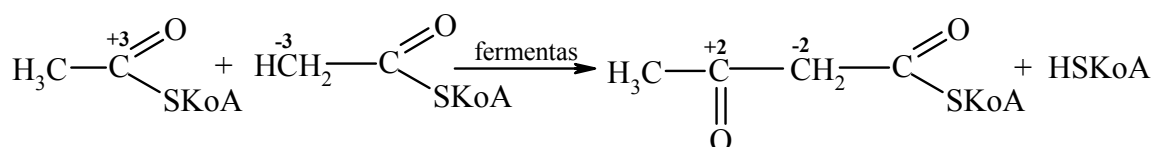
Karboksigrupės elektronų akceptorinis efektas padidina vandenilio atomų, sujungtų su α-C atomu, judrumą, o pastarojo - gebėjimą dalyvauti oksidaciniuose redukciniuose kitimuose.



Šioje reakcijoje α-C – reduktorius. Reakcija vyksta pagal radikalinį mechanizmą.



Ši reakcija yra nukleofilinė pakeitimo reakcija (C-acilinimo, Klaizeno kondensacija). Nors organizme yra H₂O terpė, tokia reakcija labai paplitusi vykstant karboksirūgščių metabolizmui:



5.3. Karboksirūgščių ir jų darinių, turinčių kitų funkcinių grupių, savybių ypatumai

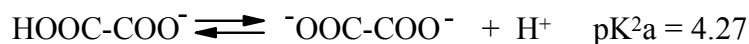
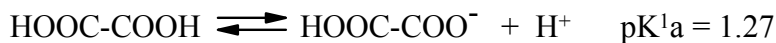
Daugelis metabolitų karboksirūgščių, be karboksigrupės, turi ir kitų funkcinių grupių, nulemiančių tokių rūgščių ir jų darinių savybių ypatumus.

- **Dikarboksirūgštys**

7 lentelė. *Reikšmingiausios gyvosios gamtos sočiosios dikarboksirūgštys*

<i>Formulė</i>	<i>Trivialusis pavadinimas</i>	<i>Druskų pavadinimas</i>	<i>Acilgrupės pavadinimas</i>	<i>pK¹a</i>	<i>pK²a</i>
HOOC-COOH	Oksalo	Oksalatai	Oksalil	1.27	4.27
HOOC-CH ₂ -COOH	Malono	Malonatai	Malonil	2.86	5.70
HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	Gintaro	Sukcinatai	Sukcinil	4.21	5.69
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	Glutaro	Glutaratai	Glutaril	4.34	5.27

Dikarboksirūgštys disocijuoja palaipsniui (rūgštis disocijuoja lengviau negu anijonas):



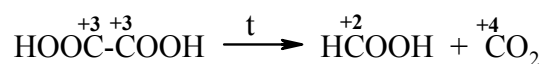
Karboksigrupėms anglies atomų grandinėje tolstant vienai nuo kitos, karboksirūgščių rūgštingumas mažėja.

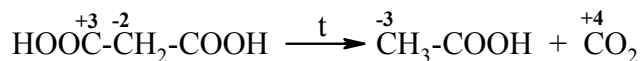
Karboksirūgštys sudaro dvi eiles funkcinių darinių:

HOOC-COONa	NaOOC-COONa
rūgštusis natrio oksalatas	natrio oksalatas
HOOC-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OOCCH ₂ COOC ₂ H ₅
etilmalonatas	dietilmalonatas

Kalcio oksalatai blogai tirpsta vandenyje. Inkstuose ir šlapimo pūslėje susidarančių akmenų pagrindinė sudedamoji dalis yra kalcio oksalatai.

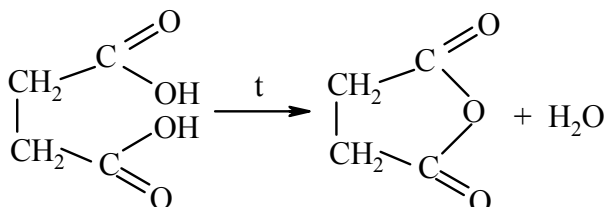
Dėl dviejų karboksigrupių sąveikos dirūgštims būdingos specifinės cheminės savybės: oksidacinės-redukcinės dismutacijos (dekarboksilinimo) ir dehidratavimo reakcijos.





Di- ir ypač trikarboksirūgščių dekarboksilinimo reakcijos paplitę biocheminiuose procesuose.

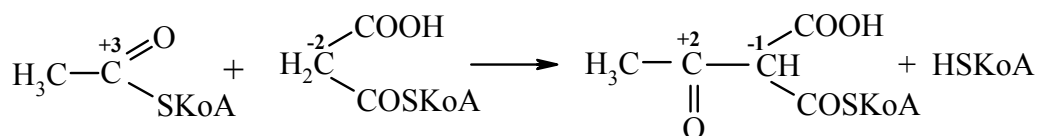
Ilgesnės anglies atomų grandinės dirūgštims (gintaro, glutaro) būdinga dehidratavimo reakcija.



gintaro rūgštis

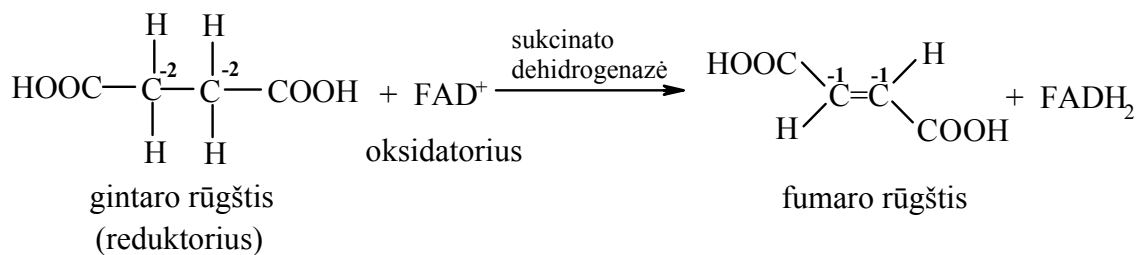
gintaro rūgšties anhidridas

Malono rūgščiai ir ypač jos esteriams būdingos α -CH₂ grupės, aktyvintos dviejų gretimų karbonilgrupeių kondensacijos (C-acilinimo) reakcijos, kuriose ji reaguoja kaip nukleofilas (reduktorius).

acilkofermentas A
(oksidatorius)malonilkofermentas A
(reduktorius)

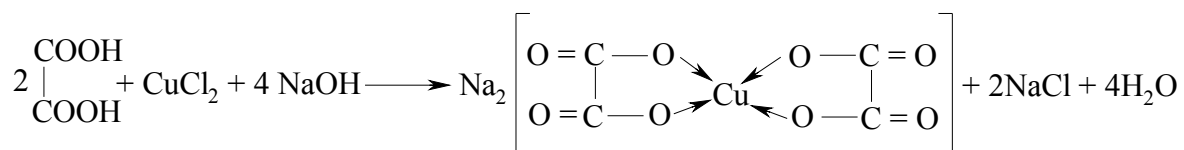
Ši reakcija vyksta gyvame organizme vykstant riebalų rūgščių biosintezei.

Gintaro rūgštis turi dvi aktyvintas metileno grupes, todėl organizme lengvai dehidrinasi:



Reakcija stereospecifinė, kadangi vandeniliai atskeliami tik iš priešingų padėčių. Ši reakcija yra viena iš Krebso ciklo stadijų.

Dirūgštys sudaro patvarius chelatus:

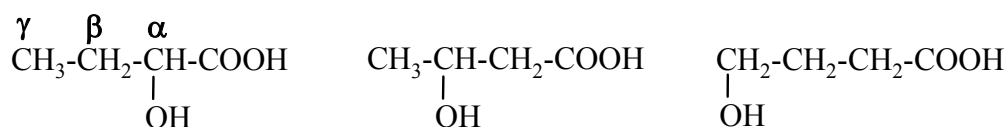


• **Hidroksikarboksirūgštys**

8 lentelė. **Reikšmingiausios biogeninės hidroksikarboksirūgštys**

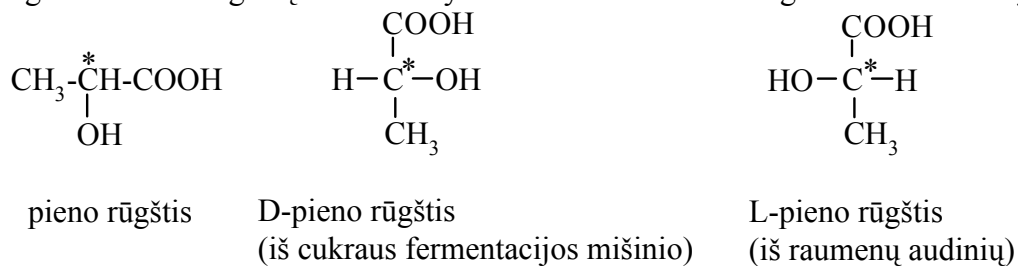
<i>Formulė</i>	<i>Trivialusis pavadinimas</i>	<i>Druskų pavadinimas</i>	<i>pKa</i>
$\text{CH}_3-\overset{*}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\text{COOH}$	Pieno	Laktatai	3.06
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\text{COOH}$	Obuolių	Malatai	$\text{pK}^1\text{a} = 3,5$; $\text{pK}^2\text{a} = 5.0$
$\text{HOOC}-\overset{*}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\overset{*}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\text{COOH}$	Vyno	Tartratai	$\text{pK}^1\text{a} = 2.93$; $\text{pK}^2\text{a} = 4.23$
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Citrinų	Citratai	$\text{pK}^1\text{a} = 3.1$; $\text{pK}^2\text{a} = 4.7$; $\text{pK}^3\text{a} = 6.4$

Pagal hidroksigrupių išsidėstymą anglies atomų grandinėje karboksigrupės atžvilgiu gali būti α -, β -, γ -, δ - ir kitos hidroksirūgštys:

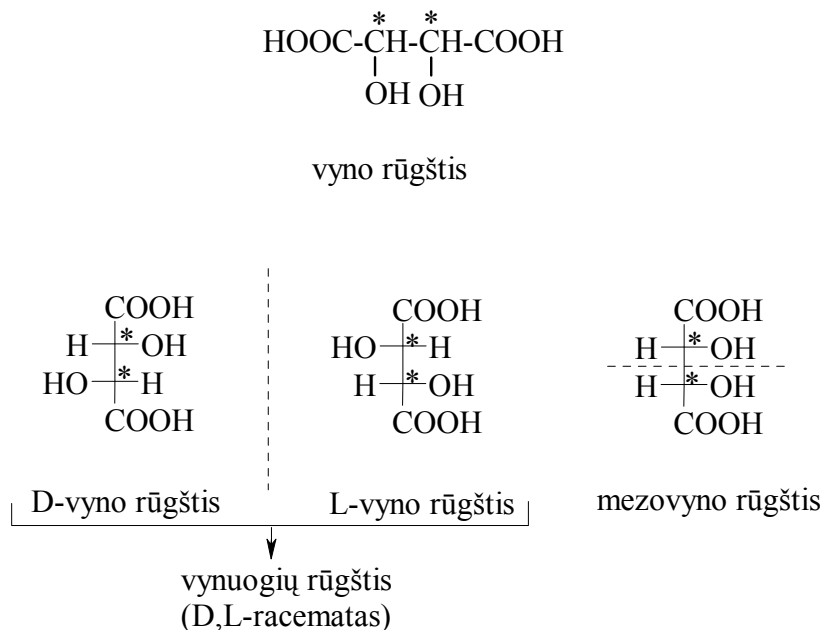


α -hidroksisviesto rūgštis β -hidroksisviesto rūgštis γ -hidroksisviesto rūgštis

Daugelio hidroksirūgščių molekulės yra chiralinės. Joms būdinga erdvinė izomerija.

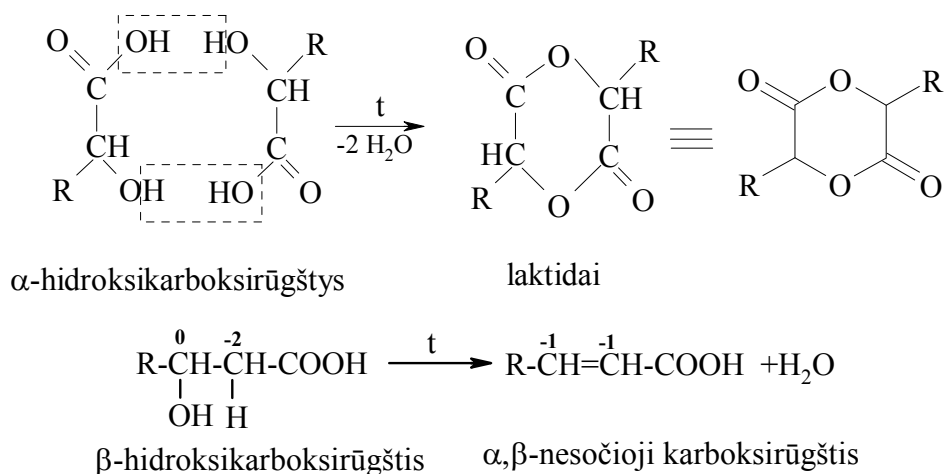


D,L-pieno rūgštis (D,L-racematas; rūgusiame piene, raugintose daržovėse).

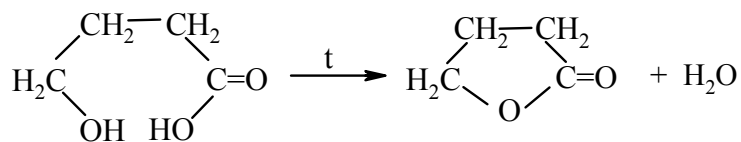
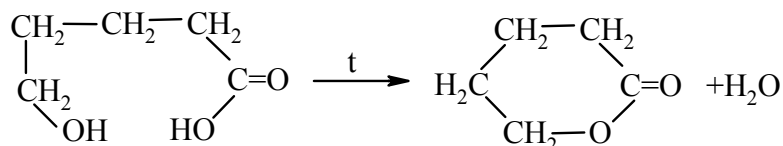


Stereoizomerai (optiniai izomerai, enantiomerai) skiriasi ne tik kai kuriomis fizikinėmis savybėmis, bet ir biologinėmis bei fiziologinėmis funkcijomis. Gyvame organizme paprastai egzistuoja vienas erdvinis izomeras.

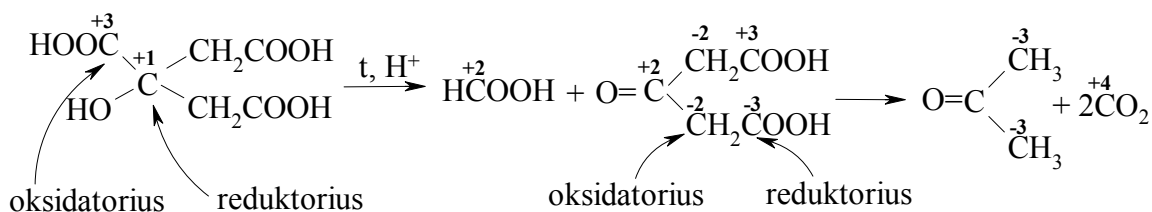
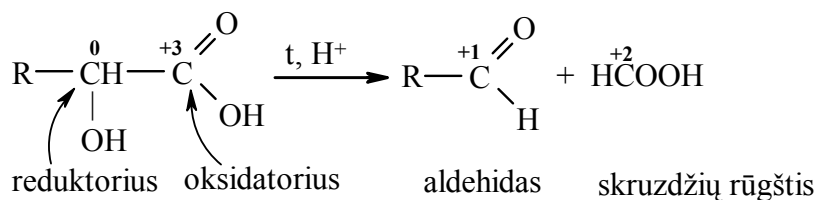
Specifinės hidroksikarboksirūgščių savybės – jų dehidratavimo reakcijos, vykstančios veikiant temperatūrai.



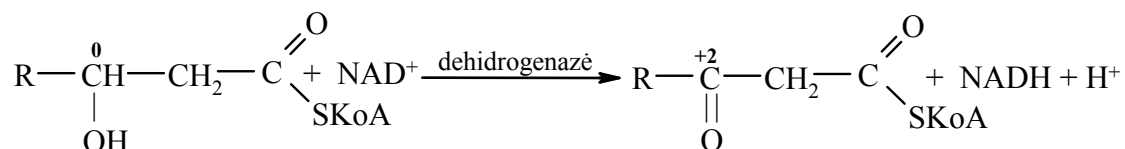
Panašios dehidratavimo reakcijos vyksta organizme (riebalų rūgščių β-oksidavimas ir citrinų rūgšties dehidratavimas Krebso cikle). Jas skatina fermentai dehidratazės.

 γ -hidroksisviesto rūgštis γ -butirolaktonas δ -hidroksivalerijono rūgštis δ -valerolaktonas

Vidinė molekulinė α -hidroksikarboksirūgščių oksidacinė-redukcinė dismutacija sklyant C-C ryšiui:

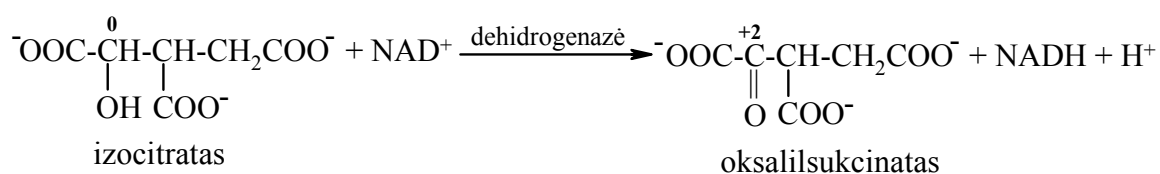


Organizme hidroksikarboksirūgštys dehidrinamos fermentų dehidrogenazių ir kofermento NAD^+ :



Tai svarbi riebalų rūgščių β -oksidavimo stadija.

Panaši reakcija vyksta Krebso cikle:



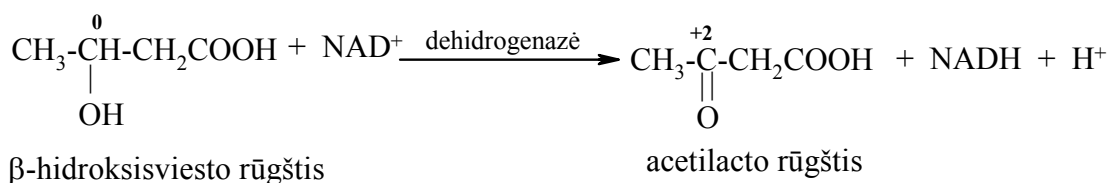
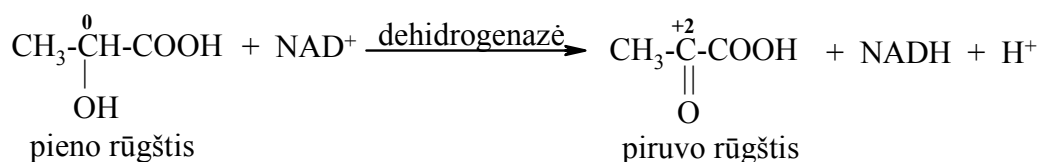
- **Oksokarboksirūgštys**

Skirstomos į aldo- ir ketokarboksirūgštis.

9 lentelė. **Biogeninės oksokarboksirūgštys ir jų biologinis vaidmuo**

Formulė	pKa	Trivialusis pavadinimas	Druskų pavadinimas	Biologinis vaidmuo
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$		Glioksilo	Glioksilatai	Tai vienintelis α-aldorūgštis. Aptinkama nenunokusiuose vaisiuose.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	2.49	Piruvo	Piruvatai	Svarbus biosistemų metabolitas.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	3.51	Acetilacto	Acetilacetatai	Susidaro vykstant riebalų rūgščių β-oksidavimui, kaupiasi sergant diabetu.
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$		Oksalilacto	Oksalilacetatai	Dalyvaujantis Krebso cikle metabolitas.
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$		α-ketoglutarato	α-ketoglutaratatai	Dalyvaujantis Krebso cikle ir glutamo beγ-aminosviesto rūgščių sintezėje metabolitas.

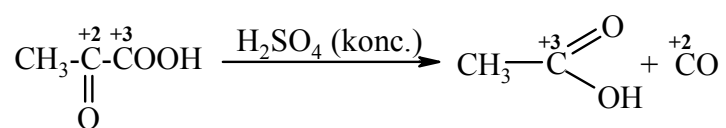
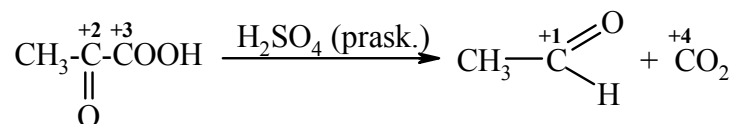
Oksokarboksirūgštys organizme susidaro iš hidroksikarboksirūgščių:



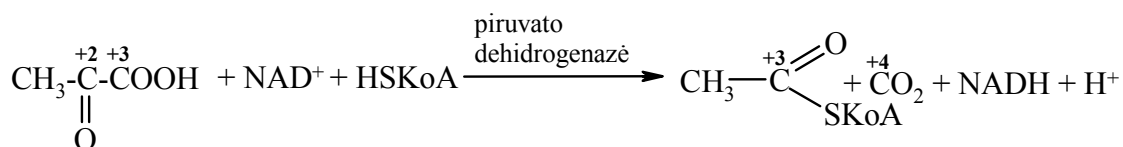
Oksokarboksirūgštys yra stipresnės už hidroksikarboksirūgštis. Organizmo bioterpėje (pH≈7) jos paprastai būna anijonų formos.

Dėl karbonil- ir karboksigrupių sąveikos oksokarboksirūgštims būdingos specifinės savybės, daugiausia tai oksidacinės-redukcinės dismutacijos reakcijos.

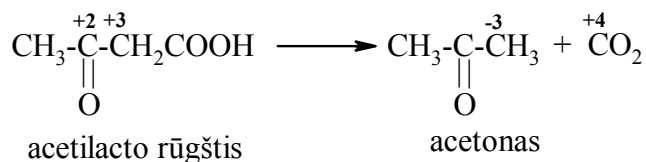
- *C-C ryšio skilimo reakcijos*



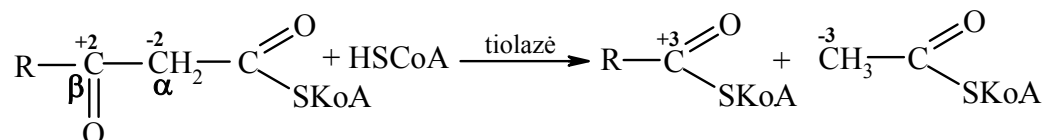
Piruvo rūgšties dekarboksilinimo reakcija vyksta ir organizme:



Palyginti su α-ketorūgštimis, β-ketorūgštys dekarboksilinasi lengviau.



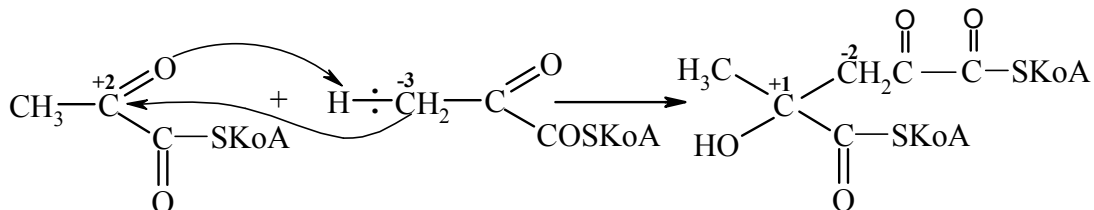
Organizme skyla C_β-C_α ryšys:



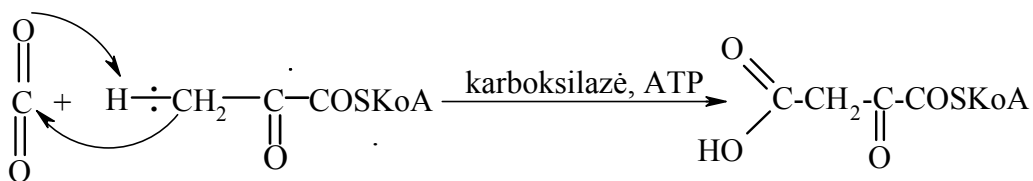
Šia reakcija baigiasi kiekvienas riebalų rūgščių β-oksido ciklas.

- *C-C ryšio susidarymo reakcijos*

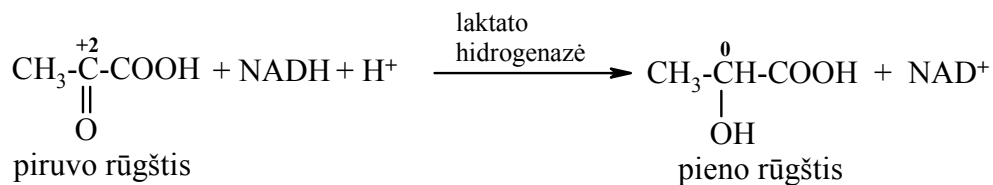
Oksokarboksirūgštys dalyvauja aldolinės kondensacijos reakcijose (A_N), kurių metu susidaro naujas C-C ryšys.



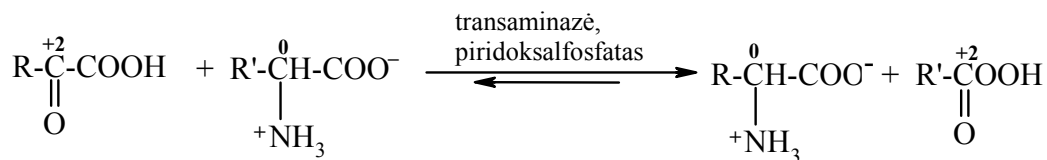
C-C ryšys susidaro karboksilinant oksokarboksirūgštis. Reakcijos metu pailgėja C atomų grandinė:



- *Redukcijos reakcijos*



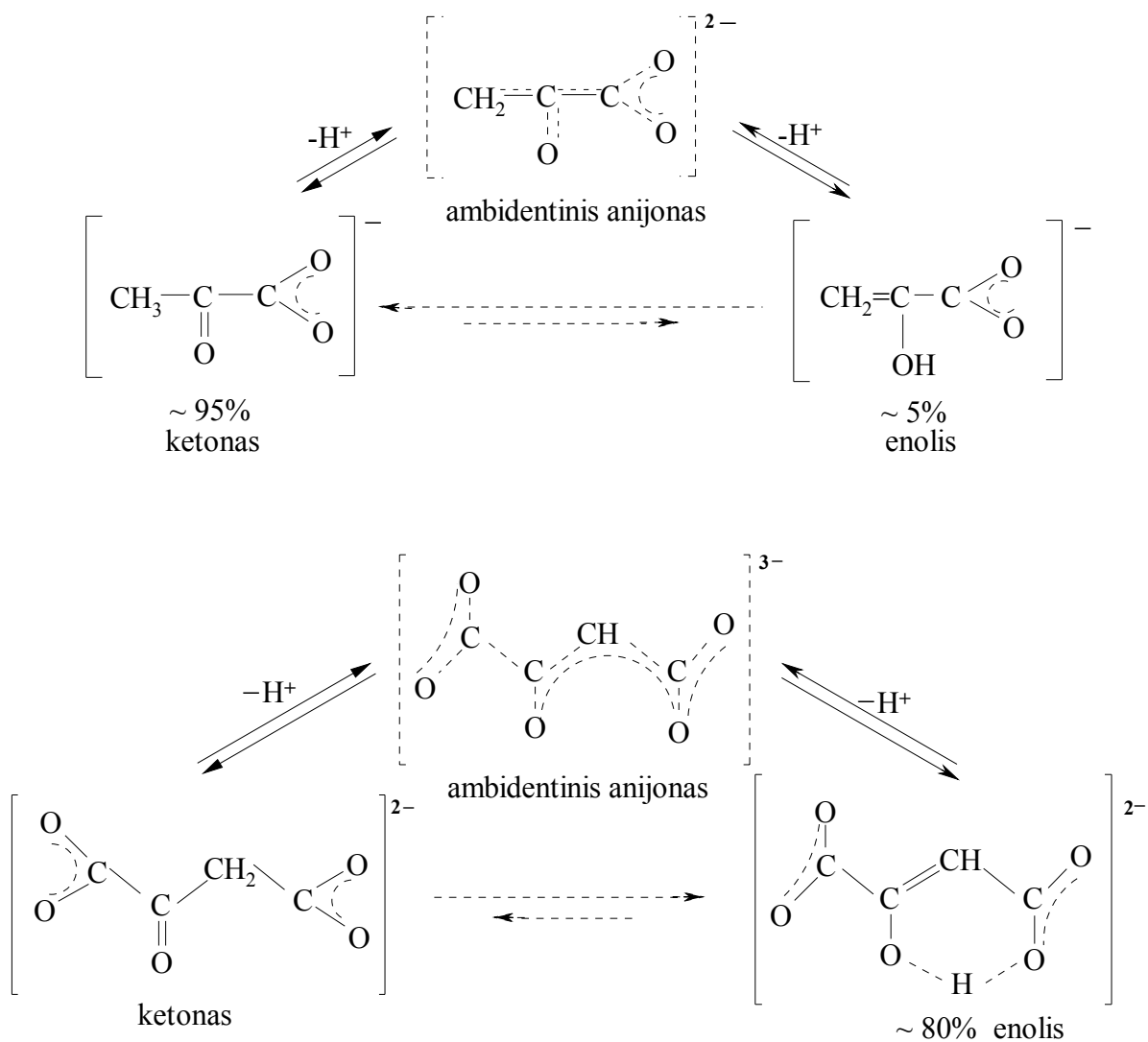
Ši reakcija vyksta organizmo raumenyse, kai trūksta O_2 .



Šia reakcija biosubstratai apsikeičia okso- ir aminogrupėmis.

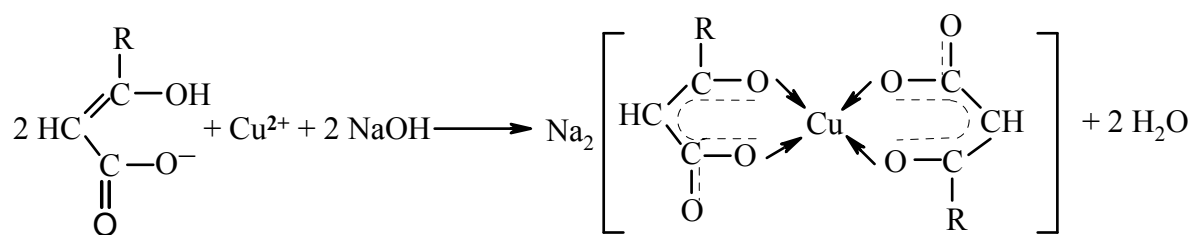
- *Ketoenolinė tautomerija*

Tautomerų pusiausvyrą organizme reguliuoja fermentai tautomerazės.



Vyrauja silpnesnėmis rūgštinėmis savybėmis pasižymintis tautomeras.

- *Kompleksodara*

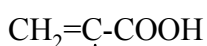


Šia oksokarboksirūgščių savybe pasinaudojama sintetinant vaistinius preparatus, skirtus šalinti iš organizmo toksinams jonams.

- **Nesočiosios karboksirūgštys**



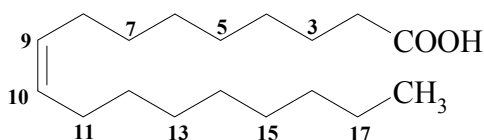
akrilo rūgštis
(propeno rūgštis)



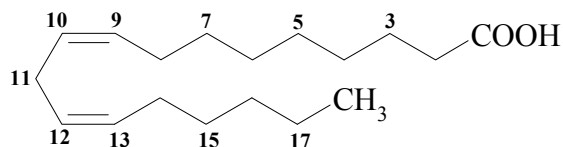
metakrilo rūgštis
(2-metilpropeno rūgštis)

Poliakrilatai taikomi stomatologijoje protezams, o vandeninės poliakrilatų emulsijos - medicininiams klijams ir minkštiesiems pleistrams gaminti.

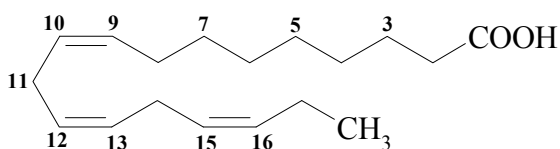
Svarbiausios ilgesnės anglies atomų grandinės nesočiosios karboksirūgštys yra šios: oleino rūgštis ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$), linolo rūgštis ($\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$), linoleno rūgštis ($\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$) ir arachidono rūgštis ($\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{COOH}$).



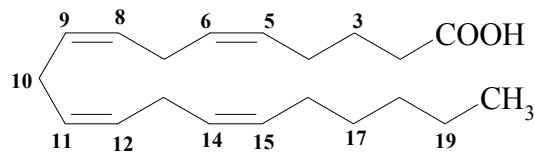
oleino rūgštis



linolo rūgštis



linoleno rūgštis



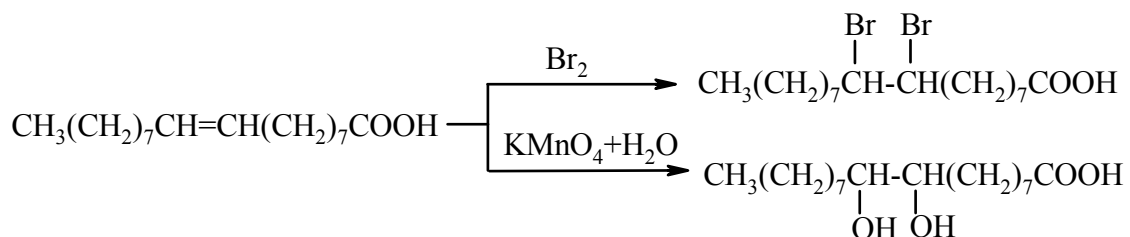
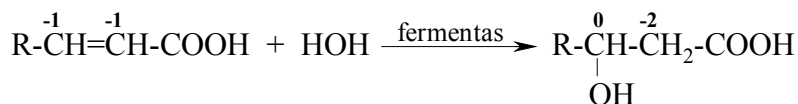
arachidono rūgštis

Gamtinėms nesočiosioms karboksirūgštims būdinga cis-konfigūracija ir U-forma, dėl kurios negalima tankioji molekulių sanglauda. Todėl normaliomis sąlygomis ilgesnės anglies atomų grandinės gamtinės nesočiosios karboksirūgštys yra skystos medžiagos. Jos yra pagrindiniai augalinių aliejų komponentai. Linolo, linoleno ir arachidono rūgščių žmogaus organizmas nesintetina. Jų (“nepakeičiamosios”) turi būti gaunama su maistu (~ 5

g per dieną). Šios rūgštys mažina cholesterolio kiekį kraujyje. Arachidono rūgštis reikalinga svarbiems bioregulatoriams – prostaglandinams susidaryti.

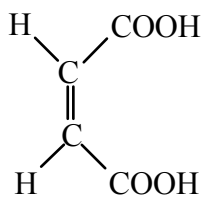
Biosistemose nesočiosios karboksirūgštys aptinkamos glicerolio esterų pavidalo (skystieji aliejai). α,β -nesočiosios rūgštys gyvame organizme susidaro riebalų rūgščių β -oksidavimo metu.

Nesočiosioms rūgštims būdingos dvigubąjo ryšio reakcijos.

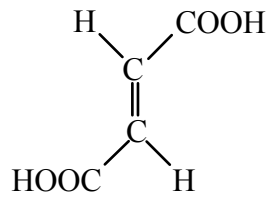


Dėl dvigubųjų ryšių buvimo gamtinės nesočiosios rūgštys ir jų funkciniai dariniai organizme oksiduojasi ir dėl to gali slopinti radikalinių oksidavimą (vienas augalinių aliejų naudingumo veiksniai). Oleino, linolo ir linoleno rūgštys hidrinasi iki stearino rūgšties $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$.

Paprasčiausios nesočiosios dirūgštys yra maleino ir fumaro rūgštys:



maleino rūgštis
(cis-izomeras)



fumaro rūgštis
(trans-izomeras)

Maleino rūgštis yra nuodinga ir gamtoje neaptinkama. Fumaro rūgštis yra augaluose, ypač daug - grybuose. Žmogaus organizme fumaro rūgštis dalyvauja metabolizme - prijungia H_2O ir sudaro obuolių rūgštį Krebso cikle.

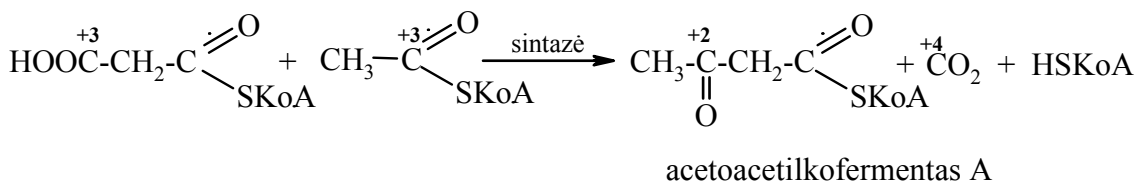
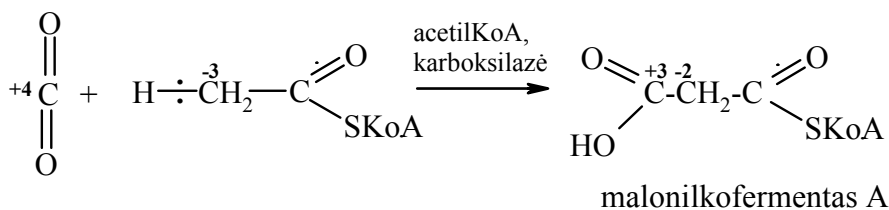
• *Pagrindinės karboksirūgščių metabolizmo reakcijos*

Daug karboksirūgščių yra gyvūnų ir ypač augalų ląstelėse. Jos yra pagrindiniai maisto medžiagų – riebalų, baltymų ir angliavandenių – kitimo produktai. Be to, daugelis esančių ląstelėje arba patenkančių į ją organinių medžiagų paskutiniuose katabolizmo* (disimiliacijos) etapuose virsta vienokia ar kitokia karboksirūgštimi.

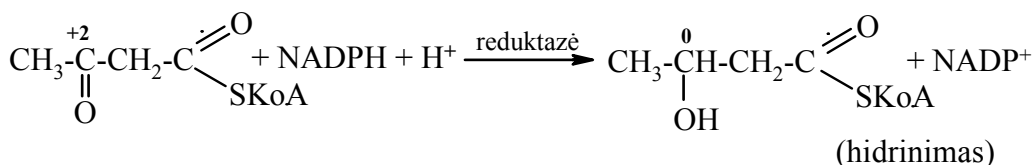
Tuo pačiu metu karboksirūgštys sintetamos ląstelėse, t.y., jos yra anabolizmo** (asimiliacijos) produktai, kadangi jos būtinos ląstelės ir apskritai viso organizmo gyvybingumui.

• *Riebalų rūgščių biosintezė*

Organizme riebalų rūgščių biosintezė – tai daugelio stadijų ciklinis procesas. Nors jis prasideda HSKoA acetilinimu ir CH_3COSKoA susidarymu, tačiau pirmąją stadiją laikoma CO_2 kondensacija su CH_3COSKoA , kurios metu susidaro malonilkofermentas A:



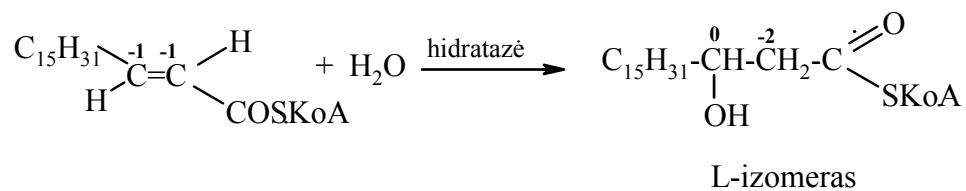
Acetoacetilkofermento A karbonilgrupė redukuojama trimis stadijomis:



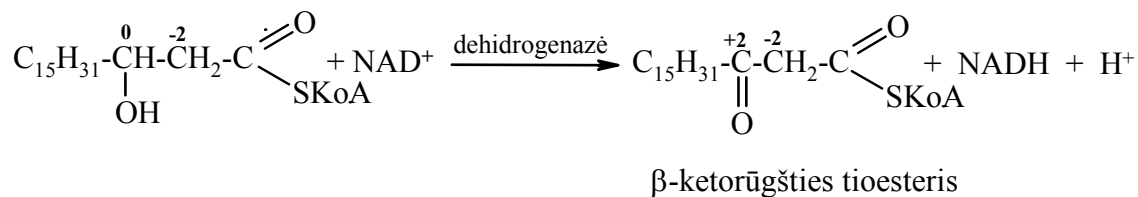
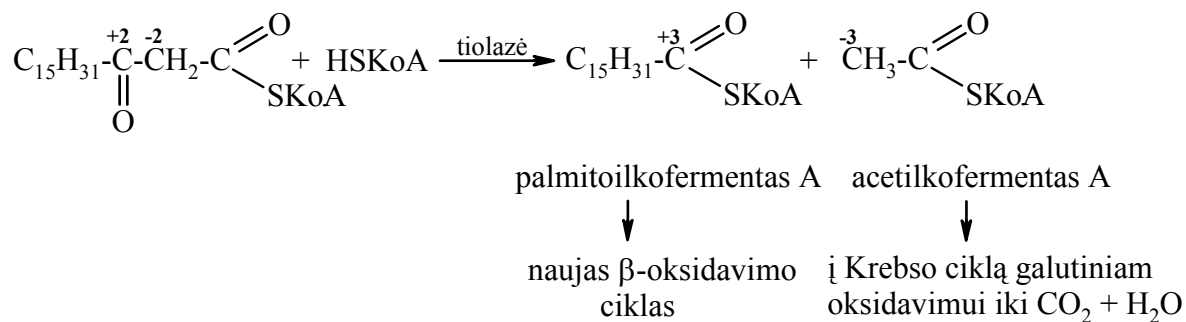
* Katabolizmas (disimiliacija) – sudėtingų organinių medžiagų skaidymas į paprastesnes išsiskiriant energijai, kuri panaudojama gyvybiniais procesams.

** Anabolizmas (asimiliacija) – maisto medžiagų pavertimas sudėtingesne organine medžiaga. Asimiliacija ir disimiliacija kartu sudaro organizmo medžiagų apykaitą (metabolizmą).

2 reakcija. Hidratavimas



3 reakcija. Dehidrinimas

4 reakcija. Skaidymas (C_β - C_α skilimas)

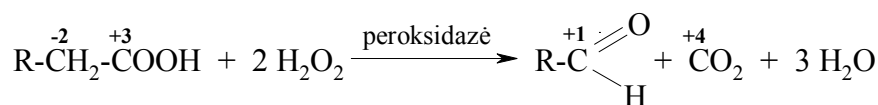
Vieno ciklo rezultatas – anglies atomų grandinė sutrumpėja dviem C atomais.

Oksiduojant vieną molekulę stearino rūgšties iki CO₂ ir H₂O, iš viso susidaro 146 ATP molekulės. Taigi riebalų rūgščių oksidavimas yra labai svarbus organizmo energinis procesas.

- Riebalų rūgščių α-oksidasimas

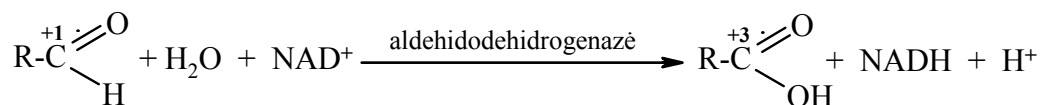
Tai ciklinio pobūdžio procesas, vykstantis augaluose.

1 reakcija. Oksidavimas



Anglies atomų grandinė sutrumpėjo vienu C atomu.

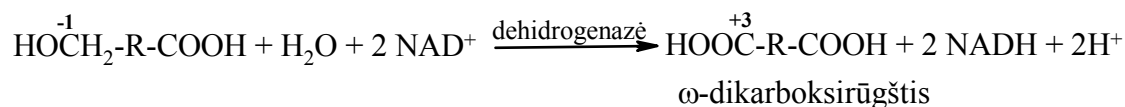
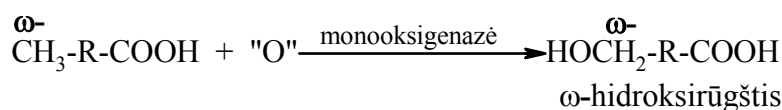
2 reakcija. Hidratavimas ir oksidavimas



Toliau ciklas kartojasi.

- *Riebalų rūgščių ω-oksidavimas*

Gyvūnų kepenyse ir kai kuriuose mikroorganizmuose yra fermentų sistema, kuri riebalų rūgštis oksiduoja galine (ω-) CH₃-grupe.



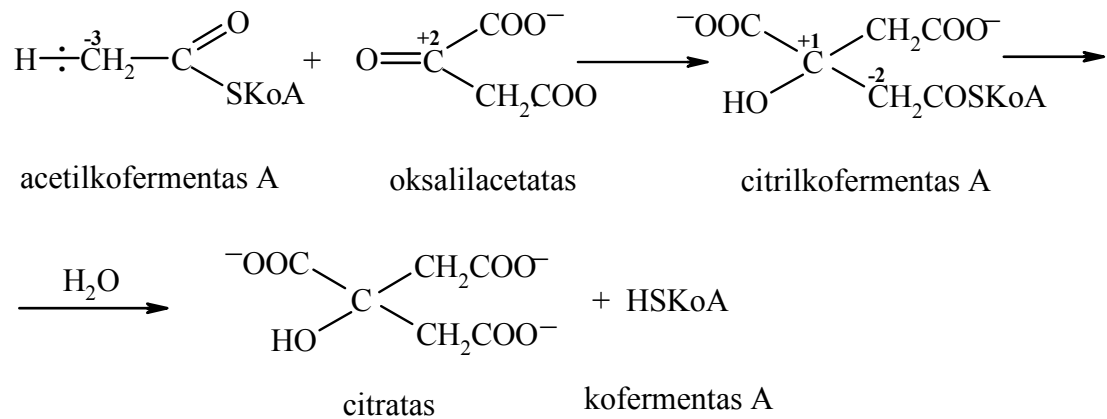
Toliau ω-dikarboksirūgštis bet kuriuo galu dalyvauja β-oksidavimo cikle (C atomų grandinė trumpėja dviem C atomais).

Nešakotų C atomų grandinių riebalų rūgščių oksidavimas vyksta sklandžiai bet kuriuo nagrinėtu būdu. Jeigu grandinėje pasitaiko atšaka (alkilas ar fenilas) – biologinis oksidavimas toje vietoje nutrūksta. Tai reikia turėti galvoje sintetinant skalbimo priemones, kad jų oksidavimo produktais nebūtų teršiama aplinka.

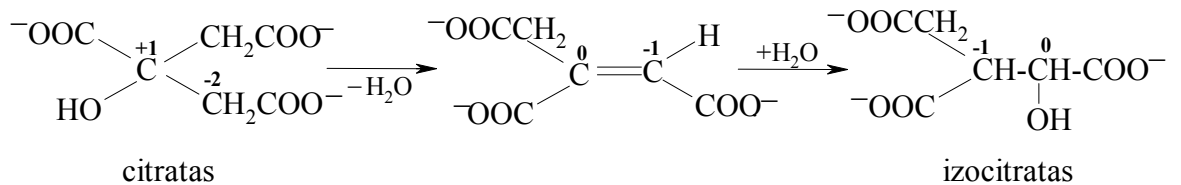
- *Trikarboksirūgščių ciklas (Krebso ciklas, citrinų rūgšties ciklas)*

Trikarboksirūgščių ciklo suminė reakcija – acto rūgšties oksidavimas iki CO₂ ir H₂O. Šis procesas gali virsti energijos šaltiniu arba sudaryti tarpinius, biosintezėms reikalingus junginius. Acto rūgštis į Krebso ciklą įeina acetilkofermento A pavidalo.

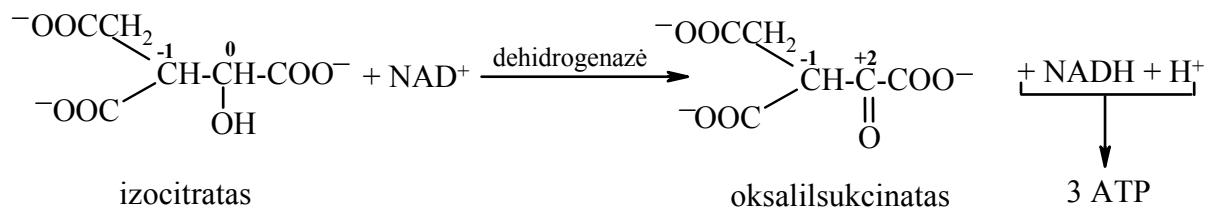
1-oji s t a d i j a



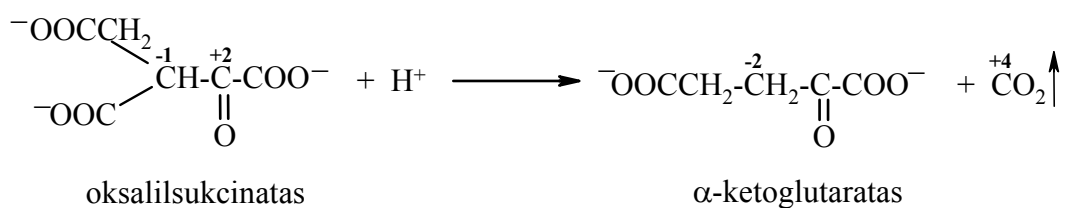
2-oji s t a d i j a



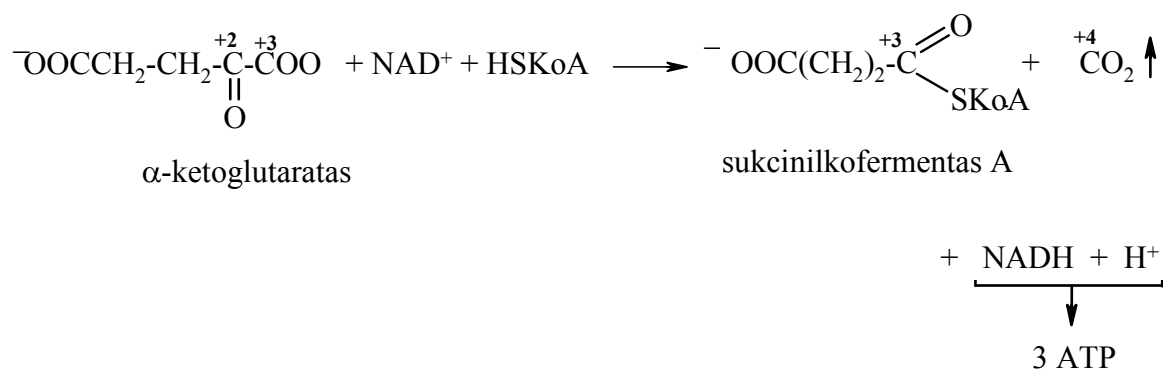
3-oji s t a d i j a (a)



3-oji s t a d i j a (b)

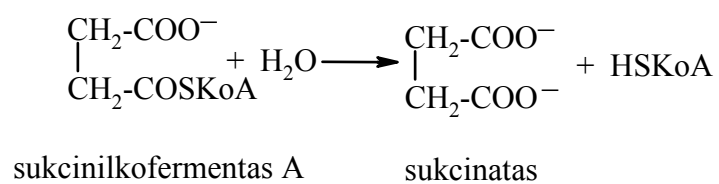


4-oji stadija

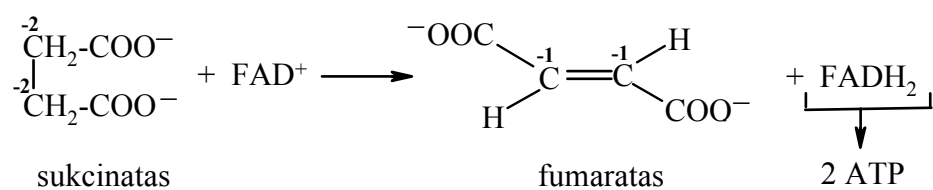


Šia stadija baigiasi acetilkofermento A oksidavimas iki CO_2 ir H_2O .

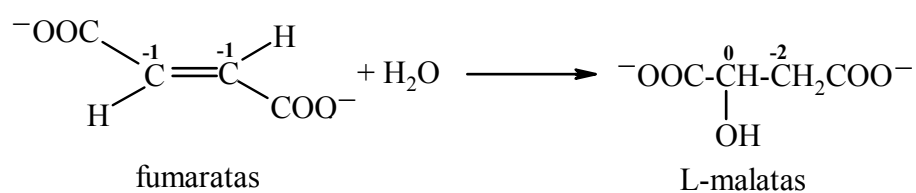
5-oji stadija



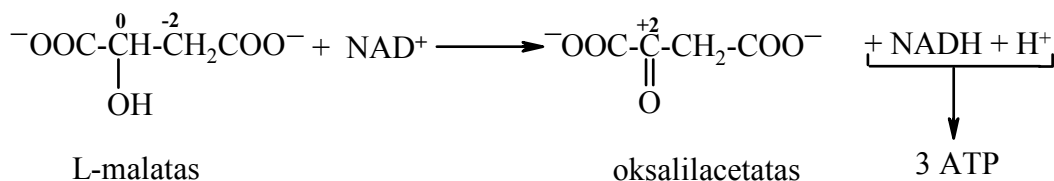
6-oji stadija



7-oji stadija



8-oji s t a d i j a

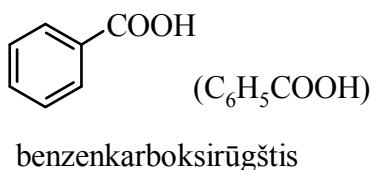


Susidaręs oksalilacetatas vėl reaguoja su nauja acetilkofermento A molekule (1 stadija).

Iš 11 Krebso ciklo reakcijų 9-iose vyksta oksidacinis-redukcinis disproporcionavimas (5-iose reakcijose jis yra tarpmolekulinio, o 4-iose – vidinio molekulinio pobūdžio) dalyvaujant C atomams. Krebso ciklo metu oksiduojant 1 molekulę acetilkofermento A susidaro 2 molekulės CO₂, 3 molekulės NADH, 1 molekulė FADH₂ ir 1 molekulė GTP. NADH ir FADH₂ toliau oksiduojasi oksidacinio fosforilavimo metu.

Visiško 1 molekulės palmitino rūgšties (C₁₅H₃₁COOH) oksidavimo (įskaitant ir β-oksidavimą) metu mitochondrijoje sintetamos 129 molekulės ATP, o 1 molekulės stearino rūgšties (C₁₇H₃₅COOH) – 146 molekulės ATP. Krebso ciklo fermentų darbas labai patikimas. Nežinoma jokių patologijų būsenų, kurios slopintų šių fermentų aktyvumą. Tai rodo Krebso ciklo reakcijų svarbą organizmui ir puikią jų apsaugą nuo išorinių veiksnių.

- *Aromatinės karboksirūgštys ir jų dariniai – vaistinės medžiagos*

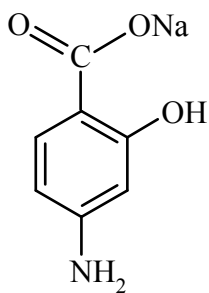
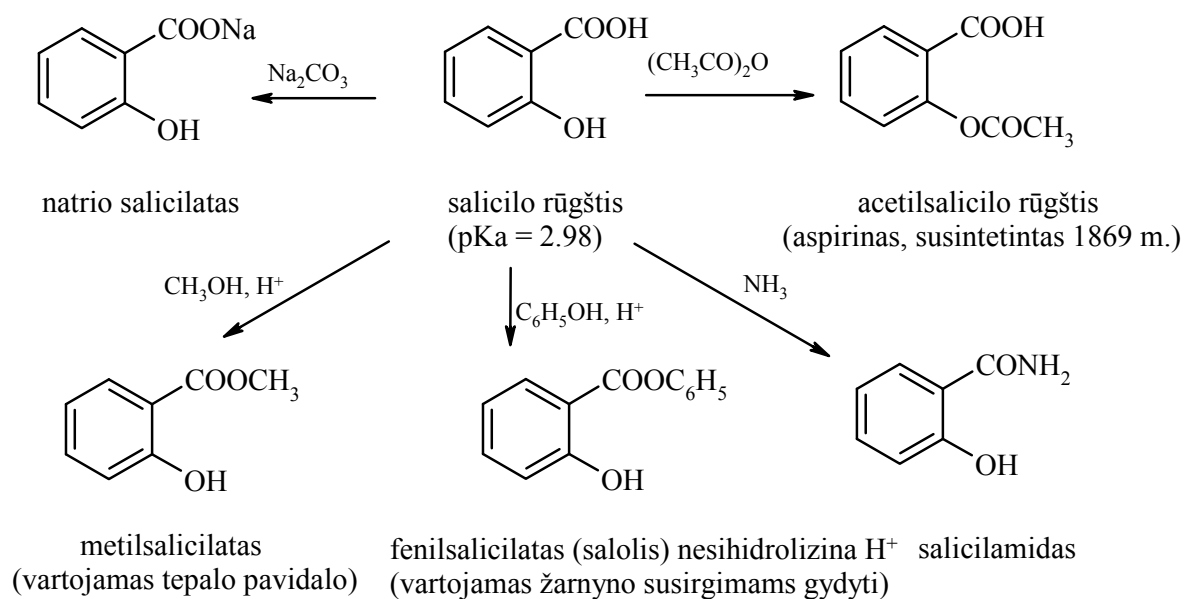


Paprasčiausia aromatinė rūgštis yra benzenkarboksirūgštis. Gamtoje jos randama spanguolėse, bruknėse, kai kuriuose balzamuose ir dervose. Žolėdžių gyvūnų šlapime jos yra hipūro rūgšties, C₆H₅CONHCH₂COOH, pavidalo. Pastaroji susidaro kepenyse iš benzenkarboksirūgšties ir glicino. Iš organizmo pasišalina su šlapimu. Taigi glicinas detoksikuoja iš augalinio maisto susidariusią benzenkarboksirūgštį.

Aromatinių rūgščių cheminės savybės panašios į alifatinių. Aromatinės rūgštys sudaro druskas, esterius bei amidus. Reakcijos vyksta žiede pagal S_E reakcijų mechanizmą ir susidaro m-pakeisti junginiai.

- *Salicilo rūgšties dariniai*

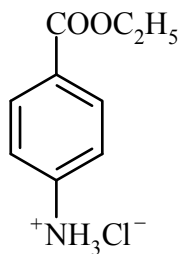
Ievų lapuose aptinkamų salicilatų gydomosios savybės buvo žinomos senovėje. Tų laikų medikai lapus sėkmingai naudojo skausmui malšinti, karštligei slopinti.



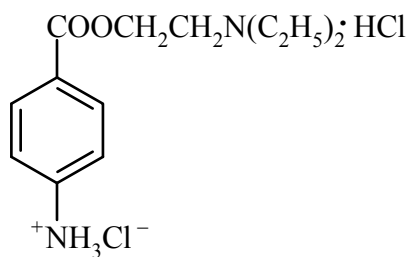
natrio p-aminosalicilatas (PASR), PAS(Na)
(vaistas nuo tuberkuliozės)

- 4-Aminobenzenkarboksirūgšties dariniai (anestetikai)

Anestetikai mažina organizmo jautrumą.



anestezinas



novokainas

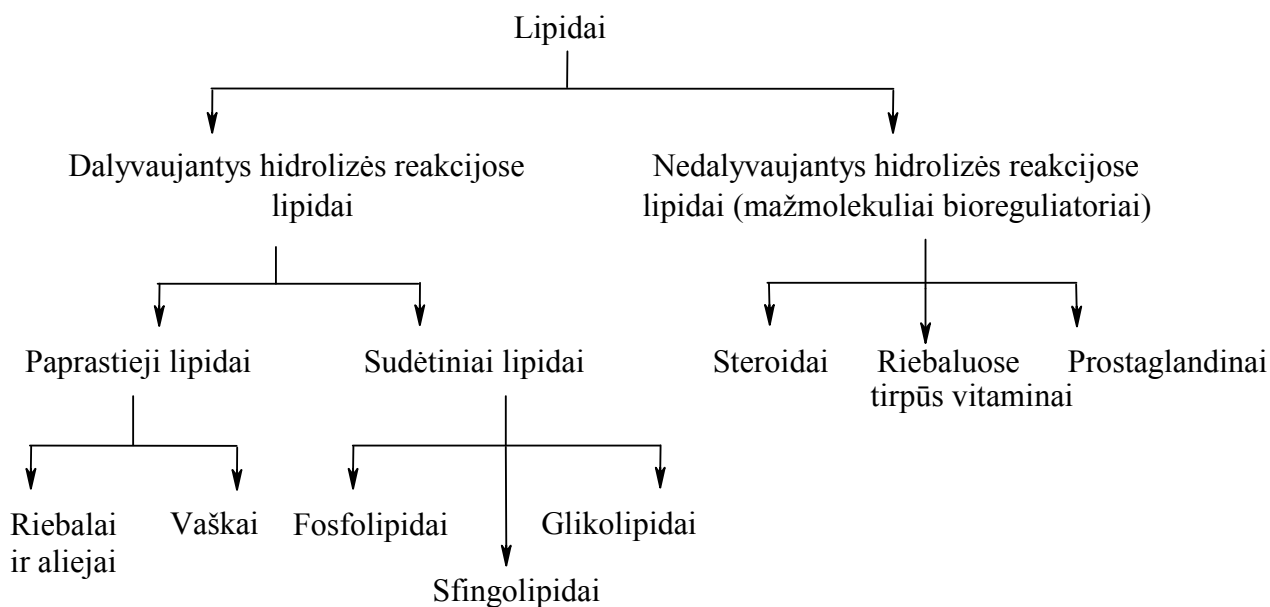
Išmokę šį skyrių, turite žinoti:

- ☐ karboksirūgščių ir jų darinių struktūrą, klasifikavimą, nomenklatūrą;
- ☐ karboksirūgščių ir jų darinių rūgštinės-bazinės, elektrofilinės-nukleofilinės, oksidacinės-redukcines bei kompleksdarines savybes;
- ☐ pagrindines karboksirūgščių metabolizmo organizme reakcijas.

6. LIPIDAI

Lipidai (graik. *lipos* - riebalai) - tai iš gyvulinių, augalinių ir mikrobiologinių objektų išskirtas įvairių organinių medžiagų, turinčių bendrą savybę - netirpstančių vandenyje ir gerai tirpstančių organiniuose tirpikliuose, mišinys.

6.1. Klasifikavimas

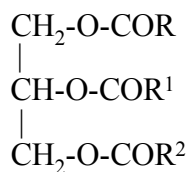


Paprastieji lipidai hidrolizės metu sudaro du komponentus: alkoholius ir karboksirūgštis.

Sudėtiniai lipidai hidrolizės metu sudaro dar ir kitų komponentų, dažniausiai fosforo rūgštį, aminoalkoholius ar angliavandenius.

6.2. Riebalai ir vaškai

Gamtiniai gyvuliniai ir augaliniai riebalai (aliejai) yra triacilgliceroliai (TAG), t.y. glicerolio ir riebalų rūgščių esteriai. Jų bendroji formulė:



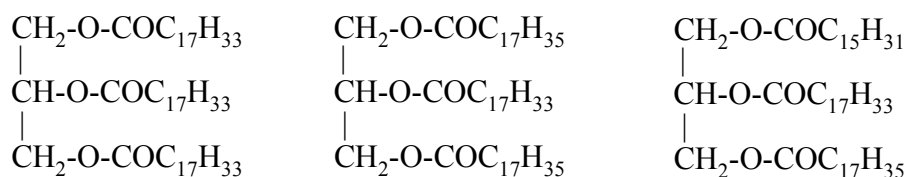
Kadangi visų gamtinių riebalų sudėtyje alkoholis yra vienas ir tas pats, glicerolis, tai iš esmės jie skiriasi riebalų rūgščių struktūra.

Gamtinių riebalų rūgščių sudėtyje yra C_4 - C_{22} , tačiau dažniausiai pasitaiko C_{16} ir C_{18} . Dažniausiai pasitaikančios sočiosios riebalų rūgštys yra stearino ($C_{17}H_{35}COOH$) ir palmitino ($C_{15}H_{31}COOH$) rūgštys, o nesočiosios - oleino ($C_{17}H_{33}COOH$), linolo ($C_{17}H_{31}COOH$) ir linoleno ($C_{17}H_{29}COOH$) rūgštys.

Gyvūnų triacilgliceroliuose paprastai vyrauja sočiosios riebalų rūgštys - stearino ir palmitino. Todėl gyvūnų riebalai paprastai yra kieti. Žmogaus riebaluose (lydymosi temperatūra nuo $0,5\text{ }^{\circ}C$ iki $40\text{ }^{\circ}C$) vyrauja nesočiosios riebalų rūgštys. Jų santykis su sočiosiomis rūgštimis – 3 : 2 (palmitino 25 proc., stearino 8 proc., oleino 50 proc., linolo 10 proc.). Organų riebalai (pvz., kepenų) nesočiųjų riebalų rūgščių turi daugiau, negu depų riebalai (poodinis riebalų sluoksnis, taukinė).

Augalų riebalai (aliejai) dažniausiai sudaryti iš nesočiųjų riebalų rūgščių.

Triacilgliceroliai gali turėti vieną, du arba tris skirtingus acilikučius:



Acilo liekanos daugelyje riebalų pasiskirsčiusios pagal "tolygaus pasiskirstymo" principą. Pavyzdžiui, kakavos aliejuje maždaug vienodais kiekiais esančių palmitino, stearino ir oleino rūgščių liekanų daugiausia (apie 55 proc.) aptinkama oleoilpalmitoilstearoilglicerolio pavidalo, o tripalmitoil-, tristearoil- ir trioileilglicerolių kiekiai yra nedideli. Gamtiniuose riebaluose 2-oji glicerolio padėtis paprastai yra užimta nesočiosios rūgšties liekanos.

● *Fizikinės riebalų savybės*

Gyvūnų riebalai dažniausiai yra kieti (jų sudėtyje yra daug sočiųjų riebalų rūgščių), o augalų riebalai - skysti (jų sudėtyje yra daug nesočiųjų riebalų rūgščių). Daugeliui kietų riebalų būdingos dvi lydymosi temperatūros: šildomi jie išsilydo, toliau šildomi sukietėja, o paskui išsilydo antrą kartą (poliforminės kristalinės formos).

Pagrindiniuose riebalų molekulių struktūriniuose fragmentuose vyrauja nepoliniai (C-C, C-H) ryšiai. Dėl to riebalų molekulėms būdingos hidrofobinės (lipofilinės) savybės. Riebalai gerai tirpsta organiniuose tirpikliuose: benzine, eteryje, chloroforme, o aliejai naudojami parfumerijoje kvapniosioms medžiagoms tirpinti. Dėl vyraujančių nepolinių ryšių molekulėse riebalai yra mažai laidūs elektrai ir šilumai (saugo nuo šalčio ir šilumos).

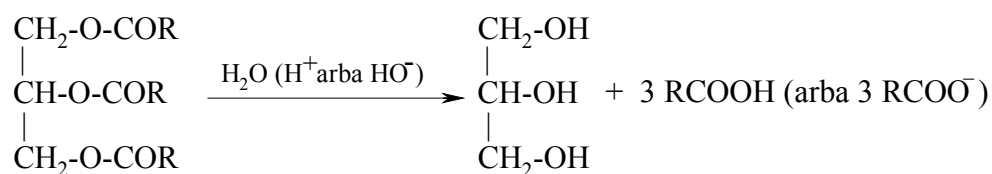
Riebalai praktiškai netirpsta vandenyje, tačiau gali sudaryti emulsijas, stabilizuojamas emulgatorių (tulžies rūgščių, baltymų, muilų ir kt. medžiagų). Riebalų emulsijų susidarymas yra reikšmingas gyvybiniam organizmo procesams. Virškinami riebalai iš pradžių emulguojami, o paskui hidrolizuojami. Gamtinės, stabilizuotos baltymų, riebalų emulsijos pavyzdys - pienas. Pieno riebalai yra lengvai virškinami, kadangi yra emulguoti.

Riebalams oksiduojantis organizme iš 1 g riebalų išsiskiria 39 KJ šilumos. Tai 2 kartus daugiau, negu oksiduojantis angliavandeniams ar baltymams. Paprastai riebalai sudaro 20proc. žmogaus masės ir yra jo energijos atsargos. Kita svarbi riebalų oksidavimo savybė yra ta, kad 1 g riebalų yra 1,4 g vadinamojo endogeninio vandens šaltinis. Endogeninis vanduo yra reikšminga bendrojo organizmo vandens balanso sudedamoji dalis.

- ***Cheminės riebalų savybės***

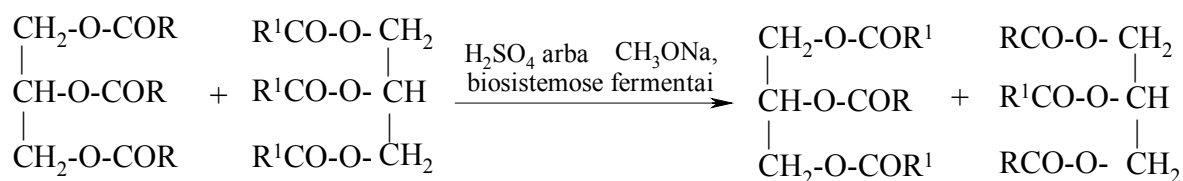
- *Hidrolizė*

Hidrolizuojant riebalus vandeniu, dalyvaujant mineralinėms rūgštims ar šarminių metalų hidroksidams, gaunami glicerolis ir riebalų rūgštys ar riebalų rūgščių druskos (muilai).



Riebalų hidrolizė - pirmoji riebalų metabolizmo organizme cheminė stadija. Riebalų hidrolizę organizme katalizuoja kasos fermentai lipazės.

- *Riebalų transacilinimas (peresterinimas)*



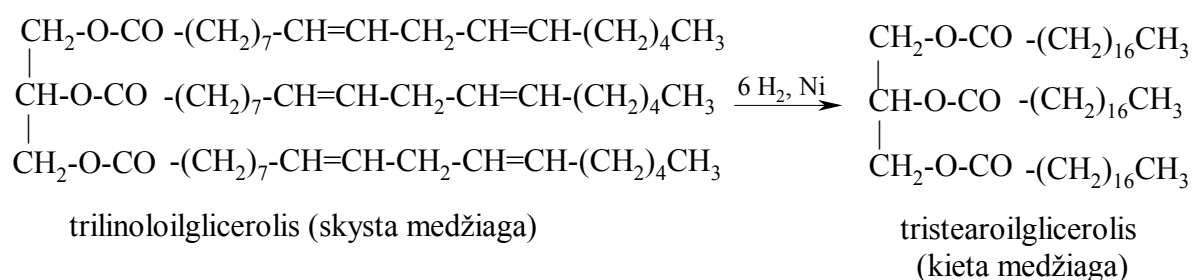
Tarpmolekulinis ir vidinis molekulinis transacilinimas keičia riebalų ir aliejų savybes. Ši reakcija taikoma maisto pramonėje gaminant maistinius riebalus, turinčius tam tikrų savybių.

- *Riebalų jungimosi reakcijos*

Skystieji riebalai, turintys nesočiųjų rūgščių liekanų, lengvai prisijungia halogenus, vandenį ir amoniaką.

Jodo skaičius rodo riebalų nesotumo laipsnį, t.y. dvigubųjų ryšių skaičių riebalų molekulėse. Jodo kiekis gramais, kurį prisijungia 100 g tiriamųjų riebalų, vadinamas jodo skaičiumi. Kuo didesnis jodo skaičius, tuo skystesni riebalai.

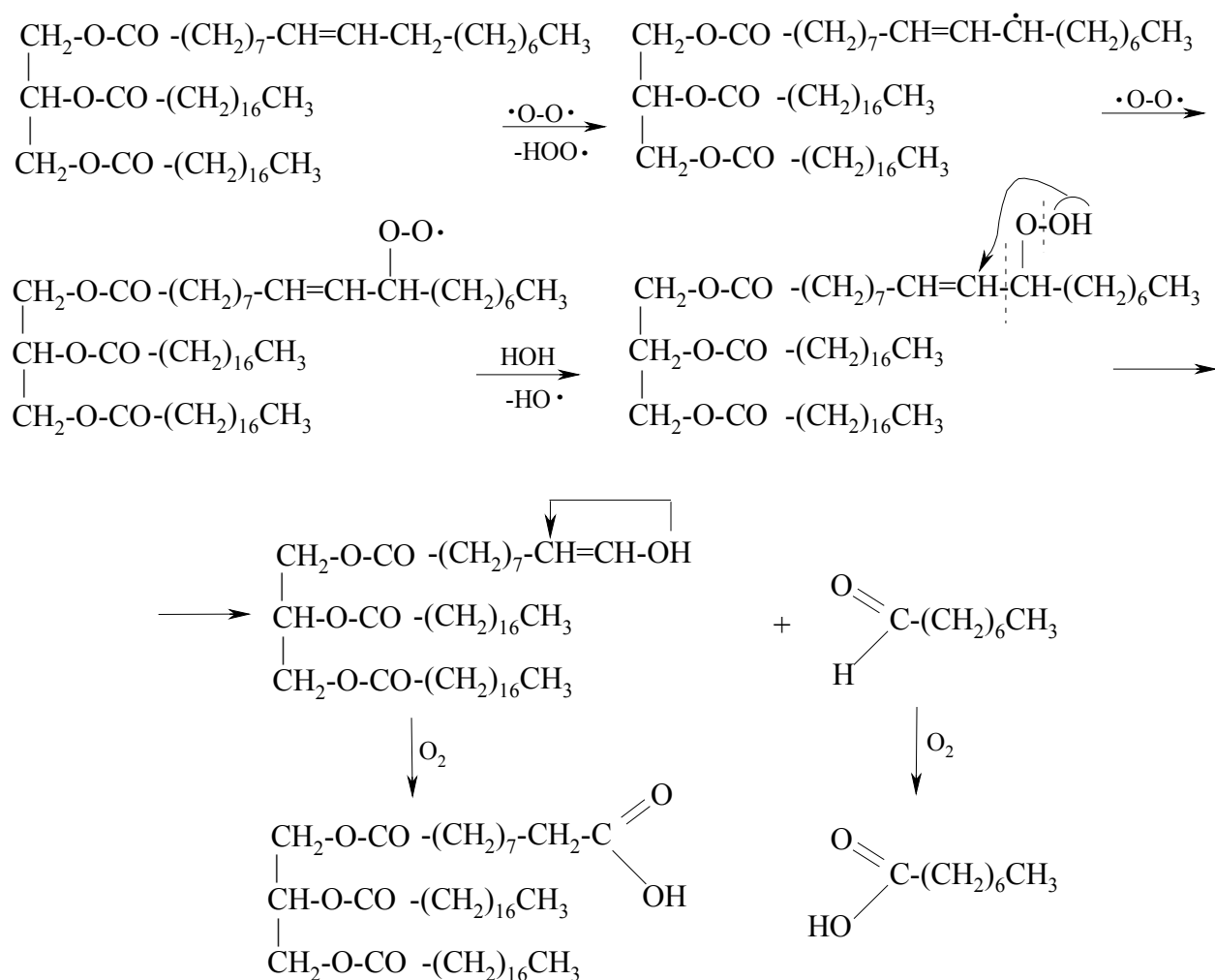
Riebalai pramonėje hidrinami dideliame slėgyje, 160-200 °C temperatūroje, naudojant katalizatorius.



Hidrinimo metu skysti riebalai virsta kietais. Sukietinti riebalai vartojami margarinui, geros kokybės muilams bei tepalams gaminti.

• *Riebalų oksidavimo reakcijos*

Daugelis riebalų, laikomi šviesoje ir ore, apkarsta; atsiranda nemalonūs skonis ir kvapas. Viena riebalų gedimo priežasčių - oksidavimasis oro deguonimi, kuris suskaido anglies atomų grandinę, dėl to susidaro mažmolekuliai aldehydai, ketonai arba karboksirūgštys, suteikiantys riebalams nemalonų kvapą bei skonį.



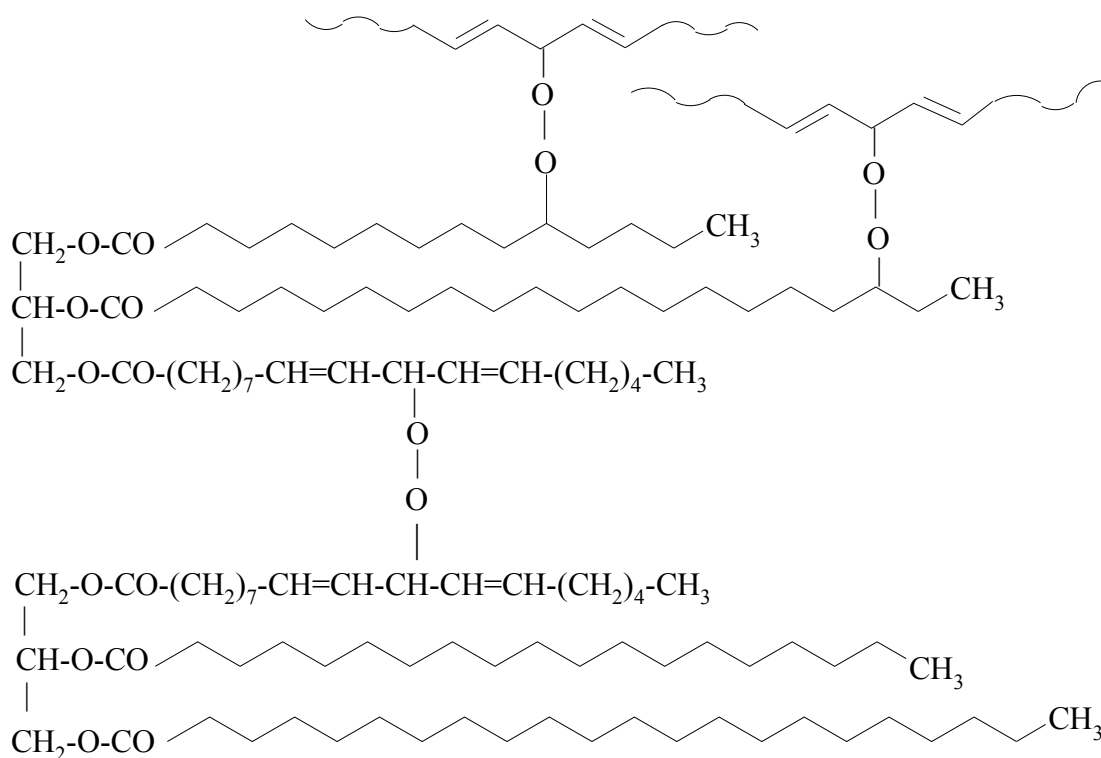
Radikalinės oksidacijos procesų metu pažeidžiami membranų lipidai. Ląstelės tampa laidžios įvairioms medžiagoms.

Riebalų oksidavimą lėtina antioksidatoriai: įvairūs alkilpakeisti fenoliai arba hidrochinonai, kurie būdami reduktoriai sujungia aktyviųjų deguonies formų radikalus (pvz., HO \cdot).

- *Riebalų polimerizacijos reakcijos*

Riebalų autooksidacijos metu vykstant polimerizacijai aliejai kietėja - džiūsta (naudojami apsauginėms plėvelėms gauti). Pagal šį požymį aliejai skirstomi į tris kategorijas: džiūstančiuosius, pusiau džiūstančiuosius ir nedžiūstančiuosius.

Džiūstančiųjų riebalų nesočiųjų rūgščių liekanų metileno grupės, esančios tarp dvigubųjų ryšių, yra labai aktyvios. Reaguojant su oro deguonimi, šiose vietose pirmiausia susidaro hidroperoksidai, o toliau - "susiūti" peroksidai:



Užtepant ploną tokių aliejų sluoksnį, jo paviršiuje susidaro elastinė, blizganti, patvari plėvelė.

- *Vaškai*

Vaškas - tai sočiųjų arba nesočiųjų riebalų monokarboksirūgščių ir didelės molekulinės masės linijinės struktūros pirminių monohidroksilinių alkoholių esteris. Vaškus sudarančios rūgštys ir alkoholiai dažniausiai turi lyginį C atomų skaičių (C₁₆-C₃₆).

Be to, juose yra laisvųjų riebalų rūgščių, alkoholių bei didesnės molekulinės masės angliavandenilių.

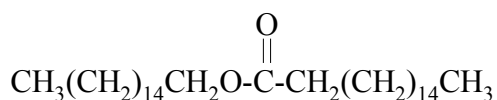
Vaškai tirpsta organiniuose tirpikliuose, netirpsta H_2O . Daugelis vaškų lydosi 40-90 °C temperatūroje.

Vaškai hidrolizuojasi sunkiau nei riebalai.

Vaškai skirstomi į augalų ir gyvūnų. Augaluose vaškai sudaro apie 80 proc. visų lipidų. Augalų vaškų sudėtyje yra daug alkanų. Augalų vaškai sudaro lapų, sėklų, vaisių ir uogų apsaugines plėveles, kurios augalus saugo nuo kenkėjų, ligų, taip pat kad augalai be reikalo neprarastų vandens. Augaliniai vaškai naudojami farmakologijoje ir kosmetikoje.

Bičių vašką išskiria bičių liaukos. Jame yra 70-74 proc. miricilpalmitato $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$, 10-14 proc. laisvos cerotino rūgšties $C_{25}H_{51}COOH$ ir 12-17 proc. sočiųjų angliavandenilių.

Iš jūrų žinduolio kašaloto galvos išskirtas spermacetas, kurio pagrindinė sudedamoji dalis yra cetilpalmitatas:



Gyvūnų vaškai naudojami medicinoje ir parfumerijoje įvairiems tepalams ir kremams gaminti.

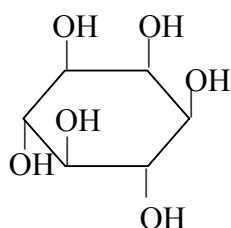
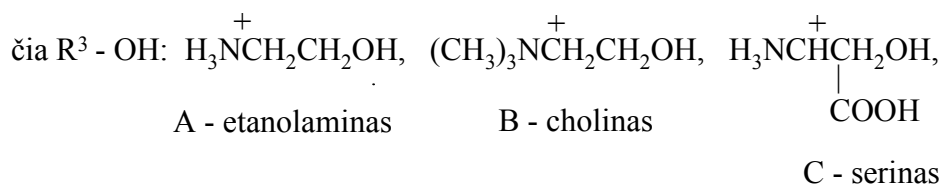
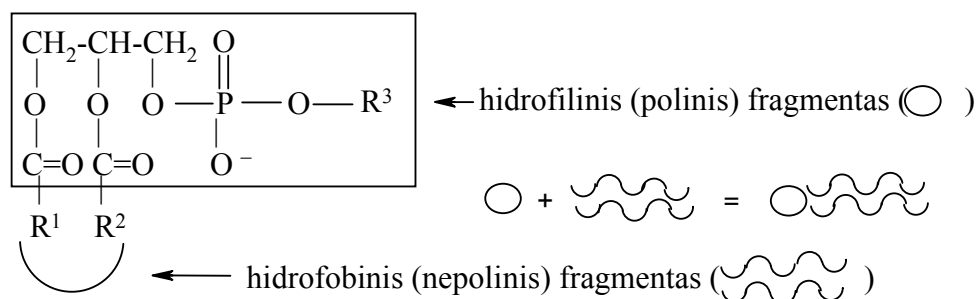
6.3. Sudėtiniai lipidai

Dalyvaujančių hidrolizės reakcijose sudėtinių lipidų molekulės skiriasi nuo riebalų molekulių tuo, kad turi pakankamai galingą hidrofilinį (polinį) fragmentą, kurį sudaro glicerolis, fosforo rūgšties dariniai arba sacharidas, ir du lipofilinius (nepolinius) fragmentus - angliavandenilių radikalus. Jie yra efektyvios paviršinio aktyvumo medžiagos (PAM), galinčios sąveikauti su riebalais ir su vandeniu. Šie junginiai yra biologinių membranų struktūriniai komponentai. Juos žymi



• Fosfolipidai

Gamtiniai fosfolipidai yra L-fosfatido rūgšties dariniai:



D - inozitas

R_1CO - sočiosios riebalų rūgšties acilas;
 R_2CO - nesočiosios riebalų rūgšties acilas

A - *fosfatidiletanolaminai* (kefalinai, graik. *kephale* – galva), išskirti iš galvos smegenų audinių.

B - *fosfatidilcholinali* (lecitinai), išskirti iš kiaušinio trynio (graik. *lekithos* - trynys).

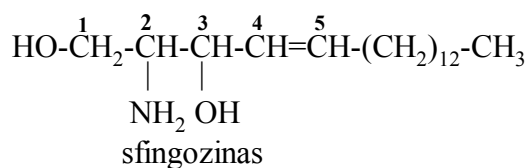
C – *fosfatidilserinai*, išskirti iš širdies raumėnų, smegenų ir kepenų.

D - *fosfatidilinozitali*, išskirti iš širdies ir kepenų ląstelių.

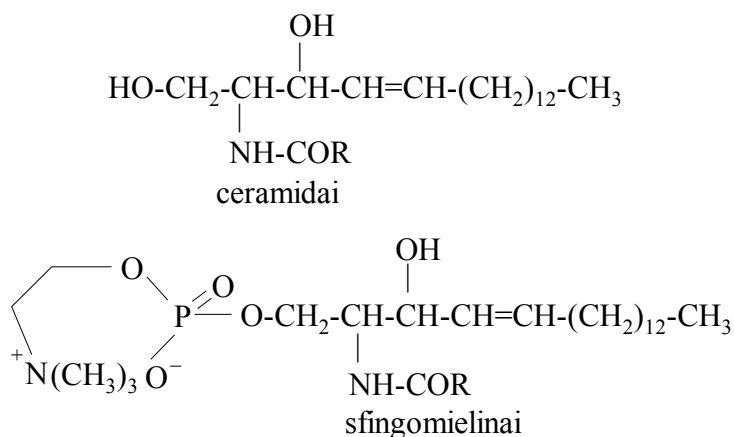
Fosfolipidai - ląstelių membranų sudedamoji dalis.

• Sfingolipidai

Sfingolipidai - fosfolipidų struktūriniai analogai, kuriuose vietoje glicerolio yra sfingozino.



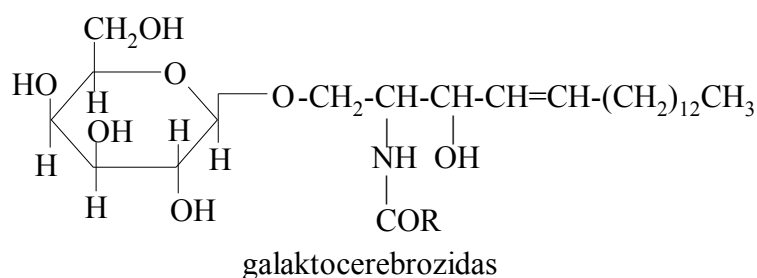
Labiausiai paplitę sfingolipidai yra ceramidai ir sfingomielinai.



Čia RCO - riebalų rūgščių acilas

Sfingolipidai yra taip pat biomembranų komponentai. Jie oksiduojasi sunkiau už fosfolipidus, netirpūs eteryje (naudojantis šia savybe jie atskiriami nuo fosfolipidų).

- **Glikolipidai**



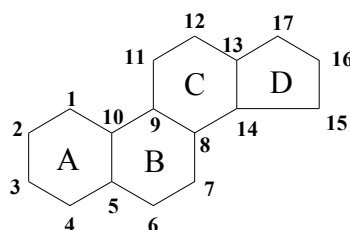
Glikolipidai įeina į nervinio audinio sudėtį, reguliuoja ląstelės augimą.

Ganglozidai nuo cerebrozidų skiriasi tuo, kad vietoj monosacharido lipido struktūroje yra oligosacharidas.

- **Mažmolekuliai bioregulatoriai**

- **Steroidai**

Steroidai - gausi gamtinių junginių klasė. Jų struktūros pagrindą sudaro keturių kondensuotų žiedų angliavandenilio sterano (ciklopentanperhidrofenantreno) struktūra:

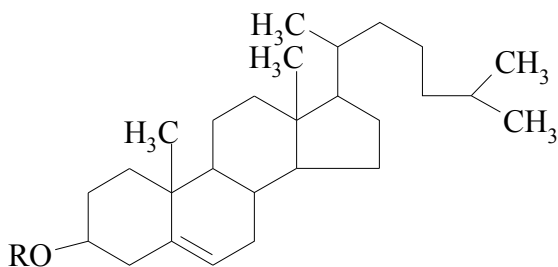


Gamtiniuose steroiduose C_{10} ir C_{13} atomai yra susijungę su CH_3 grupe, C_{17} - su alkilo (R) grupe, o C_3 -padėtyje dažniausiai yra deguoniniai pakaitai (OH, OR ar =O).

Steroidai priklauso izoprenoidų grupei. Juos sintetina augalai.

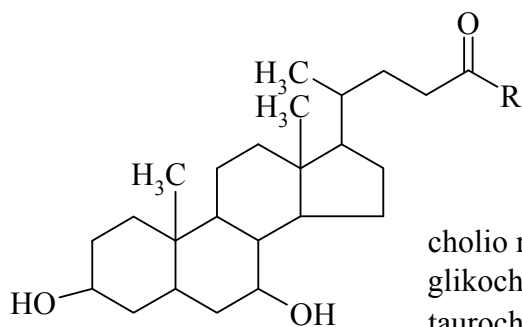
Sterano policiklinei sistemai nebūdingi konformaciniai virsmai. α -padėtis - pakaitai po žiedo plokštuma, β -padėtis - pakaitai virš žiedo plokštumos.

Iš steroidų labiausiai paplitęs yra cholesterolis. Jam būdingos alkeno ir antrinio alkoholio savybės.



cholesterolis (R=H)
acilcholesterolis (R=R'CO)

Organizme 30 proc. cholesterolio yra laisvo, 70 proc. - esterių su riebalų rūgštimis pavidalo. Bendras cholesterolio kiekis organizme - 210-250 g. Daugiausia jo yra galvos ir stuburo smegenyse, o taip pat ir ląstelių membranose. Cholesterolį transportuoja lipoproteinai. Didelio tankio lipoproteinuose cholesterolis acilinasi riebalų rūgštimis. Nusėdęs ant kraujagyslių sienelių cholesterolis sukelia aterosklerozę, o tulžyje - akmenligę. Organizme iš cholesterolio sintetinasi daugelis biologiškai aktyvių medžiagų. Kepenyse iš jo susidaro maisto virškinimui būtinos tulžies rūgštys, iš kurių svarbiausia - cholio rūgštis.



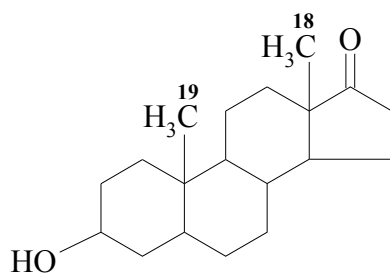
cholio rūgštis (R= OH)
glikocholio rūgštis (R=NHCH₂COOH)
taurocholio rūgštis [R=NH(CH₂)₂SO₃H]

Pastarosios karboksigrupė reaguoja su aminorūgščių glicino H_2NCH_2COOH arba taurino $H_2N(CH_2)_2SO_3H$ aminogrupėmis ir susidaro amidai - glikocholio bei taurocholio rūgštys. Visose tulžies rūgštyse polinės grupės išsidėsto vienoje žiedo plokštumoje, paversdamos ją hidrofiline, o priešingą pusę - lipofiline. Todėl tulžies rūgščių anijonai yra efektyvios paviršinio aktyvumo medžiagos (PAM). Su riebalais jos sudaro organizmo

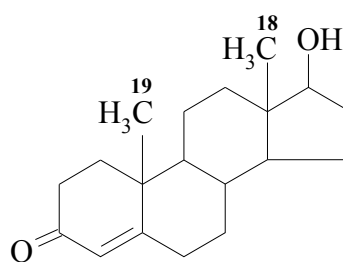
lengvai pasisavinamas ir virškinamas emulsijas. Be to, tulžies rūgštys tirpina cholesterolį ir trukdo jam nusėsti tulžyje (gydo nuo akmenligės).

Cholesterolis yra steroidinių hormonų, kuriems priklauso vyriškieji lytiniai hormonai (androgenai) bei kortikosteroidai (antinksčių žievės hormonai), pirmtakas.

Pagrindiniai vyriškieji lytiniai hormonai yra androsteronas ir už jį aktyvesnis testosteronas.



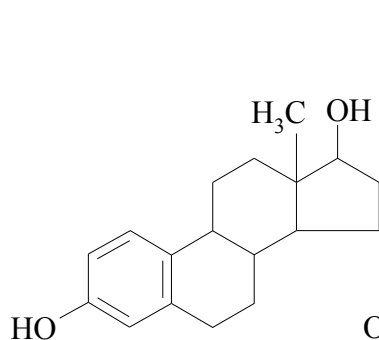
androsteronas



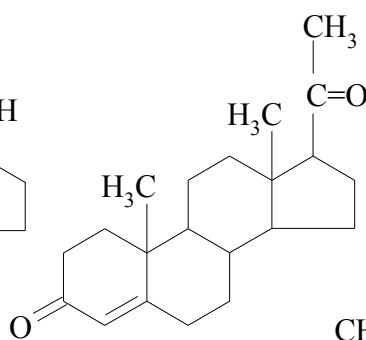
testosteronas

Pastarasis be poveikio lytinei sistemai dar pasižymi anaboliniu efektu - nulemia būdingą vyriškąjį raumenyną. Panašios struktūros preparatus, pavyzdžiui, 19-nortestosteroną (*nor* reiškia, kad C₁₉ neturi CH₃ grupės), vartoja sunkiaatlečiai ir kultūristai norėdami greitai užsiauginti raumenų masę, kadangi tie preparatai skatina baltymų sintezę. Tačiau reikia turėti galvoje, kad šie preparatai daro ir neigiamą poveikį – slopina spermos susidarymą.

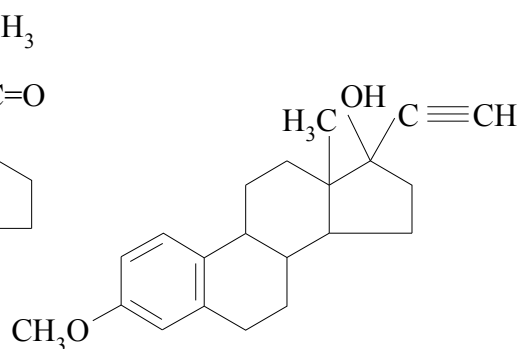
Moterų lytinę sistemą reguliuoja du hormonai: estradiolis (kontroliuoja menstruacinį ciklą) ir progesteronas (kontroliuoja nėštumo procesus). Moteriškieji sintetiniai peroraliniai kontraceptikai, trukdantys ovuliacijai, pavyzdžiui, mestranolis, yra panašios į moteriškuosius hormonus struktūros.



estradiolis

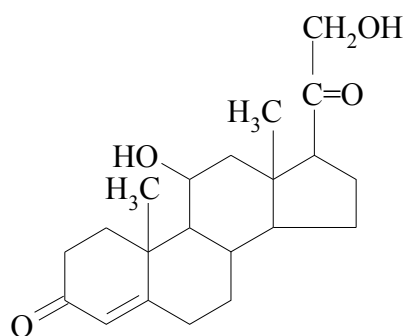


progesteronas

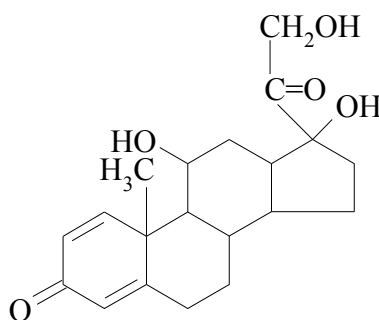


mestranolis

Kortikosteroidai (jų yra apie 40) susidaro antinksčių žievinėje dalyje. Jie reguliuoja sacharidų ir mineralinių medžiagų apykaitą organizme.



kortikosteronas



prednizolonas

Kortikosteronas - insulino antagonistas, didinantis cukraus kiekį kraujyje.

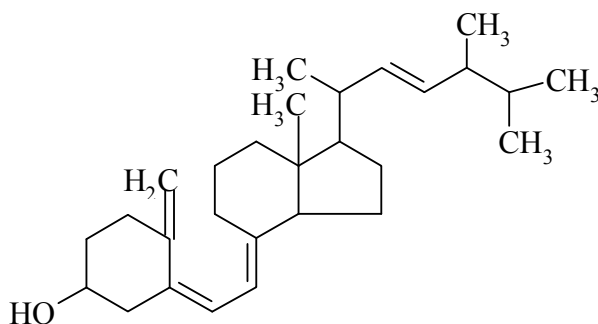
Prednizolonas - sintetinis kortikosteroidas, aktyvesnis už gamtinius analogus. Jis vartojamas reumatui, bronchinei astmai, alerginėms ir kitoms ligoms gydyti.

- *Riebaluose tirpūs vitaminai*

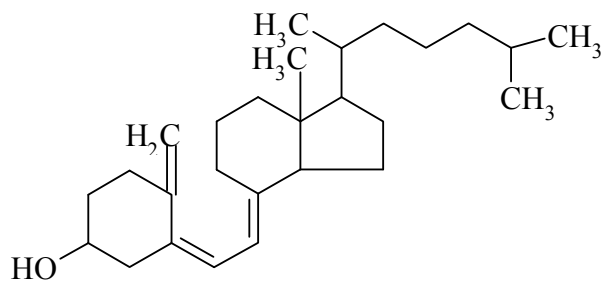
Vitaminais vadinamos mažos molekulinės masės organinės medžiagos, kurių nedideli kiekiai būtini visavertei žmogaus ir gyvūnų organizmų veiklai. Vitaminai skirstomi į dvi grupes: tirpius vandenyje ir tirpius riebaluose. Pastarųjų apžvalgą pradėsime nuo D grupės vitaminų, susidarančių iš steroidų.

- *Vitaminai D*

Vitaminai D susidaro odoje, veikiant ultravioletiniams (UV) spinduliams (fotocheminė reakcija), iš ergosterolio ir cholesterolio, kuriuose skyla B žiedo C₉-C₁₀ ryšys. Labiausiai paplitę ergokalciferolis (vitaminas D₂) ir cholekalciferolis (vitaminas D₃):



ergokalciferolis (vit. D₂)



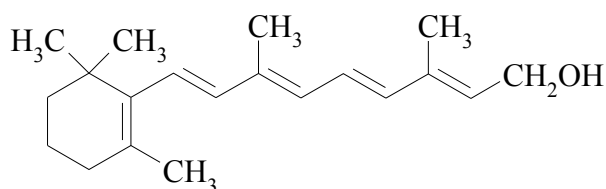
cholekalciferolis (vit. D₃)

Jie yra nestabilūs: šviesos, oksidatorių ar mineralinių rūgščių veikiami greit skyla. Vitaminai D labai svarbūs skydliaukės veiklai, Ca ir P apykaitai bei kitiems fiziologiniams procesams. Negaunant pakankamai vitamino D, susergama rachitu ir kitomis kaulų audinių ligomis.

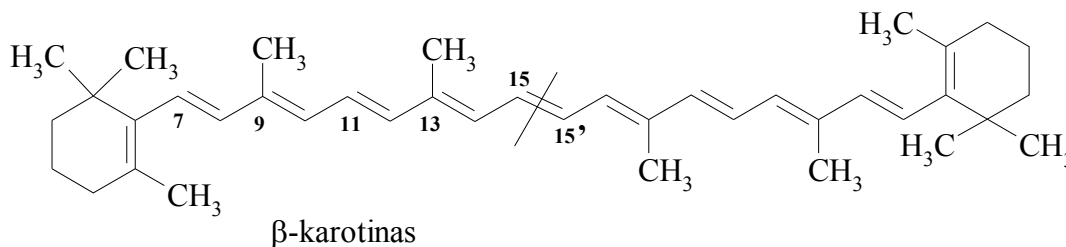
Vitamino D daug yra žuvų taukuose, žuvų (ypač jūrinių) kepenyse, ikruose; kiek mažiau jų randama svieste, piene, grietinėje bei kiaušinių trynyje.

- *Vitaminai A*

Vitaminai A vadinami augimo veiksniais. Trūkstant vitamino A silpnėja regėjimas, lėtėja augimas, visas organizmas nusilpsta ir mažėja jo atsparumas infekcijoms. Labiausiai paplitęs vitaminas A₁, kuris dar vadinamas retinoliu.



vitaminas A₁ (retinolis)



β-karotinas

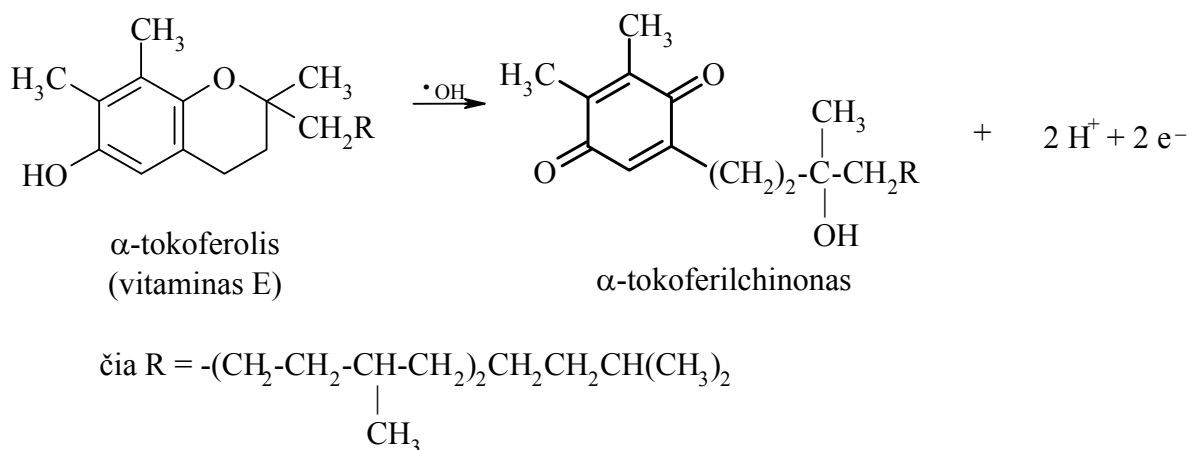
Vitamino A₁ žmogus gauna su gyvuliniais, o provitamino β-karotino - su augaliniais maisto produktais. Šio vitamino daugiausia yra kepenyse, žuvų taukuose, svieste. β-karotino daugiausia randama morkose, pomidoruose, kopūstuose ir saldžiosiose paprikose. Organizme iš β-karotino skylant ryšiui C₁₅-C_{15'} gaminasi vitaminas A₁ (retinolis).

Vitaminas A₁ ir β-karotinas yra izoprenoidai.

Vitaminai A gerai tirpsta lipofilinėje audinių dalyje. Dėl konjuguotų dvigubųjų ryšių jie pasižymi reduktorių savybėmis ir reiškiasi kaip antioksidatoriai - riboja radikalinių oksidavimą audiniuose ir saugo juos nuo degeneracinių procesų.

- *Vitaminai E*

Vitaminais E vadinami α -, β - ir γ -tokoferoliai - hidrochinono polialkilinti dariniai. Dėl alkilgrupių vitaminai E tirpsta riebaluose, o dėl hidrochinono fragmento jie yra reduktoriai. Tai vieni stipriausių gamtinių antioksidatorių. Reaguodami su aktyviomis deguonies formomis, jie oksiduojasi į chinonus ir nutraukia oksidacijos grandinę.



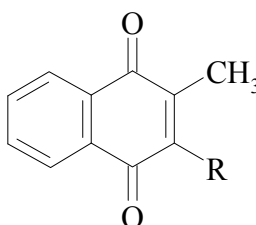
Trūkstant vitamino E sutrinka vaisiaus vystymasis motinos organizme, atsiranda raumenų distrofija, stuburo smegenų degeneracija, galūnių paralyžius.

Vitaminų E daugiausia randama aliejuose, salotose, kopūstuose ir grūdų produktuose.

Taigi vitaminai A ir E, kaip reduktoriai, saugo lipofilinius audinių fragmentus nuo aktyviųjų deguonies formų ir laisvųjų radikalų.

- *Vitaminai K*

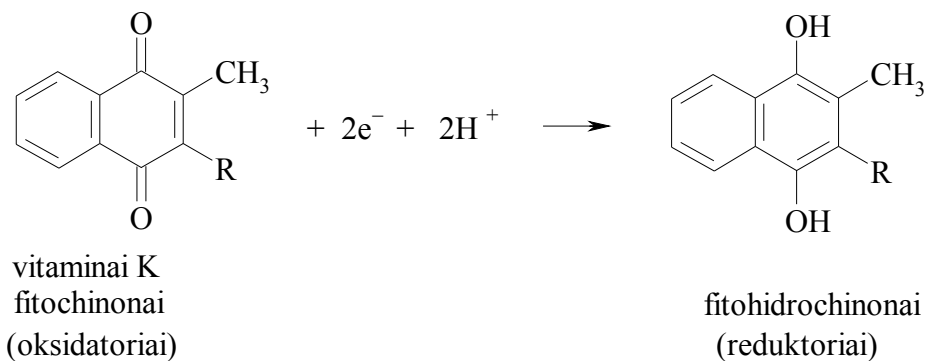
Vitaminai K yra 2-metil-1,4-naftochinono dariniai.



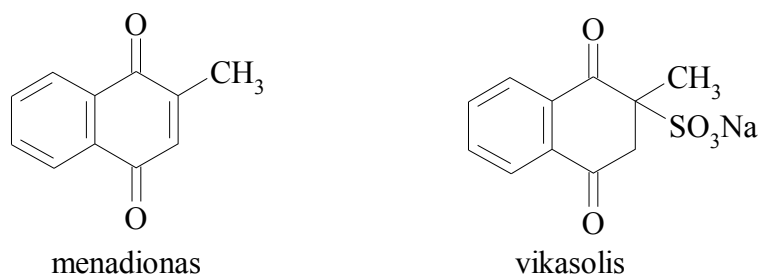
Vitaminas K₁ (augalų): R = sotasis, nedaug išsišakojęs radikalas, turintis C₂₀ atomų.

Vitaminas K₂ (gyvūnų ir bakterijų): R = nesotusis (nuo 6 iki 9 dvigubųjų ryšių), nedaug išsišakojęs radikalas, turintis C₃₀-C₄₅ atomų.

Vitaminai K yra švelnūs biosubstratų oksidatoriai, gebantys sujungti ląstelėje atsiradusius laisvuosius radikalus.



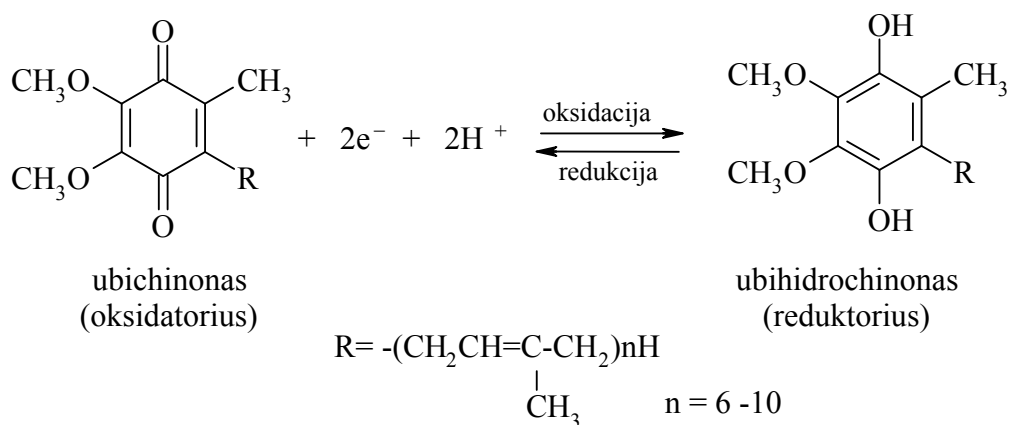
Vitaminai K reguliuoja normalų kraujo krešėjimą. Gydymui vartojami sintetiniai analogai menadionas ir vikasolis.



- *Vitaminai Q (ubichinonai)*

Pagal struktūrą vitaminai Q artimi vitaminams K. Vitaminai Q yra 2-metilbenzchinono dariniai.

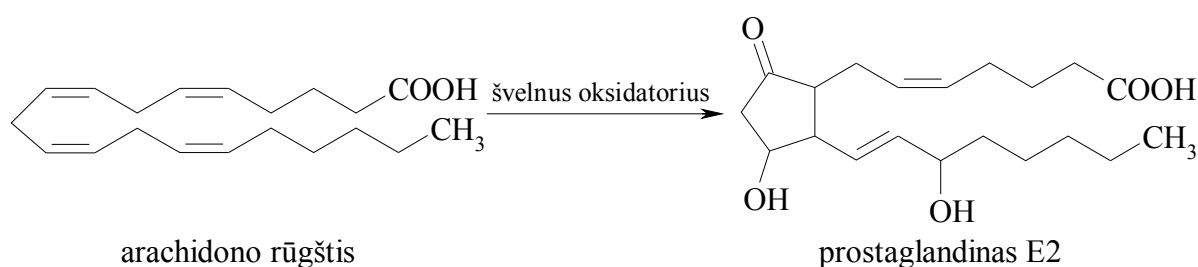
Šie vitaminai organizme gali oksiduoti ir redukuoti biosubstratus, taip pat sujungti atsiradusius ląstelėse laisvuosius radikalus.



R = nesotusis (nuo 6 iki 10 dvigubųjų ryšių), nedaug išsišakojęs radikalas, turintis C_{30} - C_{50} atomų.

- *Prostaglandinai*

Pavadinimą gavo kaip priešinės liaukos - prostatos produktai. Prostaglandinai organizme susidaro švelniomis sąlygomis oksiduojantis arachidono arba kitoms polieninėms riebalų rūgštims.



Šiuo metu žinoma apie 30 prostaglandinų, panašių į prostaglandiną E₂, kurių molekulėse yra įvairių deguonies funkcinų grupių. Prostaglandinų koncentracija audiniuose yra labai maža (10^{-9} ÷ 10^{-6} mol/l). Jie yra labai nestabilūs.

Prostaglandinai pasižymi įvairiapusišku biologiniu aktyvumu. Jie praplečia kraujagysles, inhibuoja kraujo krešėjimą, skatina žarnyno, bronchų, plaučių veiklą, reguliuoja ovuliacinius procesus ir gimdos lygiųjų raumenų veiklą. Prostaglandinai turi įtakos skausmui, karščiavimui. Todėl aspirinas, inhibuojantis fermento ciklooksigenazės veikimą, slopina šiuos reiškinius.

Išmokę šį skyrių, turite išmanyti:

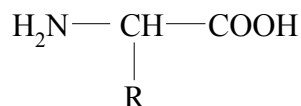
- ☐ *riebalų ir aliejų struktūros ypatumus, hidrolizės, transacilinimo, jungimosi bei polimerizacijos reakcijas;*
- ☐ *vaškų struktūros bei sudėties ypatumus;*
- ☐ *fosfolipidų, sfingolipidų bei glikolipidų struktūros ir savybių ypatumus;*
- ☐ *steroidų, riebaluose tirpių vitaminų ir prostaglandinų struktūros ir savybių ypatumus.*

7. AMINORŪGŠTYS, PEPTIDAI IR BALTYMAI

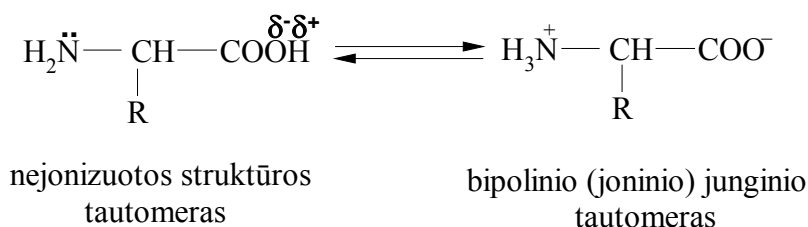
Aminorūgštimis vadinami karboksirūgščių dariniai, turintys vieną arba daugiau aminogrupių. Aminorūgščių struktūroje dar gali būti hidroksi-, merkpto- ir kitų funkcinių grupių. Gyvieji organizmai pasižymi ypatinga savybe. Jie geba sujungti aminorūgštis tarpusavyje įvairiomis sekomis ir sudaryti įvairius poliamidus: peptidus ir baltymus, pasižyminčius gyvybiškai svarbiomis savybėmis. Peptidų sudėtyje yra iki 50, o baltymų – daugiau kaip 50 aminorūgščių.

7.1. α -aminorūgščių struktūra, klasifikavimas ir fizikinės savybės

Pagal amino- ir karboksigrupių tarpusavio išsidėstymą anglies atomų grandinėje aminorūgštys skirstomos į α , β , γ , ... ω -aminorūgštis. α -aminorūgštyse amino- ir karboksigrupės yra prie to paties anglies atomo. Nors iš gamtinių objektų yra išskirta daugiau kaip 300 įvairių aminorūgščių, peptidai ir baltymai sintetinami iš 20 pagrindinių aminorūgščių. Visos jos yra α -aminorūgštys:



α -aminorūgščių molekulėse yra rūgštinių ir bazinių grupių, kitaip sakant, jos yra amfolitai. Dėl to α -aminorūgščių molekulėse vyksta protono pernaša nuo karboksigrupės į aminogrupę, t.y. joms būdinga prototropinė tautomerija.



Vandens tirpaluose ir kristaluose vyrauja bipolinio junginio tautomeras, kuris yra elektriškai neutralus.

α -aminorūgštys pagal jonizacines savybes ir poliškumą skirstomos į 4 grupes.

10 lentelė. Baltymų α -aminorūgštys

<i>Pavadinimas</i>	<i>Formulė</i>	<i>Kodas</i>	<i>pKa (NH₃⁺)</i>	<i>pKa (COOH)</i>	<i>pKa (R)</i>	<i>pI</i>
1	2	3	4	5	6	7
<i>1. α-aminorūgštys su nepoliniu (hidrofobiniu) R pakaitu</i>						
Alaninas	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ala, A	9.6	2.3		6.0
Valinas (nepakeičiamoji)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$	Val, V	9.6	2.3		5.9
Leucinas (nepakeičiamoji)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	Leu, L	9.6	2.3		5.9
Izoleucinas (nepakeičiamoji)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	Ile, I	9.6	2.3		6.0
Prolinas	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}^+ - \text{C} - \text{COO}^- \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \quad \text{H}_2 \end{array}$	Pro, P	10.6	1.9		6.3
Fenilalaninas (nepakeičiamoji)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Phe, F	9.2	2.5		5.9
Triptofanas (nepakeičiamoji)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C}_8\text{H}_6\text{N} \end{array}$	Trp, W	9.3	2.3		5.8
Metioninas (nepakeičiamoji)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SCH}_3 \end{array}$	Met,	9.2	2.2		5.7

10 lentelės tęsinys

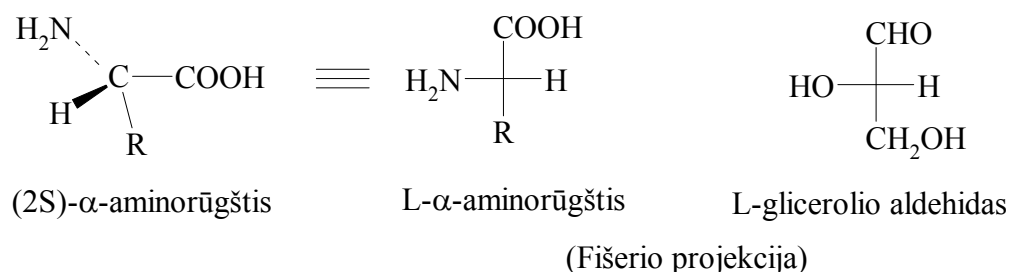
<i>Pavadinimas</i>	<i>Formulė</i>	<i>Sutrumpi- nimas</i>	<i>pKa (NH₃⁺)</i>	<i>pKa (COOH)</i>	<i>pKa (R)</i>	<i>pI</i>
2. α-aminorūgštys su poliniu (hidrofiliniu) R pakaitu						
Glicinas	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$	Gly, G	9.60	2.34		5.97
Serinas	$\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}} - \text{COO}^-$	Ser, S	9.15	2.21		5.68
Treoninas (nepakeičiamoji)	$\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{OH}}{\text{CH}} - \text{COO}^-$	Thr, T	9.10	2.09		5.60
Asparaginas	$\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{CH}_2 - \text{CONH}_2}{\text{CH}} - \text{COO}^-$	Asn, N	8.80	2.02		5.41
Glutaminas	$\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CONH}_2}{\text{CH}} - \text{COO}^-$	Gln, Q	9.13	2.17		5.65
3. Rūgštinės α-aminorūgštys						
Asparto rūgštis	$\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{CH}_2 - \text{COOH}}{\text{CH}} - \text{COO}^-$	Asp, D	9.60	1.88	3.65	2.77
Glutamo rūgštis	$\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}}{\text{CH}} - \text{COO}^-$	Glu, E	9.67	2.17	4.32	3.24
Cisteinas	$\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{CH}_2 - \text{SH}}{\text{CH}} - \text{COO}^-$	Cys, C	8.18	1.96	10.28	5.07
Tirozinas	$\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}}{\text{CH}} - \text{COO}^-$	Tyr, Y	9.11	2.20	10.07	5.66

10 lentelės tęsinys

<i>Pavadinimas</i>	<i>Formulė</i>	<i>Sutrumpi- nimas</i>	<i>pKa (NH₃⁺)</i>	<i>pKa (COOH)</i>	<i>pKa (R)</i>	<i>pI</i>
4. Bazinės α-aminorūgštys						
Lizinas (nepakeičiamoji)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ (\text{CH}_2)_4-\text{NH}_3^+ \end{array}$	Lys, K	8.95	2.18	10.53	9.74
Argininas	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ (\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}^+=\text{N}_2 \end{array}$	Arg, R	9.04	2.17	12.48	10.76
Histidinas (nepakeičiamoji)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \end{array}$	His, H	9.17	1.82	6.00	7.59

Dipolinio junginio (cviterjono) struktūra nulemia α-aminorūgščių fizikines savybes. α-aminorūgštys bespalvės kristalinės medžiagos, pasižyminčios aukšta lydymosi temperatūra, nelakios, tirpios vandenyje ir praktiškai netirpios nepoliniuose tirpikliuose.

α-aminorūgštys, išskyrus gliciną, yra chiraliniai junginiai, nes turi asimetrinį α-C-atomą. Pagrindinės α-aminorūgštys, įeinančios į baltymų sudėtį, yra L-konfigūracijos. R ir S sistemoje visų jų, išskyrus L-cisteiną, asimetrinio α-C-atomo konfigūracija yra S.



Baltyminis maistas yra gyvųjų organizmų α-aminorūgščių šaltinis. Daugelį α-aminorūgščių gyvūnų organizmai sintetina, tačiau valino, histidino, leucino, izoleucino,

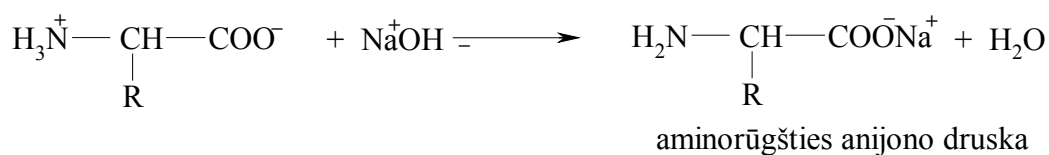
lizino, metionino, treonino, triptofano ir fenilalanino nesintetina. Šios 9 α -aminorūgštys turi būti gaunamos su maistu ir vadinamos nepakeičiamosiomis aminorūgštimis.

7.2. α -aminorūgščių cheminės savybės

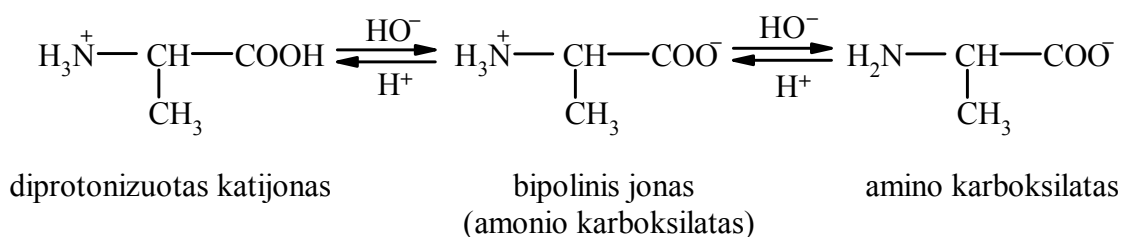
α -aminorūgščių cheminių savybių savotiškumą lemia dviejų funkcinių grupių, turinčių aiškiai priešingas savybes, buvimas jų molekulėse.

- *Rūgštinės-bazinės savybės ir prototropinė tautomerija*

Aminorūgštys reaguoja su rūgštimis ir bazėmis:



Aminorūgščių egzistavimo forma vandens tirpaluose priklauso nuo pH, pavyzdžiui, alanino:



Kiekviena aminorūgštis turi savitą pH reikšmę, kai susidaro bipolinis junginys. Tai vadinamasis izoelektrinis taškas pI, kai tirpale yra vienodas teigiamų ir neigiamų krūvių skaičius ir tirpalas yra nelaidus elektros srovei.

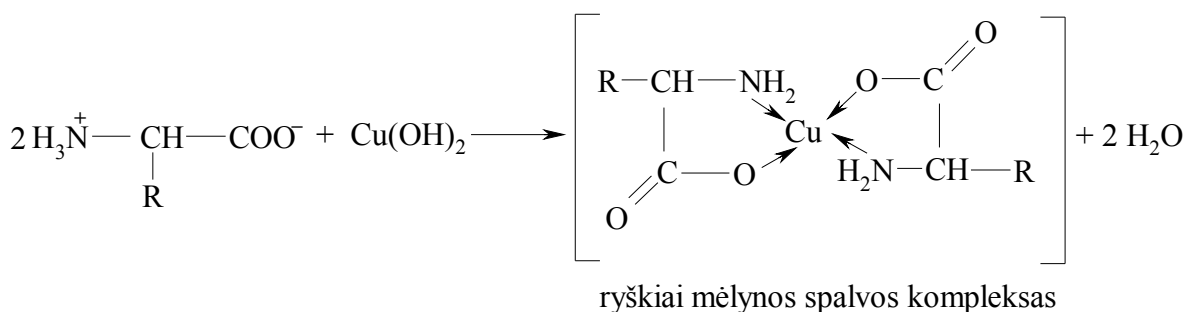
α -aminorūgščių, turinčių dvi pKa reikšmes, pI gali būti apskaičiuojamas pagal tokią formulę:

$$\text{pI} = \frac{\text{pKa}(\text{NH}_3^+) + \text{pKa}(\text{COOH})}{2}$$

α -aminorūgštys, kurios gali būti tik trijų formų – molekulė, katijonas ir anijonas – vadinamos neutraliomis. Iš 20 α -aminorūgščių jų yra 13. α -aminorūgštys, turinčios šoninę grandinę su bazine grupe, vadinamos bazinėmis (jų yra 3), o turinčios šoninę grandinę su rūgštine grupe – vadinamos rūgštinėmis (jų yra 4).

- **Kompleksodara**

Visos α -aminorūgštys, atiduodamos protoną, reaguoja su d-metalų katijonais kaip ligandai ir sudaro ciklinius kompleksus - chelatus:



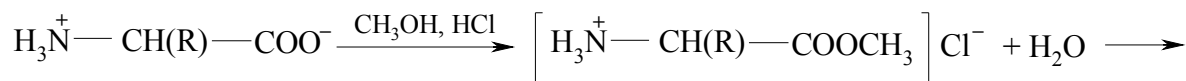
Rūgštinės ir bazinės α -aminorūgštys yra aktyvesni ligandai, negu neutralios α -aminorūgštys. Ypač aktyvūs kompleksodaros reakcijose su biometalais yra cisteinas ir histidinas, turintys lengvai poliarizuojamas merkaptio- ir imidazolo grupes. Šių α -aminorūgščių aktyvumas kompleksodaros reakcijose išlieka ir šių rūgščių turinčiuose peptiduose bei baltymuose.

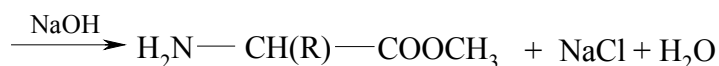
- **Elektrofilinės-nukleofilinės savybės**

Aminorūgštys elektrofilinėse-nukleofilinėse reakcijose karbonilgrupe reaguoja kaip elektrofilai, o aminogrupe – kaip nukleofilai.

- *Acilnimo reakcijos*

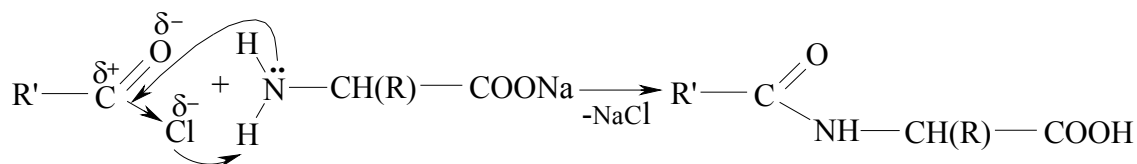
Aminorūgštys acilina nukleofilus, pvz., alkoholius:





aminorūgšties metilesteris

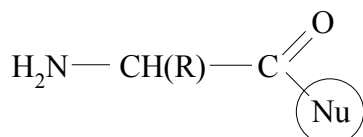
Jū aminogrupē gali būtī acilinama, pvz., acilhalogenīdu:



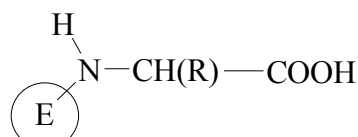
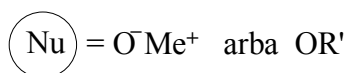
aminorūgšties N-acildarinys

Aminorūgščiū karboksigrupē apsaugoma (blokuojama) šarminējē terpējē paverčiant jas druskomis (metalu karboksilatais) arba esteriais. Aminorūgščiū metalu karboksilatai ir esteriai neturi rūgštinių savybių, bet turi bazinių savybių.

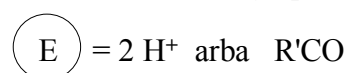
Aminorūgščiū aminogrupē blokuojama rūgštinējē terpējē susidarant druskai arba acilinant. Aminorūgščiū diprotonizuotam katijonui ir N-acildariniui nebūdingos bazinės savybės, bet būdingos rūgštinės savybės.



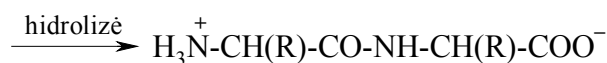
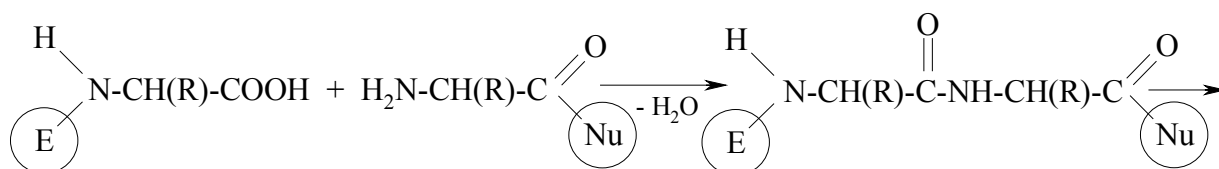
aminorūgštis su
apsaugota karboksigrupe



aminorūgštis su
blokuota aminogrupē



Acilinant aminorūgštis su blokuota karboksigrupē aminorūgštimis su blokuota aminogrupē susidaro dipeptidai.

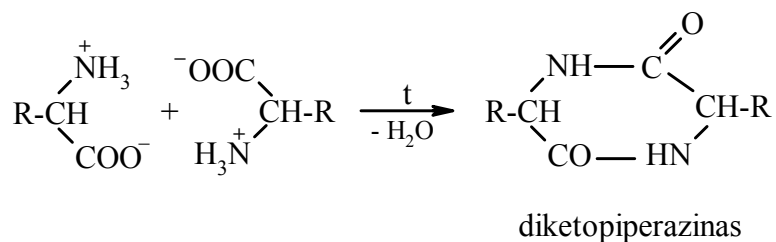


dipeptidas

-CO-NH-

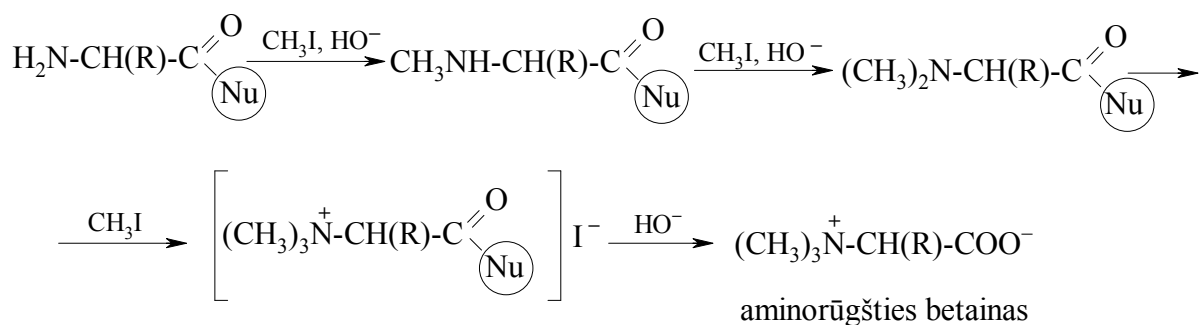
peptidinis (amidinis) ryšys

Nesant apsauginių grupių dvi aminorūgščių molekulės reaguoja tarpusavyje acilindamos viena kitą:

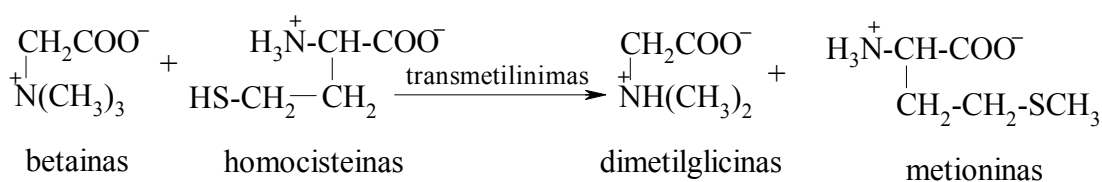


• *Alkilinimo reakcijos*

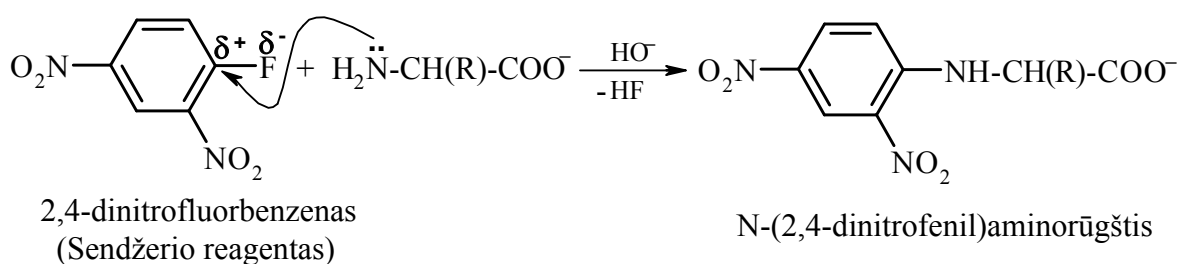
Aminorūgštys, turinčios blokuotą karboksigrupę, laisva aminogrupe reaguoja su halogenalkanais, pavyzdžiui, jodmetanu:



Aminorūgšties betainas turi fiksuotą dipolinio junginio struktūrą. Jis yra metilgrupių šaltinis nukleofilams. Biosistemose betainai dalyvauja transmetilinimo reakcijose:

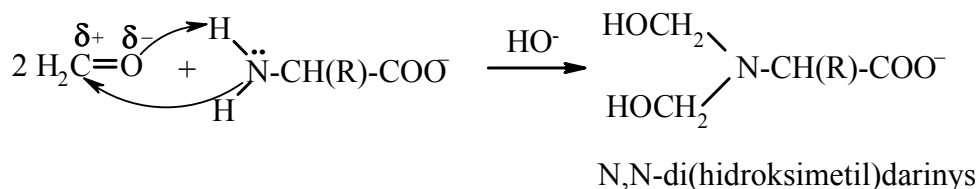


Alkilinimo reakcijoms priskiriama ir aminorūgščių reakcija su Sendžerio reagentu:



Tokie aminorūgščių dariniai gerai tirpsta organiniuose tirpikliuose ir gali būti efektyviai perskirti chromatografiniais metodais į pavienius aminorūgščių darinius (reakcija naudojama aminorūgščių sekai peptiduose ar baltymuose nustatyti).

- *Sąveika su formaldehidu*



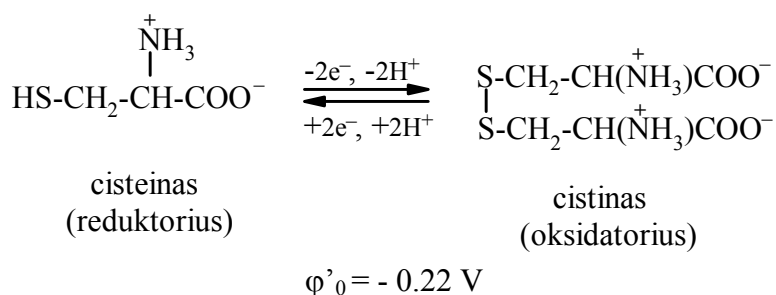
Formaldehidą, reaguodamas su baltymų aminogrupėmis, negrįžtamai denatūruoja baltymus. Tuo paaiškinamas didelis formaldehido toksiškumas ir jo gebėjimas naikinti mikroorganizmus arba jų sporas (sterilizuoti).

- *Oksidacinės-redukcinės savybės*

α -aminorūgštys dalyvauja įvairiose oksidacijos-redukcijos reakcijose, kurių metu kinta anglies atomų oksidacijos laipsnis arba anglies atomų grandinė.

- *Tioldisulfidinė pusiausvyra*

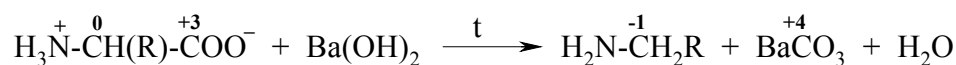
Cisteinas, kaip ir visi tioliai, yra reduktorius. Jis lengvai oksiduojasi virsdamas disulfidu cistinu, gebančiu lengvai redukuotis.



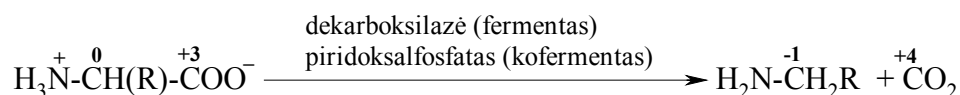
Ši konjuguota oksidacinė redukcinė pora pasižymi šiek tiek didesniu gebėjimu redukuoti negu oksiduoti. Todėl cisteinas yra efektyvus antioksidatorius, apsaugantis organizmą nuo stiprių oksidatorių. Be to, jis buvo pirmasis preparatas spindulinei ligai gydyti.

- *Dekarboksilinimas*

Laboratorinėmis sąlygomis ši reakcija vyksta kaitinant α -aminorūgštis su $\text{Ba}(\text{OH})_2$:

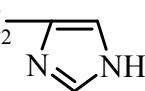
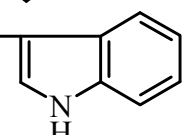


Organizme α -aminorūgščių dekarboksilinimo reakcija vyksta veikiant fermentui ir kofermentui:



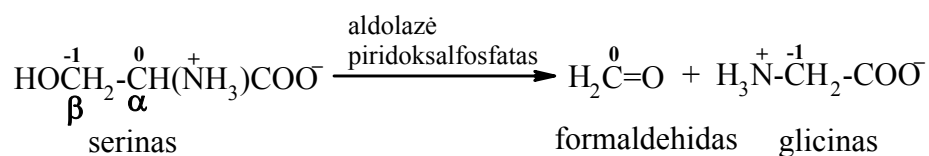
Ši reakcija lengvai vyksta gyvūnų ir augalų organizmuose, tačiau ypač lengvai – mikroorganizmuose.

α -aminorūgštims dekarboksiliantis organizme sintetinasi biogeniniai aminai, atliekantys svarbias biologines funkcijas.

α -aminorūgštis	Biogeninis aminas	
Serinas	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2-aminoetanolis (kolamina)
Cisteinas	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	2-aminoetantiolis
Lizinas	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	1,5-pentandiaminas
Asparto rūgštis	$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	β -alaninas
Glutamo rūgštis	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	γ -aminosviesto rūgštis
Histidinas	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$ 	histaminas
Triptofanas	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$ 	triptaminas

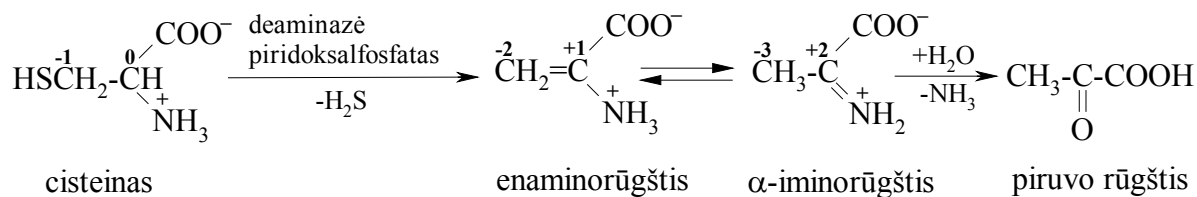
- C_β - C_α ryšio aldolinis skilimas

Reakcija būdinga serinui ir treoninui.

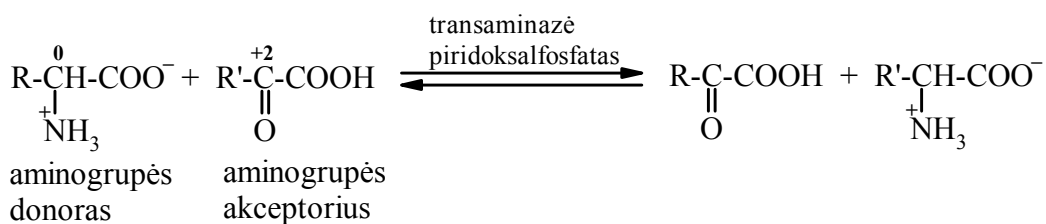


- *Tiesioginis deamininimas (eliminavimo reakcija)*

Ši reakcija būdinga α -aminorūgštims, turinčioms β -padėtyje OH arba SH grupes.



- *Transamininimas (peramininimas)*

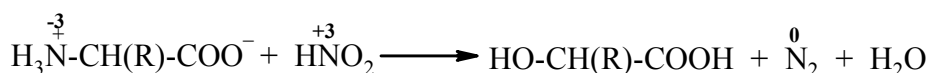


Ši reakcija yra svarbi aminorūgščių metabolizmui.

- *Oksidacinis deamininimas*

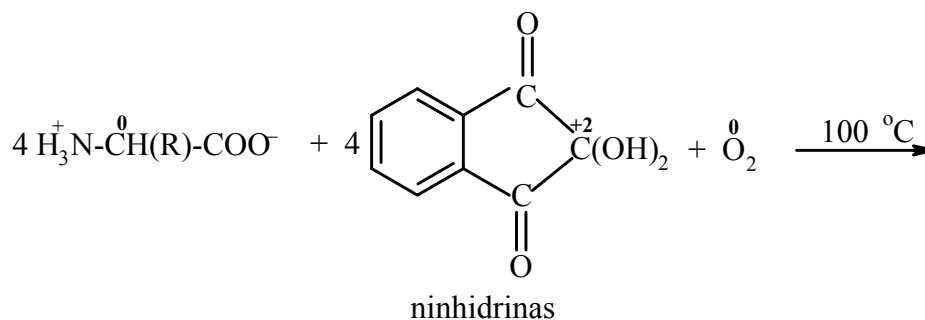
Šis procesas būdingas α -aminorūgštims, kai jos veikiamos oksidatoriais. Reakcija vyksta laboratorinėmis sąlygomis ir organizme.

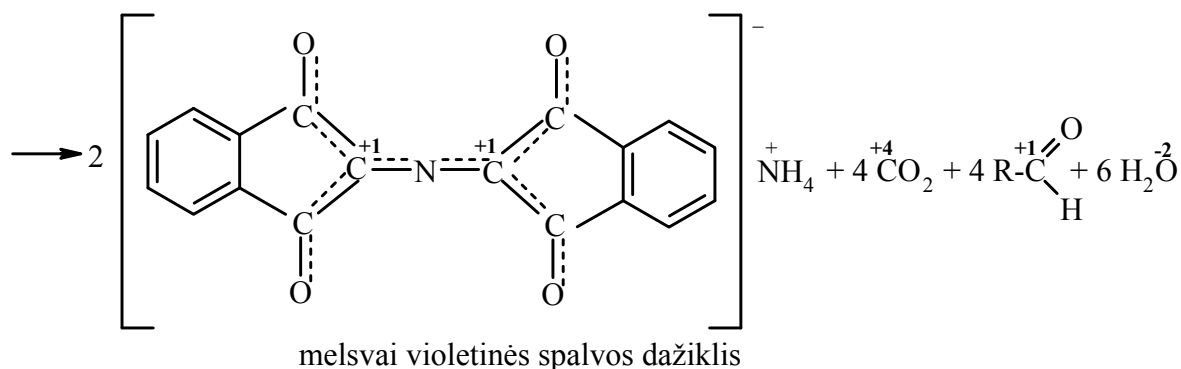
- *Reakcija su nitrito rūgštimi (HNO₂)*



Reakcija naudojama aminogrupės aminorūgštyse ir baltymuose nustatyti.

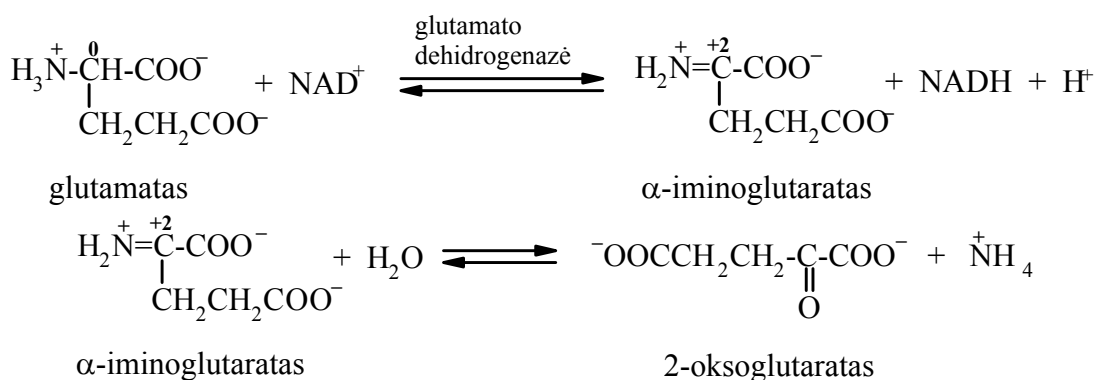
- *Sąveika su ninhidrinu*





- *Sąveika su dehidrogenaze*

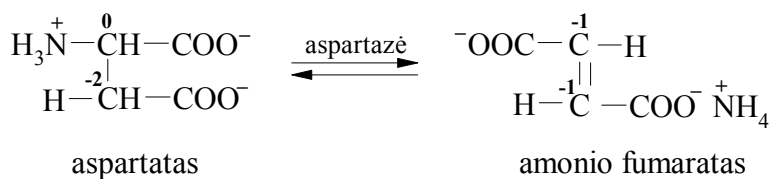
Organizme oksidaciniame deamininime dalyvauja alaninas, asparto ir glutamo rūgštys.



Organizme vyksta ir grįžtamoji reakcija – redukcinis oksorūgščių amininimas.

- *Vidinis molekulinis (neoksidacinis) deamininimas*

Asparto rūgštis dėl dar vieno elektronų akceptoriaus – karboksigrupės buvimo, veikiama fermento lengvai deamininasi.

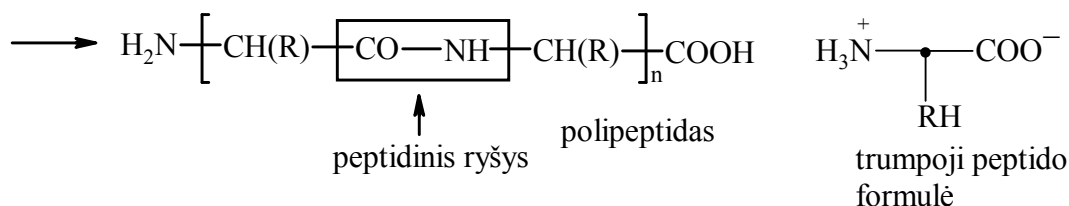
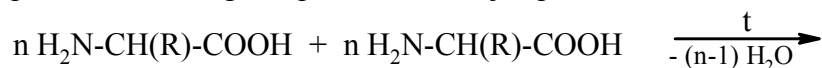


Mikrobiologijos pramonėje grįžtamoji reakcija iš fumaro rūgšties sintetinama L-asparto rūgštis. Organizme neoksidaciniame deamininime dalyvauja ir histidinas.

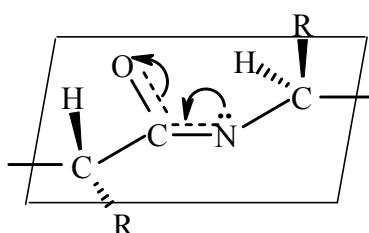
7.3. Peptidų struktūra ir savybės

Peptidai – organiniai junginiai, sudaryti iš aminorūgščių liekanų. Skirstomi į mažamolekulius (oligopeptidus), kurių sudėtyje yra iki 10 aminorūgščių liekanų, ir polipeptidus, kurių sudėtyje yra 11-50 aminorūgščių liekanų.

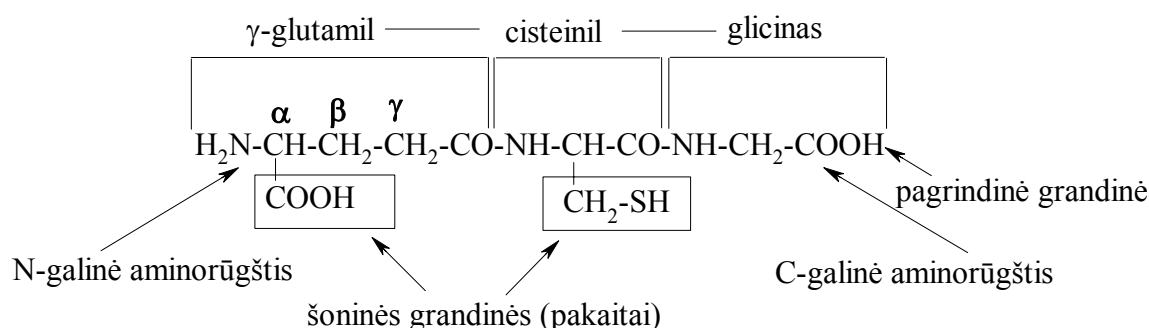
Peptidai – aminorūgščių polikondensacijos produktai:



Peptidiniam ryšiui būdinga tricentrė p, π- konjuguotoji sistema. Peptidinė grupė yra planarinės transstruktūros, kurioje aminorūgščių liekanų R pakaitai išsidėstę transoidine konformacija.



Rašant peptidų struktūrines formules, atomai išdėstomi taip, kad laisva aminogrupė liktų kairėje formulės pusėje, o karboksigrupė – dešinėje.

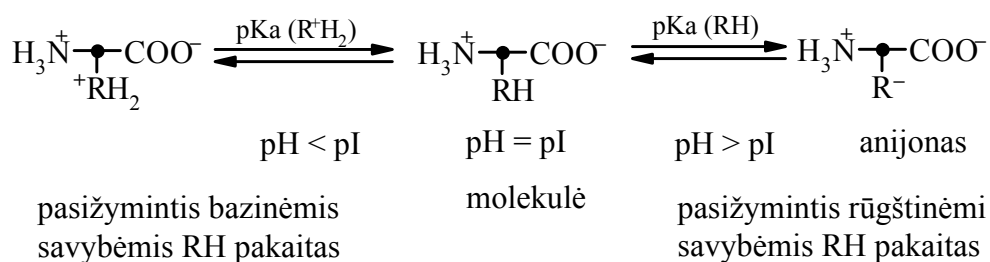


Tripeptidas γ-glutamilcisteinilglicinas; γ-Glu-Cys-Gly (glutathionas).

Peptidai, esantys visuose gyvuose organizmuose, atlieka įvairias biologines ir fiziologines funkcijas. Daugelis antibiotikų, hormonų ir toksinų yra peptidai. Cheminiu požiūriu jie gali pasižymėti rūgštinėmis-bazinėmis, jonoforų ir antioksidatorių savybėmis.

- **Rūgštinės-bazinės savybės**

Peptidai, panašiai kaip aminorūgštys, yra amfolitai.



Organizme peptid\u0177 r\u017eg\u0161tini\u0177-bazini\u0177 virsm\u0177 pagrindu funkcionuoja peptidin\u0117s buferin\u0117s sistemos.

• *Kompleksodara*

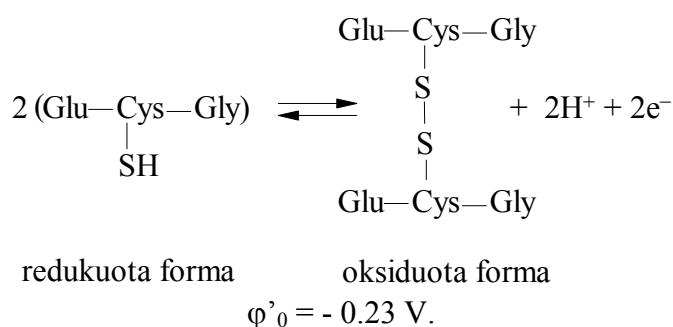
Daugelis peptid\u0177 yra ligandai ir sudaro su kompleksadariais nevienodo patvarumo kompleksinius junginius. Peptidai valinomicinas ir gramicidinas A yra ne tik antibiotikai, bet ir jonoforai, padidinantys biomembranos pralaidum\u0105 K^+ ir Na^+ jonams.

Valinomicino ciklin\u0117 molekul\u0117 pana\u0161i \u0122 riestaini\u0177, kurio i\u0161orinis pavir\u0161ius yra hidrofobinis, o vidinis – polinis; ertm\u0117 atitinka K^+ matmenis.

Gramicidino A molekul\u0117 pana\u0161i \u0122 vamzdeli\u0177, kurio i\u0161orinis pavir\u0161ius hidrofobinis, o vidinis – polinis. Juo perne\u0161ami vienvalen\u0107iai katijonai: Na^+ , K^+ ir H^+ .

• *Oksidacin\u0117s-redukcin\u0117s savyb\u0117s*

Gyv\u0177n\u0177, augal\u0177 ir bakterij\u0177 l\u0105stel\u0117se yra tripeptido glutationo (GSH), kuris aktyviai dalyvauja oksidacijos-redukcijos reakcijose, i\u0161 redukuotos formos (GSH) pereidamas \u0122 oksiduot\u0105 (GS-SG) ir atvirk\u0161\u0107iai:



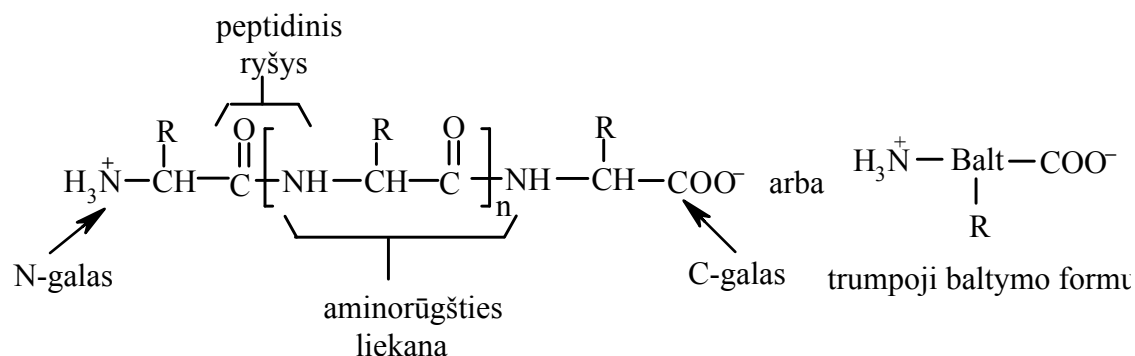
Redukuota glutationo forma yra antioksidatorius, neutralizuojantis l\u0105stel\u0117se aktyvia\u0161ias deguonies formas. Oksiduota glutationo forma saugo biosubstratus nuo laisvuj\u0177 radikal\u0177 reduktori\u0177.

• *Biologinės ir fiziologinės funkcijos*

Daugelis peptidų yra hormonai, reguliuojantys organizme vykstančius procesus. Pavyzdžiui, vazopresino, sintetinamo hipofizyje, yra abiejų lyčių organizmuose; jis reguliuoja mineralinių medžiagų apykaitą, turi didelę įtaką atminties formavimuisi. Oksitocino, sintetinamo taip pat hipofizyje, yra moterų organizme. Jis skatina lygiųjų raumenų, ypač gimdos, susitraukimą. Apie 150 peptidų, vadinamų neuropeptidais, yra žmogaus galvos smegenyse. Jie yra smegenų veiklos bioregulatoriai. Peptidinę struktūrą turi daugelis ypač stipriai veikiančių nuodų, kuriuos išskiria grybai, vabzdžiai ir gyvatės. Peptidų cheminės savybės, o ypač biologinės ir fiziologinės funkcijos, priklauso ne tik nuo aminorūgščių skaičiaus ir sekos grandinėje, bet ir nuo grandinės konformacijos. Tuo jie panašūs į baltymus.

7.4. Baltymų struktūra ir savybės

Baltymai – svarbiausia gamtinių junginių klasė, atliekanti įvairius vaidmenis funkcionuojant gyvybei. Cheminiu požiūriu baltymai yra biopolimerai, sudaryti iš α -aminorūgščių. Baltymų molekulės yra linijinės, nešakotos.



Daugeliui gamtinių polimerų (pvz., polisacharidams) būdingas polidispersiškumas. Jų molekulės būna įvairaus ilgio. Baltymai – visiškai priešingybė. Visos to paties baltymo molekulės yra identiškos, turi tokio pat ilgio polipeptidinę grandinę ir tokia pat cheminę struktūrą.

Baltymų peptidinis ryšys yra patvarus neutralioje 37 °C temperatūros terpėje, tačiau rūgštinėje arba bazinėje terpėje gali hidrolizintis. Organizme baltymų hidrolizę atlieka fermentai proteazės.

Gamtinių baltymų molekulės gali būti įvairių konformacijų.

Baltymų makromolekulės konformacija tirpale – įvairios jos erdvinės formos, susidarančios sukantis molekulės fragmentams apie viengubuosius ryšius ir besistabilizuojančios tarpmolekuliniais ryšiais, atsirandančiais sąveikaujant aminorūgščių pakaitams tarpusavyje arba su baltymus supančiame vandens tirpale esančių medžiagų molekulėmis.

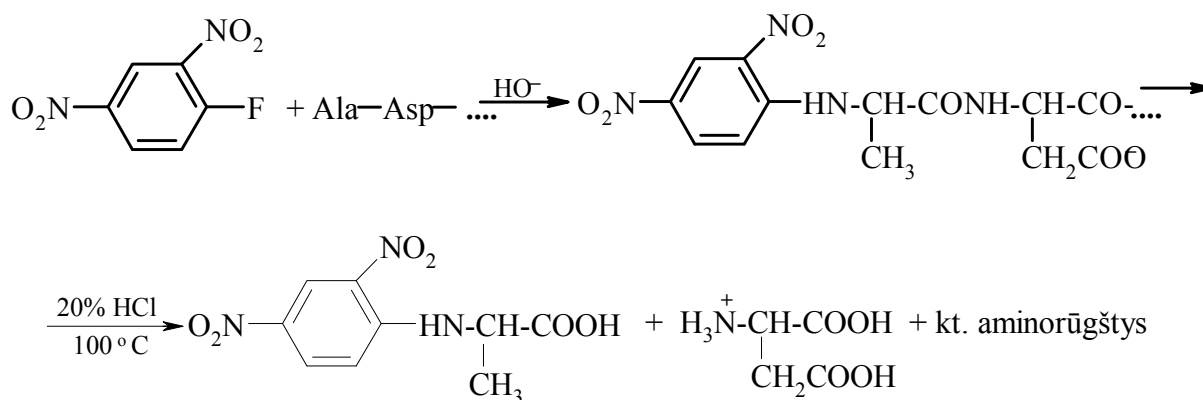
Konformacijų tarpusavio virsmai vyksta neskylant baltymų makromolekulėje kovalentiniais ryšiams. Baltymų struktūrai ir konformacijoms apibūdinti vartojamos pirminės, antrinės, tretinės ir ketvirtinės struktūros sąvokos.

• *Pirminė baltymų struktūra*

Aminorūgščių seka baltymo polipeptidinėje grandinėje yra vadinama pirmine baltymų struktūra.

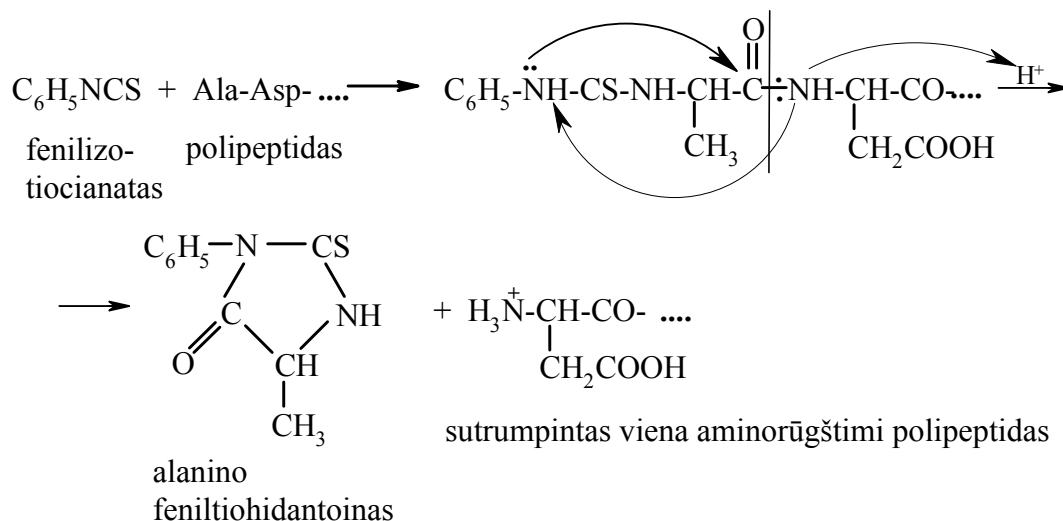
Pirminės baltymų struktūros tyrimai svarbūs medicinai. Žinoma nemažai įgimtų ligų, kurių priežastis – vienos ar kelių aminorūgščių pakeitimas konkretaus baltymo polipeptidinėje grandinėje. Tokių ligų atskleidimą ir diagnozę tiria palyginti jauna medicinos šaka – molekulinė patologija.

Labai svarbų vaidmenį baltymų pirminės struktūros tyrimuose turėjo ir dabar turi N-galinių aminorūgščių liekanų nustatymas. F. Sendžeris tam pasiūlė N-galinių aminorūgščių cheminio žymėjimo metodą.



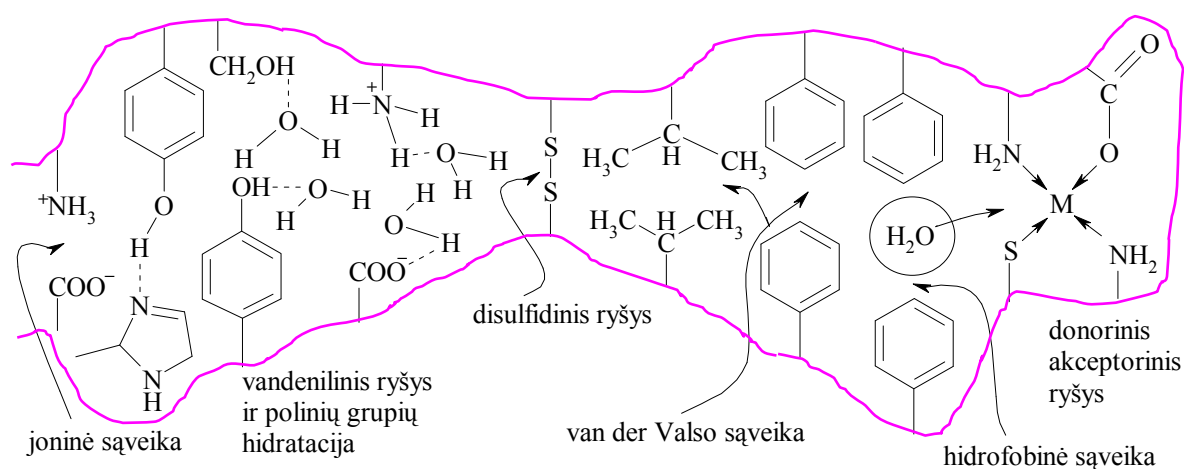
Ekstrahuojant hidrolizės mišinį organiniais tirpikliais išsiekstrahuoja tik pažymėtoji N-galinė aminorūgštis; visos kitos lieka vandens sluoksnyje.

Šiuo metu pats svarbiausias N-galinių aminorūgščių nustatymo metodas yra vadinamasis Edmano degradavimas.



Sutrumpintą polipeptidą galima vėl veikti fenilizotiocianatu ir nustatyti antrąją N-galo aminorūgštį ir t.t.

Griežtai linijinė polipeptidinė grandinė energetiškai nenaudinga, kadangi ji eliminuoja įvairių pakaitų, esančių aminorūgščių liekanose, tarpusavio sąveiką. Dėl tokios sąveikos atsiranda papildomų ryšių, stabilizuojančių vienokią ar kitokią baltymo konformaciją.

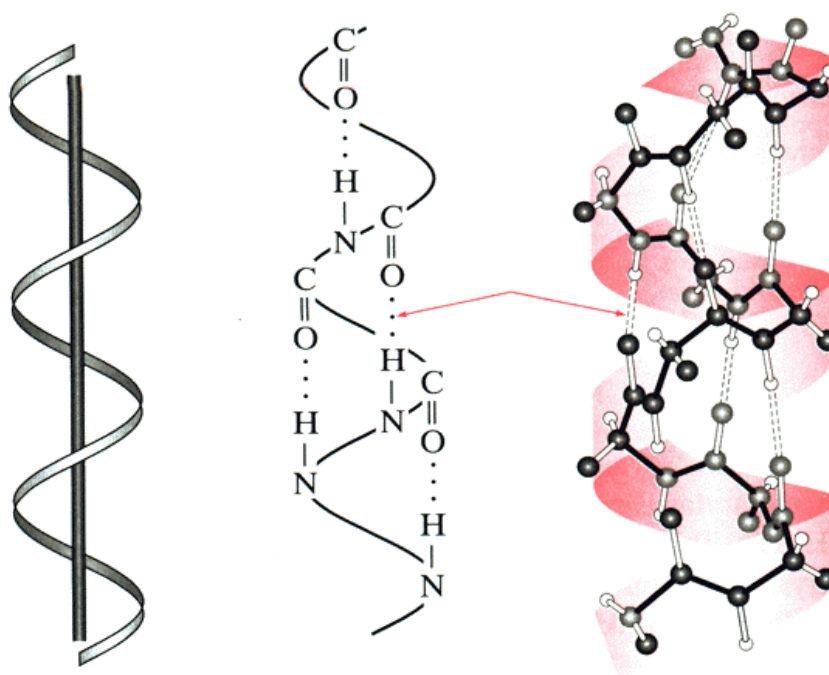


Dažniausiai pasitaikančios sąveikos yra šios: joninė, vandenilinis ryšys, polinių grupių hidratavimas, disulfidinis ryšys, nepolinių pakaitų van der Valso sąveika, hidrofobinė sąveika (iš nepolinių pakaitų zonos išstumiamas H_2O), donorinė-akceptorinė tarp kompleksadario jono ir baltymo ligandinių grupių sąveika.

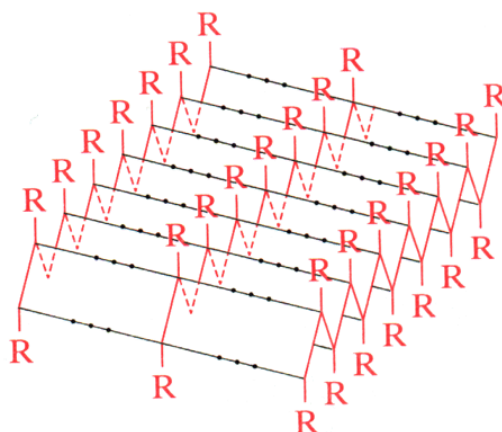
• Antrinė baltymų struktūra

Gamtinėmis sąlygomis (vandens terpė, neaukšta temperatūra) baltymų makromolekulės susilanksto į kompaktišką, artimą rutulio formai, kamuolėlį, vadinamą

globule. Baltymų globulės sudarytos iš α -spiralių ir β -klostinių fragmentų. Santykinis α -spiralių ir β -klostinių fragmentų kiekis baltymų globulėse gali būti įvairus. Paprasčiausi erdvinės struktūros elementai (α -spiralės, β -struktūros, vingiai) vadinami antrine baltymų struktūra. Ją fiksuoja palyginti silpni peptidinių grupių vandeniliniai ryšiai $>C=O \dots H-N<$. Todėl antrinę baltymų struktūrą lengvai transformuoja išoriniai veiksniai: temperatūra, tirpalo sudėtis arba pH, mechaninis poveikis. Dėl to keičiasi baltymo natūralios savybės, vadinasi, ir biologinės bei fiziologinės funkcijos



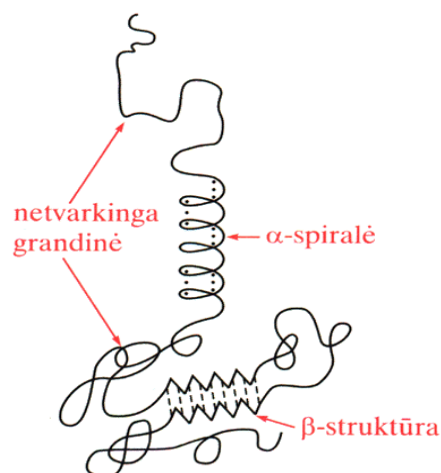
baltymo α -spiralė



baltymo β -klostinė struktūra

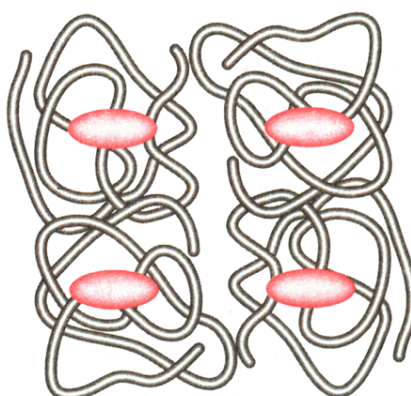
- ***Tretinės ir ketvirtinės baltymų struktūros samprata***

Visos peptidinės grandinės ir šoninių grandinių išsidėstymas erdvėje vadinamas tretine baltymų struktūra.



Didžiausią įtaką jos formavimuisi turi šoniniai pakaitai ir jų tarpusavio sąveika (joninė, vandenilinių ryšių, hidrofobinė, disulfidiniai ryšiai). Daugelio baltymų pavyzdžiu įrodyta, kad jiems būdinga tretinė struktūra susidaro savaime, kadangi ji yra termodinamiškai stabiliausias baltymo konformas.

Tretinė struktūra yra lengviau pažeidžiama už antrinę. Tada polipeptido grandinė tarsi išsivynioja. Šį procesą skatina temperatūra, pH pokytis, švitinimas, mechaniniai veiksniai (pvz., maišymas). Daugelio baltymų globulės linkusios jungtis į stambesnius asociatus, sudarytus iš dviejų ir daugiau narių. Tokie asociatai vadinami ketvirtine baltymų struktūra, o įeinančios į jų sudėtį baltymo globulės – subvienetai.



hemoglobino molekulė

Ketvirtinė struktūra gali būti sudaryta iš vienodų arba skirtingų subvienetų. Molekulė asociatas atlieka biologines funkcijas, kurios nebūdingos atskiriems vienetams. Pavyzdžiui, hemoglobino molekulė sudaryta iš keturių subvienetų, dėl to pagerėja deguonies prijungimas.

Ketvirtinė baltymų struktūra dažniausiai yra labai labili, kadangi subvienetų nesieja kovalentiniai ryšiai.

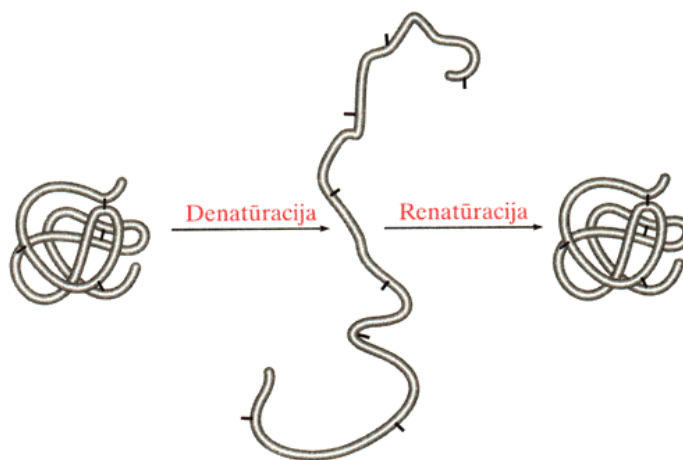
- ***Baltymų molekulių forma***

Pagal molekulių formą baltymai yra skirstomi į fibrilinius ir globulinius. Fibrilinių baltymų molekulės paprastai turi antrinę β -struktūrą ir plaušelių sandarą, jos netirpsta H_2O , kadangi paviršiuje yra daug hidrofobinių grupių. Fibrilinis baltymas yra sausgyslių ir kaulų audinio kolagenas.

Globulinių baltymų molekulės turi cilindrinę arba sferinę formą. Jie paprastai tirpsta H_2O , kadangi paviršiuje turi polinių grupių. Albuminas (kiaušinio baltymas) yra globulinis baltymas.

- ***Denatūravimas***

Erdvinę baltymų struktūrą gali suardyti daugelis veiksnių: temperatūros pakėlimas, pH pasikeitimas, UV arba rentgeno spinduliuotė, medžiagos, dehidratuojančios baltymus (etanolis, acetonas ir kt.) arba reaguojančios su šoninėmis grandinėmis (oksidatoriai, reduktoriai, formaldehidas, fenolis) ir net stiprus mechaninis maišymas.



Natūralios baltymų makromolekulės konformacijos pasikeitimas dėl išorinių veiksnių vadinamas baltymų denatūravimu. Jo metu suyra ketvirtinė, tretinė ir antrinė baltymų struktūra, o pirminė išlieka nepakitusi. Denatūravimas gali būti grįžtamojo ir negrįžtamojo pobūdžio. Jeigu denatūravimas yra grįžtamasis, tai grįžtamasis procesas vadinamas renatūravimu

- ***Lipoproteinai***

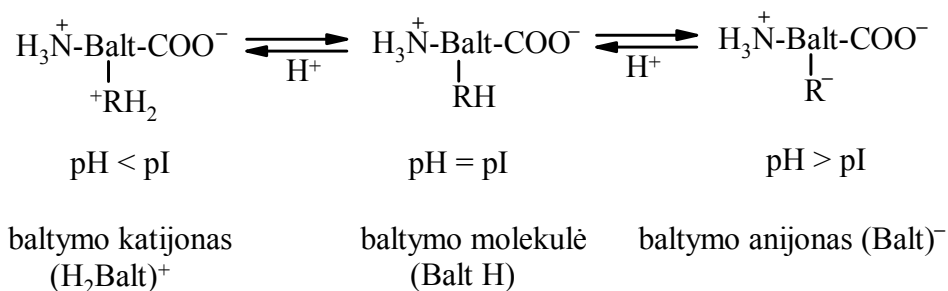
Kai kurie baltymai su lipidais sudaro liofilines mices, vadinamas lipoproteinais. Tarp baltymų ir lipidų molekulių lipoproteinuose egzistuoja van der Valso hidrofobinė sąveika. Lipoproteinai dalyvauja riebalų, cholesterolio ir lipidų transporto procesuose. β -lipoproteinai (mažo tankio) transportuoja cholesterolį į ląsteles, o α -lipoproteinai (didelio tankio) šalina cholesterolio perteklių iš ląstelių.

- ***Rūgštinės-bazinės savybės***

Baltymai, kaip ir α -aminorūgštys, yra poliamfolitai. Jų rūgštinės savybės nulemia $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{SH}$ ir $-\text{HOC}_6\text{H}_4$ -grupės.

Baltymų bazinės savybės lemia $-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_2$ grupės bei imidazolo ($-\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$) ir guanidino ($-\text{CH}_5\text{N}_3$) pakaitai.

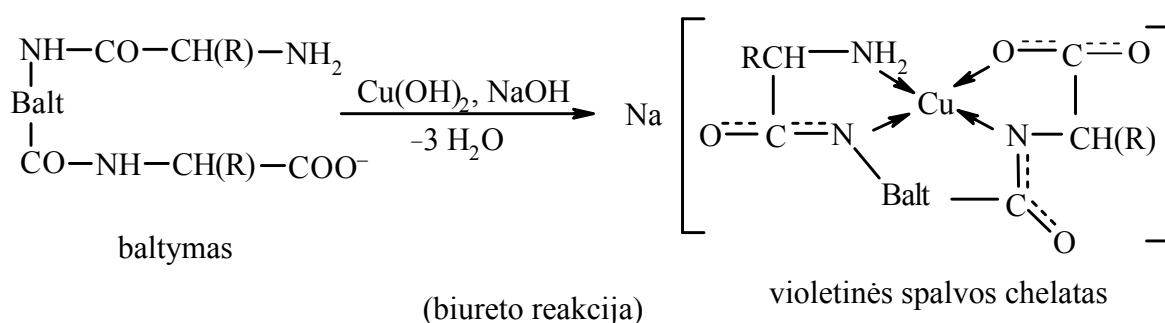
Stipriai rūgštinėje aplinkoje protonizuojamas baltymo galinis karboksilatanijonas, o stipriai šarminėje – deprotonizuojamas galinis amonio katijonas. Tačiau biologinėse sistemose tokie virsmai nevyksta, kadangi joms nebūdingos tokios didžiausios pH reikšmės.



Dėl rūgštinių-bazinių baltymų virsmų kinta jų konformacija, todėl skiriasi baltymų molekulės, katijono ir anijono biologinės bei fiziologinės funkcijos. Kai $\text{pH}=\text{pI}$ baltymo tirpumas yra minimalus, jis linkęs koaguluoti – sudaryti nuosėdas.

- *Kompleksodara*

Baltymai – aktyvūs polidentatiniai ligandai, ypač tie, kurie turi lengvai poliarizuojamas funkcinės grupės (-SH, imidazolo žiedą, guanidino ir aminogrupes). Jie sudaro įvairaus patvarumo kompleksinius junginius. Tai priklauso nuo kompleksadario jono poliarizuojamumo. Su šarminiais metalų katijonais baltymai sudaro nepatvarius kompleksus, su žemės šarminiais metalais (Mg^{2+} , Ca^{2+}) – jau pakankamai patvarius. Dar patvaresnius kompleksus baltymai sudaro su d-metalais (biogeniniais metalais: Fe, Cu, Mn, Zn, Co, Mo) ir ypač patvarius su toksiniais metalais (Pb, Cd, Hg). Patvarūs baltymų kompleksai su metalų katijonais dažnai vadinami metaloproteinais.

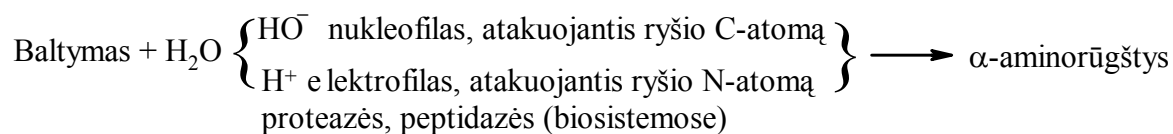


Daugelis fermentų – tai cikliniai baltymų kompleksai su bigeniniais metalais. Katijonas gali veikti fermento aktyvųjį centrą, stabilizuoti baltymo struktūrą.

- **Elektrofilinēs-nukleofilinēs reakcijas**

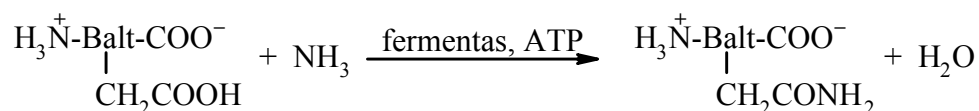
- *Hidrolizé*

Baltymu hidrolizē – pagrindinis jų katabolizmo (skilimo) organizme būdas.



- *Baltymų amidinimas*

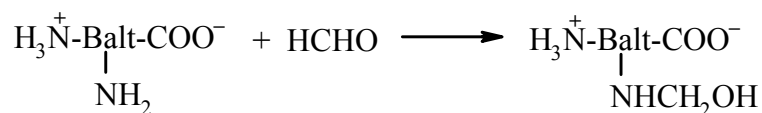
Baltymai, turintys asparto ar glutamo rūgštis, organizme gali būti amoniako akceptoriai:



Ši reakcija susijusi su ATP hidrolizės reakcija.

- *Reakcija su formaldehidu*

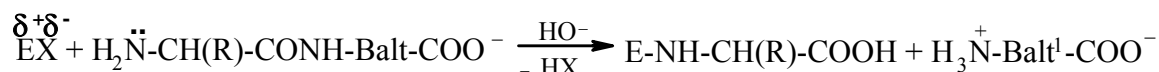
Objektams sterilizuoti (mikroorganizms visiškai sunaikinti) naudojamas formaldehidas:



Reakcijos metu įvyksta negrįžtamasis baltymų denatūravimas.

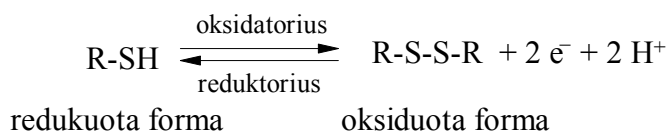
- *Reakcijos su 2,4-dinitrofluorbenzenu ir fenilizotiocianatu*

Aktyvūs elektrofiliniai reagentai ($\text{E}^{\delta+}\text{X}^{\delta-}$): 2,4-dinitrofluorbenzenas ir fenilizotiocianatas naudojami baltymų (ir peptidų) pirminei struktūrai nustatyti.



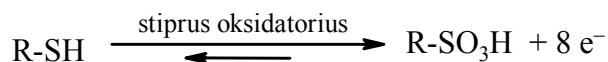
- *Oksidacinės-redukcinės savybės*

Baltymai yra atsparūs švelniems oksidatoriams, išskyrus tuos, kurie turi aminorūgštį cisteiną.

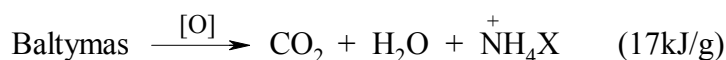


Tokių virsmų metu kinta baltymo konformacija.

Griežtesnėmis sąlygomis baltymų merkaptogrupė oksiduojama iki sulfogrupės:







Organizme vyksta ir tokia baltymų oksidavimo reakcija:



Šia reakcija organizmas šalina nereikalingus baltymus ir papildo savo energijos atsargas.

Baltymams atpažinti taikoma ksantoproteino reakcija (sąveika su HNO_3) ir ninhidrino reakcija (sąveika su ninhidrinu, žiūr. 125 psl.).

Išmokę šį skyrių, turite išmanyti:

-  *α -aminorūgščių struktūrą, prototropinę tautomeriją, klasifikavimą;*
-  *α -aminorūgščių rūgštines-bazines, kompleksodarines, elektrofiliškas-nukleofiliškas, oksidacines-redukcinis savybes;*
-  *peptidų struktūrą ir savybes;*
-  *baltymų struktūrą ir savybes.*

8. ANGLIAVANDENIAI (KARBOHIDRATAI, SACHARIDAI)

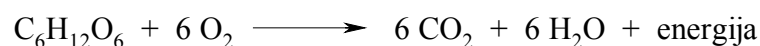
Angliavandeniai – polifunkciniai junginiai, aktyviai dalyvaujantys žmogaus, gyvūnų ir augalų gyvybinėse funkcijose.

Angliavandeniai sudaro 80 proc. sausosios augalų masės ir 2 proc. sausosios gyvūnų masės.

Gyvūnų organizmai nesugeba sintetinti karbohidratų. Juos sintetina tik augalai iš atmosferos CO₂ ir H₂O, vykstant sudėtingai reakcijai – fotosintezei:



Gyvūnai karbohidratų gauna su augaliniu maistu ir suvartoja energijai gauti:



Šiuos gamtinius junginius vadinti karbohidratais pasiūlė Šmitas (1844 m.) pagal analizės duomenis C_n(H₂O)_m.

Karbohidratai skirstomi į monosacharidus, oligosacharidus (2 ...10 monosacharidų fragmentų) ir polisacharidus (daugiau 10 monosacharidų fragmentų).

8.1. Monosacharidų struktūra, izomerija ir savybės

Monosacharidai – kietos, gerai tirpios vandenyje, dažniausiai saldžios medžiagos.

Pagal C atomų skaičių monosacharidai skirstomi į triozes (3 C), tetrozės (4 C), pentozės (5 C), heksozės (6 C) ir t.t.

Nesisteminiai monosacharidų pavadinimai baigiasi galūne – ozė.

Monosacharidų molekulėse yra okso- ir hidroksigrupių, todėl jie yra polihidroksialdehidai (aldozės) arba polihidroksiketonai (ketozės).

Monosacharidams kaip polifunkciniam junginiam būdinga įvairi izomerija.

- **Struktūrinė (funkcinių grupių) izomerija**

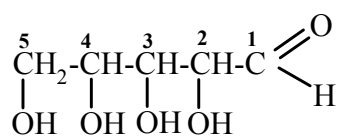
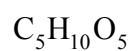
Monosacharidai

Struktūriniai izomerai

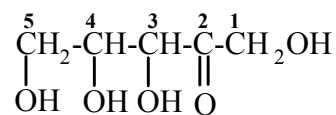
Aldozės

Ketozės

Pentozės

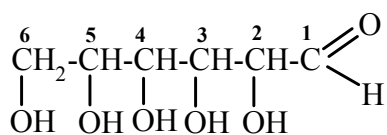
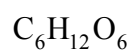


4 diastereomerai:
ribozė ksilozė arabinozė, liksozė

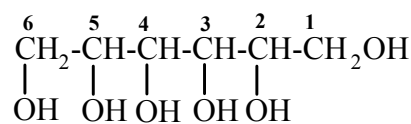


2 diastereomerai:
ribuliozė, ksiluliozė

Heksozės



8 diastereomerai:
gliukozė manozė galaktozė alozė,
altrozė, gulozė, idozė, talozė

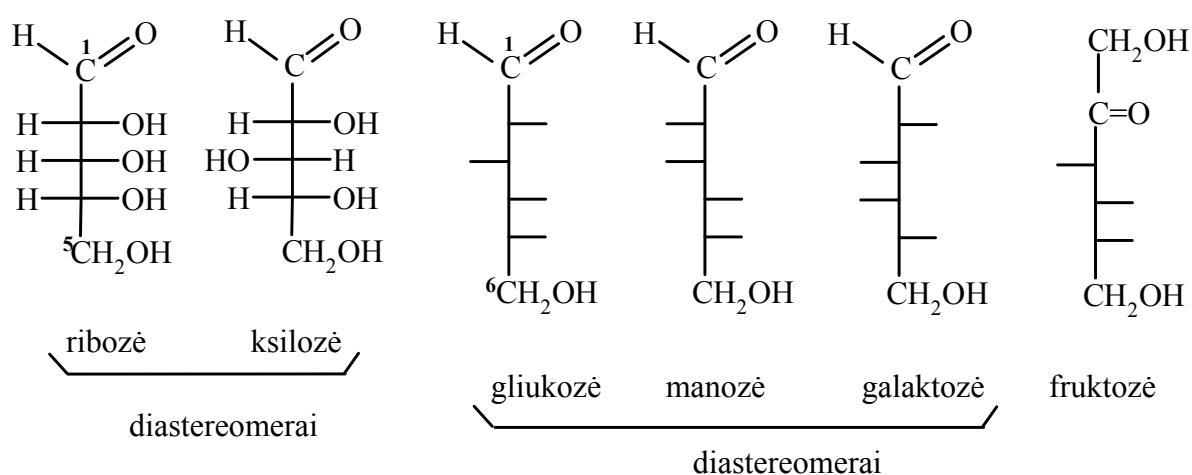


4 diastereomerai:
fruktozė psikozė, sorbozė,
tagatozė

• *Erdvinė izomerija*

Monosacharidai turi vieną arba kelis chiralinius centrus ir yra optiškai veiklios medžiagos. Monosacharidų erdviniai izomerai, nesantys vienas kito veidrodinis atspindys ir besiskiriantys fizikinėmis savybėmis, vadinami diastereomerais. Kiekvienas monosacharidų diastereomeras turi trivialųjį pavadinimą. Iš aldopentozų reikšmingiausi diastereomerai yra ribozė ir ksilozė, o iš heksozių organizme dažniausiai aptinkami šie diastereomerai: gliukozė, manozė, galaktozė (aldoheksozės) ir fruktozė (ketoheksozė).

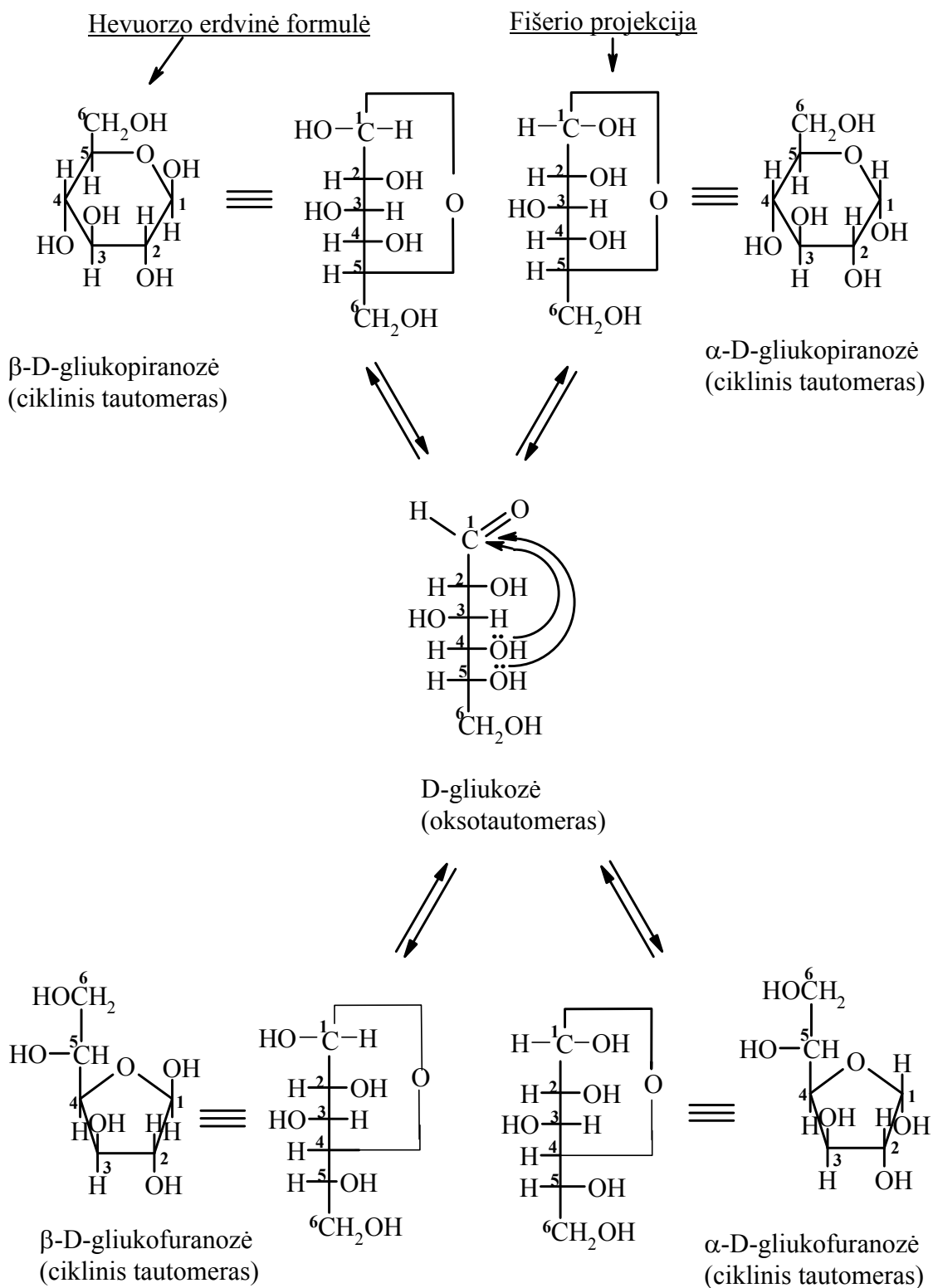
Fišerio projekcijos



Kiekvienas diastereomeras gali egzistuoti dviejų optinių izomerų, vadinamų D- ir L-enantiomerais, forma. Gamtinės aminorūgštys yra L-formos, o gamtiniai monosacharidai - D-formos.

• **Oksociklinė (grandinės ciklinė) tautomerija**

Išvardytų gamtinių monosacharidų C-4 arba C-5 (fruktozės atveju C-5 arba C-6) padėties hidroksigrūpei nukleofiliskai jungiantis prie oksogrupės (žiūr. 63 psl.) susidaro hemiacetalinis tiltelis ir naujas, vadinamasis hemiacetalinis arba glikozidinis, hidroksilas.

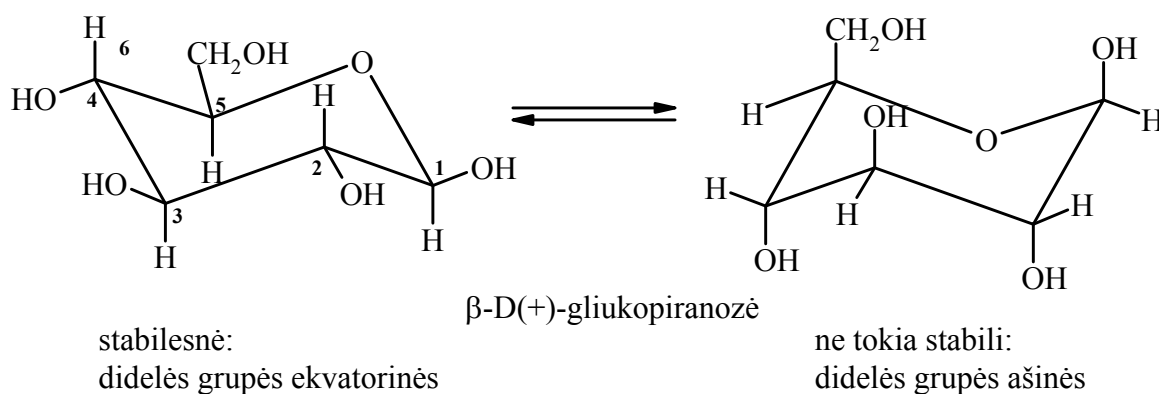


Ciklinėje struktūroje C-1 atomas tampa chiraliniu centru, vadinamu anomeriniu anglies atomu, arba anomeriniu centru. Hemiacetalinė gliukozė yra dviejų diastereomerinių α - ir β -formų, vadinamų anomerais. α -anomo hemiacetalinė hidroksigrupė Fišerio projekcijoje yra toje pačioje pusėje kaip ir paskutinio chiralinio centro hidroksigrupė (laisva arba įeinanti į ciklą ir nusakanti priklausomybę D- arba L- eilei). β -anomere jos stovi priešingose pusėse.

Pentozių ir heksozių tirpaluose pusiaulyra iš esmės nusistovi tarp penkių tautomerų. Cikliniai tautomerai virsta vienas kitu tik per neciklinį tautomerą. Reiškinys vadinamas oksociklotautomerija.

• Konformacijos

Piranozės egzistuoja kėdės konformacijoje, kurioje kuo daugiau stambių pakaitų yra ekvatorinėse padėtyse.

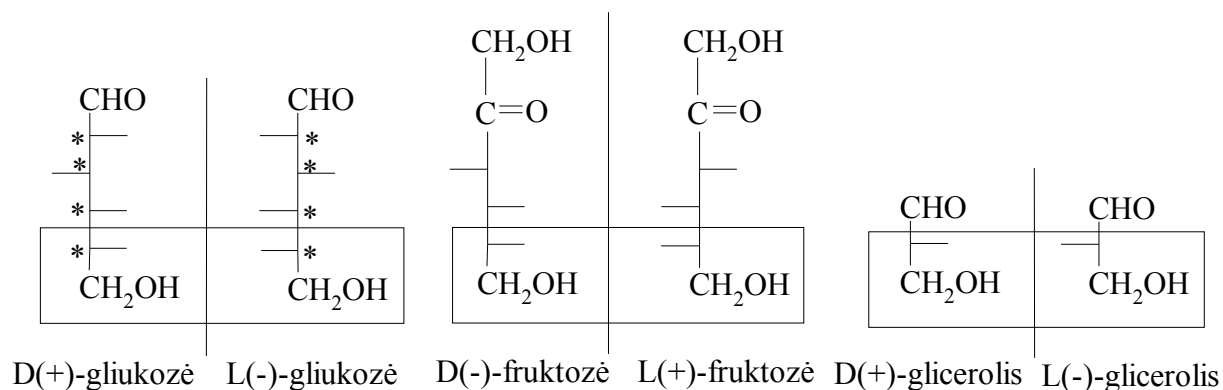


• Enantiomerai (optiniai izomerai)

Monosacharidų erdviniai izomerai, kurie yra vienas kito veidrodinis atspindys, vadinami enantiomerais (optiniais izomerais). Enantiomerams būdingos identiškos fizikinės ir cheminės savybės, išskyrus vieną. Jie suka poliarizuotą šviesos plokštumą vienodos reikšmės, tačiau priešingo ženklo kampų.

Kiekvienas monosacharido diastereomeras (ciklinis ar neciklinis) turi du enantiomerus: dešiniojo sukimo (+) ir kairiojo sukimo (-). Enantiomerai tradiciškai skirstomi į dvi D- ir L-eiles. D-eilei priskiriami tie enantiomerai, kurių paskutiniojo chiralinio centro (labiausiai nutolusio nuo oksogrupės) konfigūracija yra tokia pati, kaip ir

konfigūracinio standarto D-glicerolio aldehido. L-eilės enantiomerų paskutinio asimetrinio C konfigūracija sutampa su L-glicerolio konfigūracija.

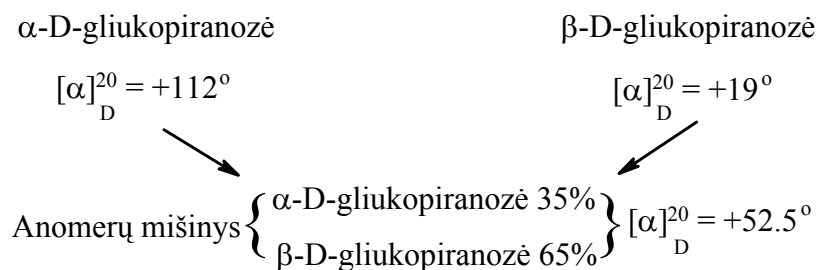


Realus dešinysis (+) arba kairysis (-) sukimo kampas priklauso nuo visų molekulės chiralinių centrų, o ne vien nuo paskutiniojo asimetrinio C atomo konfigūracijos ir nustatomas eksperimentiškai.

Dažniausiai biologiniu aktyvumu pasižymi tik vienas monosacharidų enantiomeras (D-eilės).

• Mutarotacija

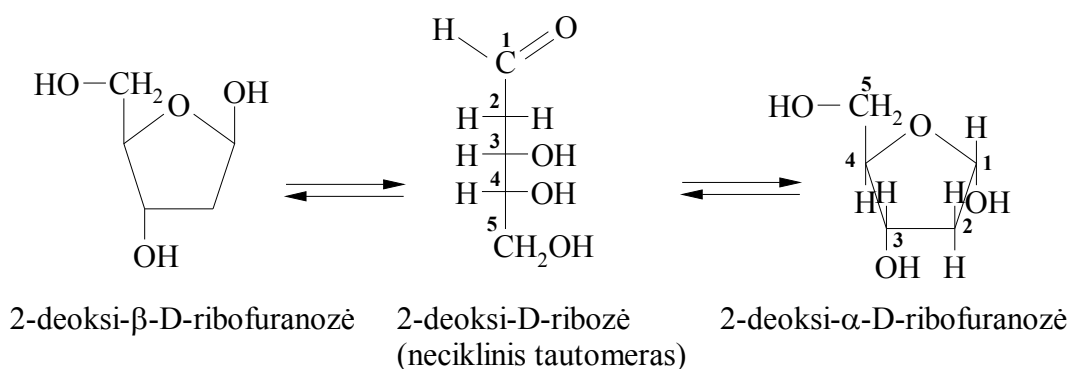
Ištirpinus α -D-gliukopiranozę vandenyje, šviesos poliarizacijos plokštumos sukimo kampas mažėja ir, pasiekęs $+52.5^\circ \text{C}$, toliau nebekinta. β -formos sukimo kampas didėja, kol pasiekia taip pat ribinę $+52.5^\circ \text{C}$ reikšmę. Šis reiškinys, t.y. poliarizacijos plokštumos sukimo kampo kitimas, buvo pavadintas mutarotacija. Jos esmė ta, kad tirpale vienas anomeras virsta kitu, ir procesas vyksta tol, kol nusistovi pusiausvyra.



• Monosacharidų dariniai

Gamtoje aptinkamų monosacharidų darinių molekulėse vietoje vienos ar kelių hidroksigrupių gali būti tokie pakaitai: H, NH_2 , SH ir kt.

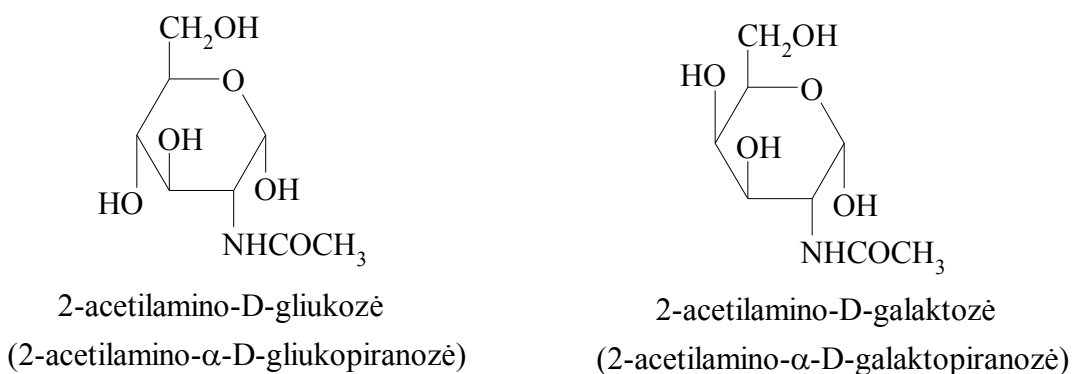
- *Deoksisacharidai*



Deoksisacharidų cheminės savybės panašios į monosacharidų.

- *Aminosacharidai (glikozaminai)*

Aminosacharidai pagal aminogrupės padėtį skirstomi į 2-amino-, 4-amino- ir 2,6-diaminosacharidus. Gamtoje labiausiai paplitusios N-acetildarinių pavidalo 2-aminogliukozė ir 2-aminogalaktozė.



Aminosacharidams būdingos monosacharidų ir aminų savybės.

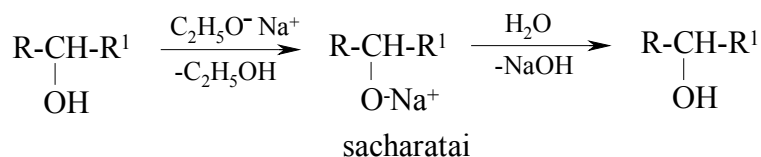
- *Monosacharidų ir jų darinių cheminės savybės*

Monosacharidams būdinga oksociklinė tautomerija. Cheminiuose virsmuose gali dalyvauti kiekvienas tautomeras atskirai arba įvairių tautomerų visuma.

- *Rūgštinės-bazinės savybės*

Monosacharidai yra polihidroksiliniai alkoholiai. Panašiai kaip glicerolis ($pK_a \approx 14,0$) vandeniniuose tirpaluose jie nepasižymi rūgštinėmis savybėmis. Tačiau alkoholių

tirpaluose veikiami šarminių metalų alkoksidaais monosacharidai sudaro druskas – sacharatus, kurios vandeniniuose tirpaluose visiškai hidrolizuoja:



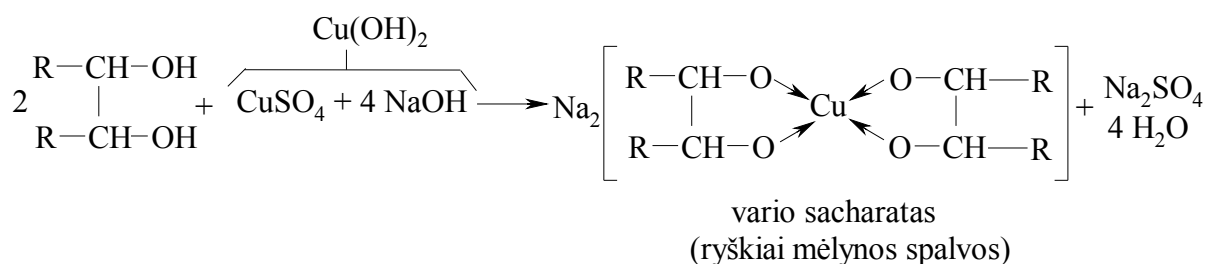
Veikiamos šarmų (netgi vandeninių tirpalų) protonų donorais gali būti CH-grupės, esančios greta karbonilgrupės (žiūr. epimerizacija, 149 psl).

Monosacharidų esteriai su sieros arba fosforo rūgštimis – stiprios rūgštys. Bet kurio monosacharido fosfatai R-OPO(OH)₂ yra divandenilinės rūgštys ir disocijuoja laipsniškai; pK¹_a ≈ 0.6 – 1,6 ir pK²_a ≈ 5.5 – 6.5. Biosistemose pagal pirmąją pakopą jos yra visiškai jonizuotos, o kai pH = 7, daugiausia jonizuotos ir pagal antrąją pakopą. Monosacharidų monosulfatai ROSO₃H – dar stipresnės rūgštys (pK_a < 0,4), todėl biologinėse terpėse jų sulfogrupė visada jonizuota. Monosacharidų fosfatų ir sulfatų anijonai yra susikaupę ląstelės vidaus skysčiuose ir, kitaip negu monosacharidai, nepraeina per ląstelės membraną.

Aminosacharidai R-NH₂ dėl aminogrupės pasižymi bazinėmis savybėmis.

• Kompleksodara

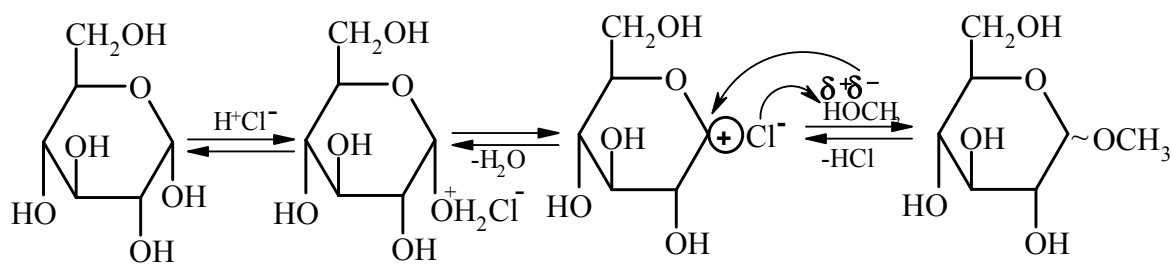
Monosacharidai pasižymi polihidroksilinių alkoholių savybėmis. Jie reaguoja su Cu(OH)₂ sudarydami kompleksinius junginius:



Monosacharidų fosfatai ir sulfatai yra kur kas aktyvesni ligandai už monosacharidus. Jie sudaro mažai patvarius kompleksus su K⁺ ir Na⁺ katijonais ir patvaresnius - su Mg²⁺ bei Ca²⁺ katijonais. Susidarant kompleksiniams junginiams aktyvinami biosubstratai. Antra vertus, tokie biosubstratai reguliuoja mineralinių druskų apykaitą organizme.

• *Elektrofilinės-nukleofilinės reakcijos*

Elektrofilinė-nukleofilinė reakcija yra monosacharidų grandinės ciklinės tautomerijos (oksociklinės tautomerijos, žiūr. 142 psl.) pagrindas. Ciklinių hemiacetalių glikozidinė hidroksigrupė aktyviai reaguoja su acilinimo bei alkilavimo reagentais (žiūr. hidroksigrupės O-acilinimą bei O-alkilinimą, 52 psl.).

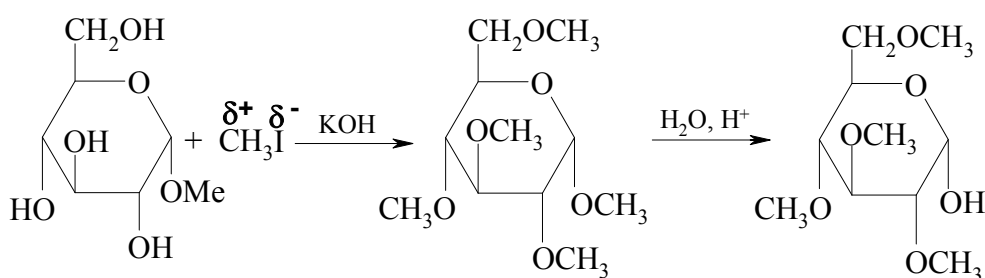


α -D-gliukopiranozė

metil-D-gliukopiranozidas
(α - ir β -anomerų mišinys)

Glikozidai, kitaip negu eteriai, lengvai hidrolizuojasi rūgštinėje terpėje.

Glikozidų hidroksigrupės yra O-nukleofilai ir reaguoja su stipriais alkilavimo reagentais.

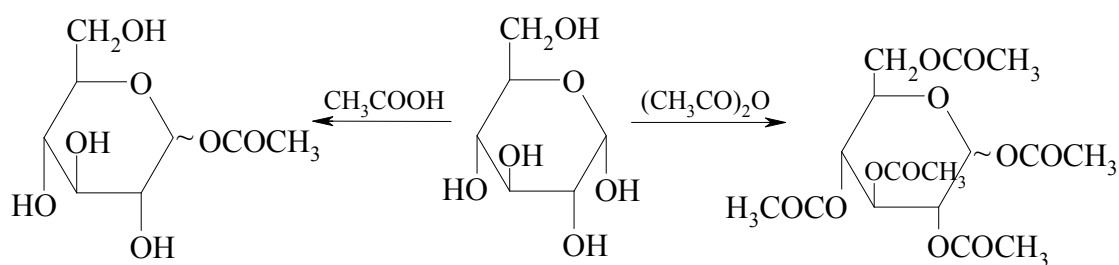


α - metil-D-gliukopiranozidas

metil-2,3,4,6-tetra-O-metil-
 α -D-gliukopiranozidas

2,3,4,6-tetra-O-metil-
D-gliukopiranozė

Monosacharidų hidroksigrupės, veikiamos karboksirūgštimis arba jų anhidridais, acilinasi.

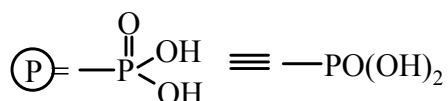
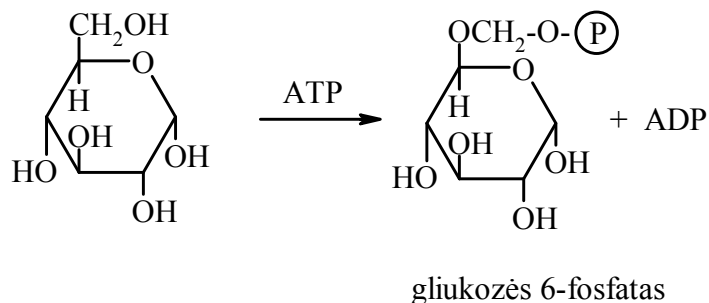


acetil-D-gliukopiranozidas (α - ir β -)

α -D-gliukopiranozė

acetil-2,3,4,6,-tetra-O-acetil-
D-gliukopiranozidas (α - ir β -)

Biosistemose monosacharidai, reaguodami su adenzintrifosfatu (ATP), fosforilinasi:

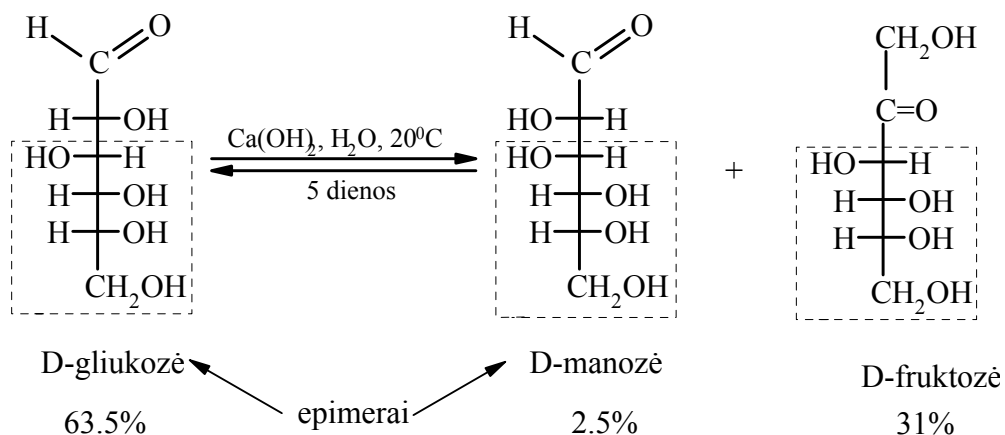


- *Oksidacijos-redukcijos reakcijos*

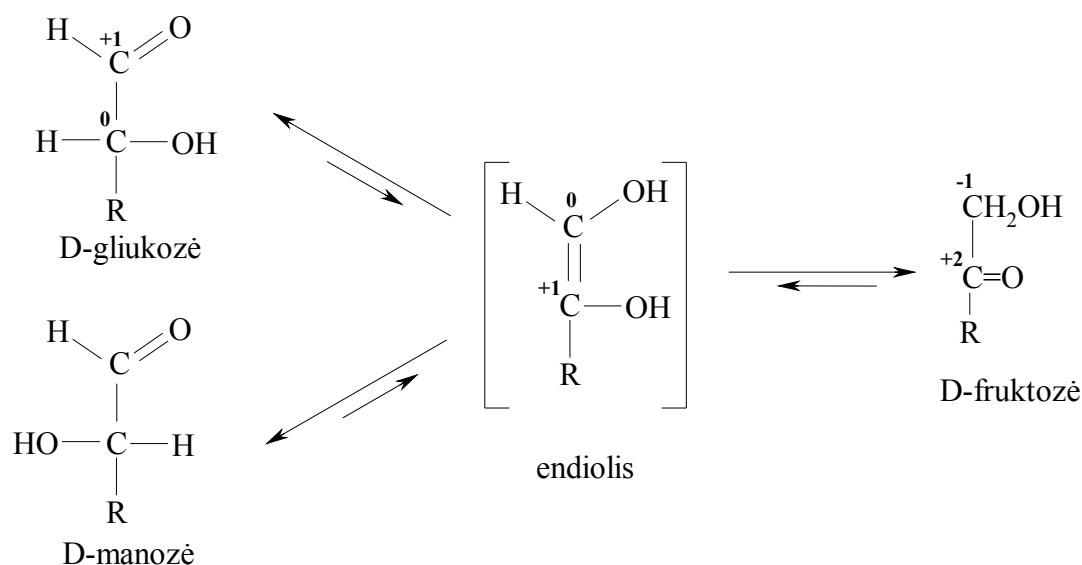
Monosacharidų C atomų oksidacijos laipsnių reikšmės kinta nuo -1 iki $+2$. Todėl jie lengvai dalyvauja oksidacijos-redukcijos reakcijose, įskaitant ir vidinę molekulinę dismutaciją.

- *Monosacharidų epimerizacija*

Epimerais vadinami diastereomerai, besiskiriantys tik vieno C atomo konfigūracija molekulėje. Jų vartimo vienas kitu cheminis procesas vadinamas epimerizacija.



Epimerizacija šarminėje terpėje:

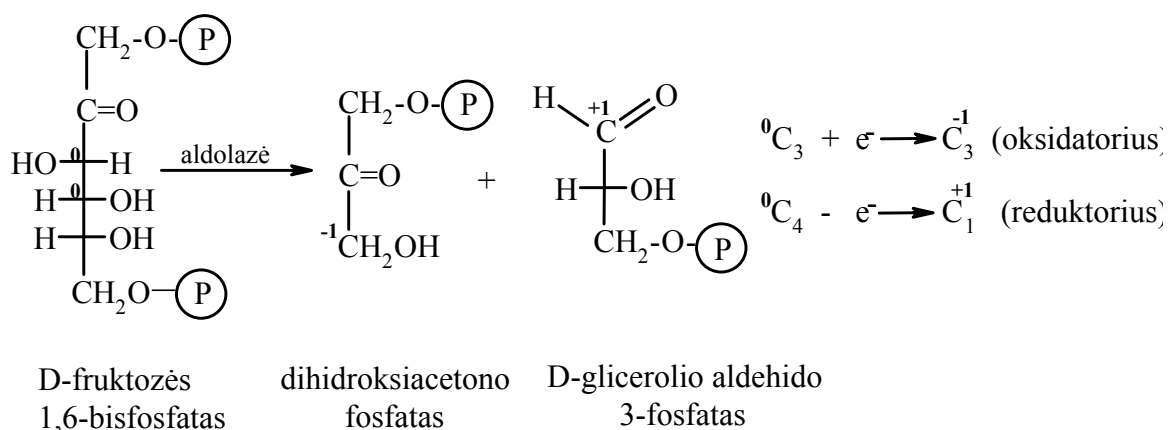


Epimerai virsta vienas kitu per tą patį tarpinį junginį – endiolį.

Organizme fermentas fosfogliukoizomerazė iš gliukozės 6-fosfato epimerizacijos virsmu gamina fruktozės 6-fosfatą (2-oji gliukozės katabolizmo stadija).

- *Aldolinis C₃-C₄ skilimas*

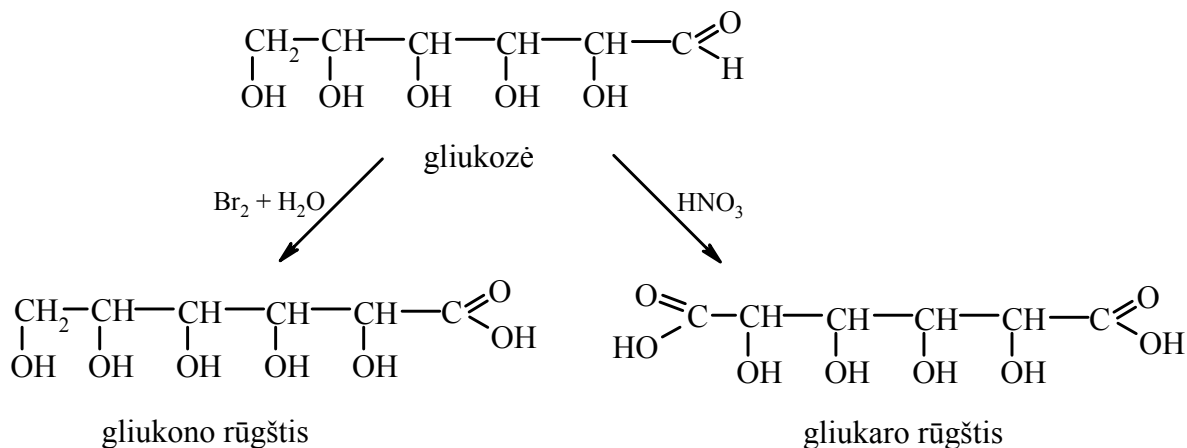
Gyvūnų organizmuose, veikiant fermentui aldolazei D-fruktozės 1,6-difosfatas skyla sudarydamas dihidroksiacetono fosfato ir D-glicerolio aldehido 3-fosfato mišinį.



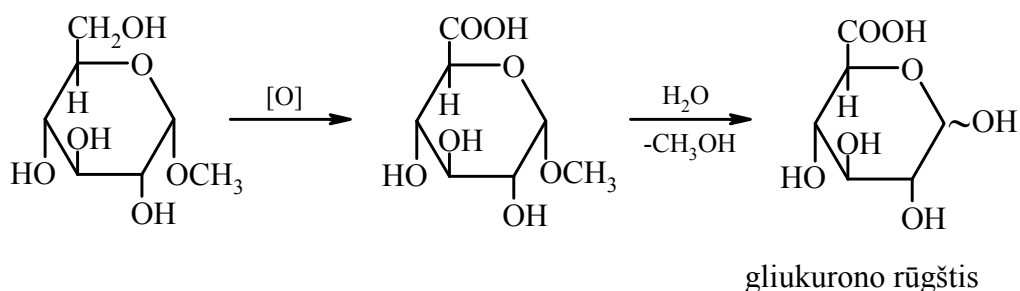
Ši reakcija yra 4-oji gliukozės katabolizmo stadija. Augalų ląstelėse vyksta atvirkštinė reakcija (viena iš fotosintezės stadijų), kurios metu susidaro D-gliukozės 1,6-bisfosfatas.

• *Monosacharidų oksidavimas*

Švelnūs oksidatoriai, pavyzdžiui, bromo vanduo, oksiduoja oksogrupę, o stiprūs, pavyzdžiui, koncentruota HNO_3 , oksiduoja ne tik oksogrupę, bet ir pirminę hidroksigrupę.

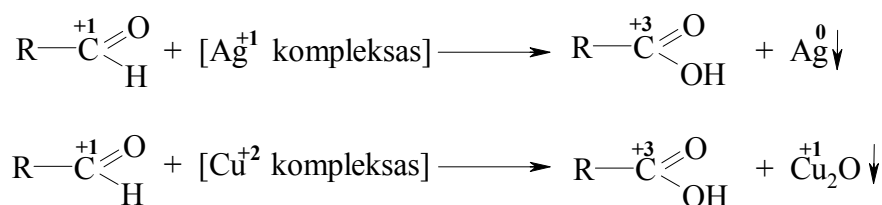


Oksiduoiant glikozidus oksiduojasi tik pirminė hidroksigrupė, virsdama karboksigrupe. Po oksidacijos hidrolizuojant glikozidus, gaunamos urono rūgštys, kurioms būdinga oksociklinė tautomerija:



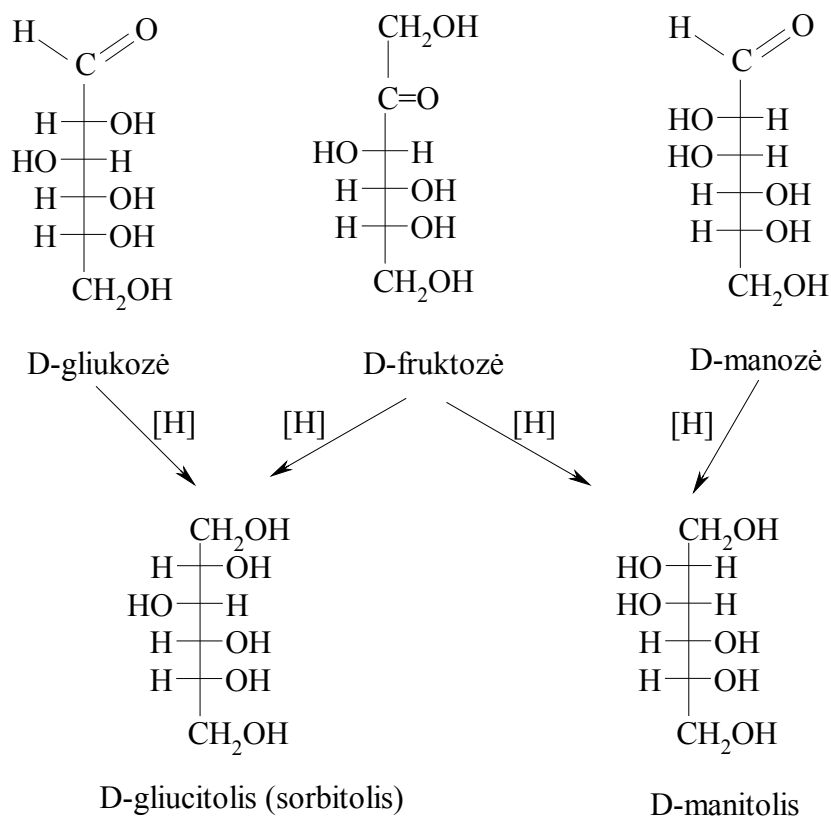
Organizme gliukurono rūgštis glikozidinė hidroksigrupė nukleofiliškai keičiama svetimkūnio —OR arba —NHR grupėmis ir taip dalyvauja jo šalinimo iš organizmo procese.

Šarminėje terpėje aldehydinę grupę oksiduoja metalų katijonai (Ag^{+1} , Cu^{+2}), kurie redukuojasi iki laisvo metalo (Ag) arba mažesnio oksidacijos laipsnio jono (Cu^{+1}).

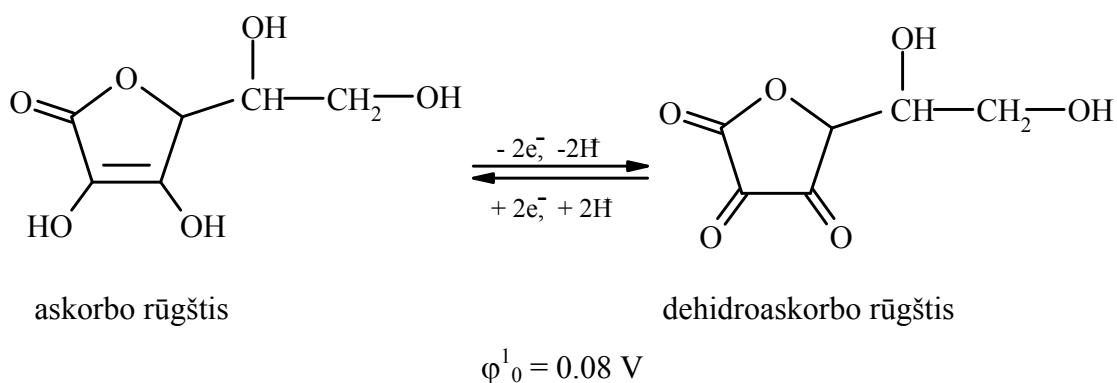


• *Monosacharidų hidrinimas*

Reduktoriai hidrina monosacharidus iki polihidroksialkolių. Hidrinantis fruktozės oksogrupeį, antrasis ketozės molekulės anglies atomas tampa asimetrinis, ir susidaro du diastereomeriniai polihidroksialkoholiai.



Daugiahidroksiliniai alkoholiai sudaro esterius su acto rūgštimi, kurie naudojami praktikoje, pavyzdžiui, D-gliucitolio heksanitratas (nitrosorbitas) ir D-manitolio heksanitratas - kraujagyslėms plėsti. Pramonėje iš gliukozės gaminama askorbo rūgštis (vitaminas C) – stiprus reduktorius. Oksiduodamasi ji virsta dehidroaskorbo rūgštimi. Šis procesas yra grįžtamasis:



Organizme konjuguotoji oksidacinė-redukcinė sistema – askorbo rūgštis ir dehidroaskorbo rūgštis – yra efektyvus radikalinių oksidacinių redukcinių procesų, pasireiškiančių esant organizmo patologinėms būsenoms, priešnuodis.

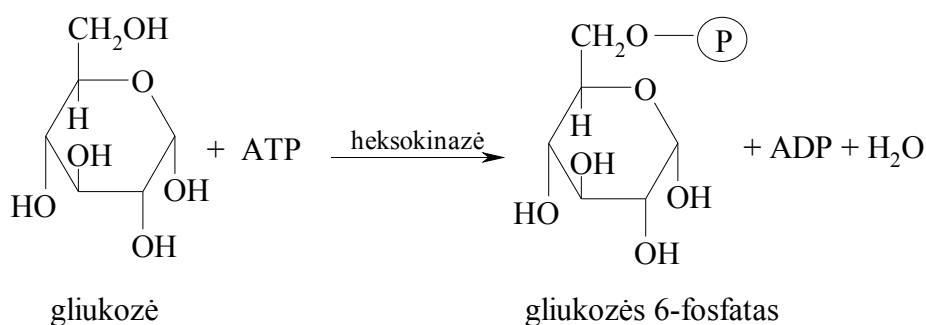
- *Glikolizė – gliukozės katabolizmas*

Dauguma karbohidrų virškinimo trakte hidrolizuojasi iki gliukozės ir fruktozės, kurios patenka į ląstelę. Tolesnis monosacharidų virtimas piruvo rūgštimi vyksta glikolizės proceso, susidedančio iš 10 reakcijų, metu.

Glikolizės procese išskiriami trys etapai: I etapas – heksozių kitimas, II etapas – triozių kitimas, III etapas – oksokarboksirūgščių kitimas.

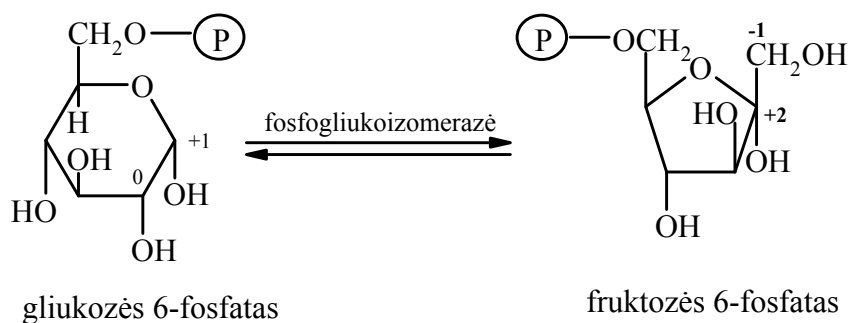
I etapas

1. Gliukozės fosforilinimas (aktyvinimas)



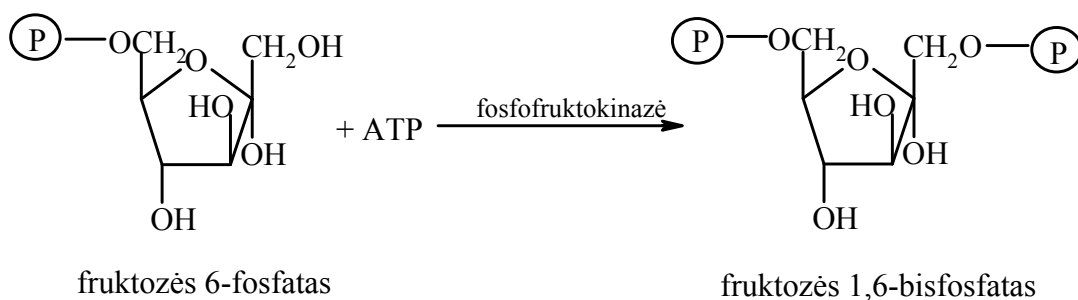
Ši reakcija yra elektrofilinė-nukleofilinė, endenerginė ir negrįžtamoji.

2. Gliukozės 6-fosfato izomerinimas



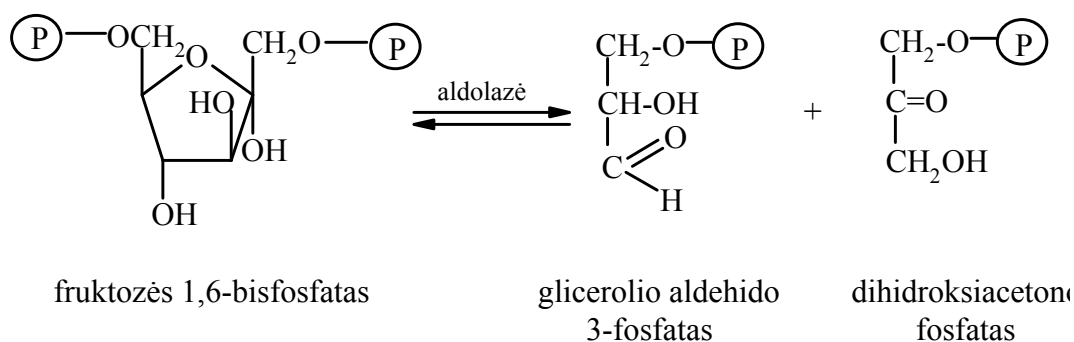
Tai vidinės molekulinės dismutacijos reakcija.

3. Fruktozės 6-fosfato fosforilinimas



Ši reakcija yra elektrofilinė-nukleofilinė, negrįžtamoji ir pati lėčiausia iš visų glikolizės reakcijų.

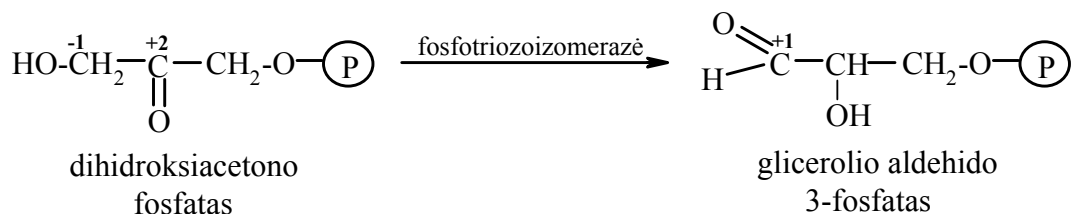
4. Fruktozės 1,6-bisfosfato aldolinis skilimas



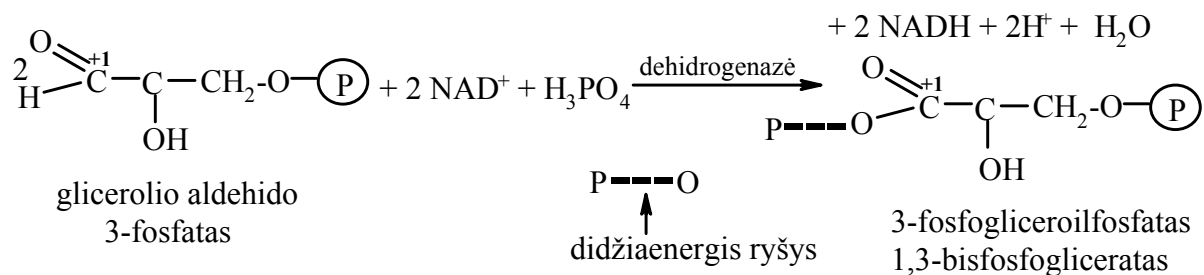
Tai vidinės molekulinės dismutacijos (oksidacijos-redukcijos) reakcija.

II etapas

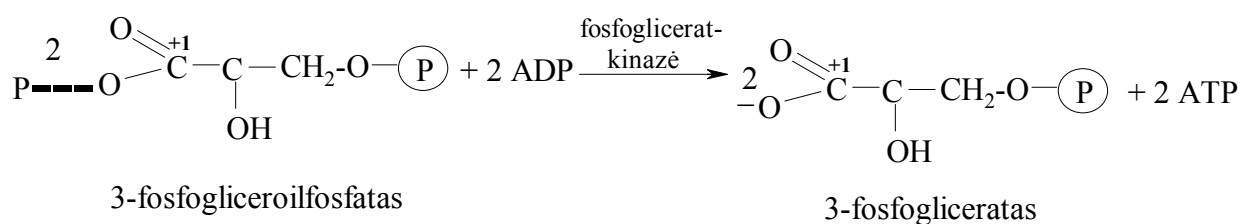
5. Dihidroksiacetono fosfato izomerizavimas (epimerizavimas)



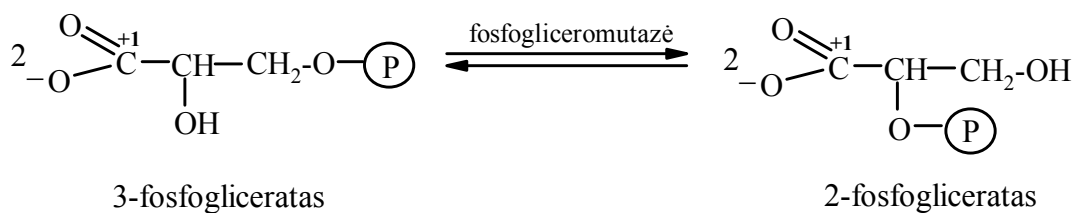
Tai vidinės molekulinės dismutacijos (oksidacijos-redukcijos) reakcija.

6. Oksidavimas ir fosforilinimas

Tai yra tarpmolekulinės dismutacijos ir fosforilinimo reakcijos. Susidariusi anhidridinė jungtis – didžiausią energiją.

7. 3-fosfoglicerailfosfato hidrolizė

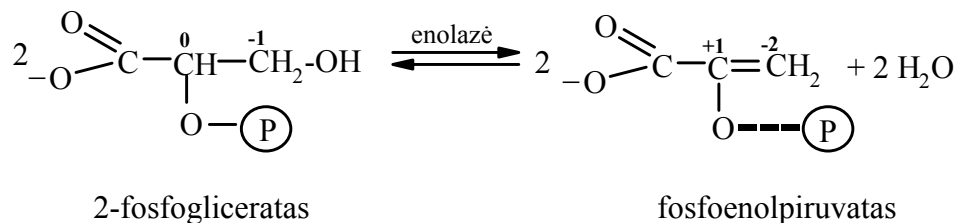
Ši reakcija yra elektrofilinė-nukleofilinė, egzoenerginė.

8. 3-fosfoglicerato izomerizavimas

Tai yra elektrofilinė-nukleofilinė reakcija.

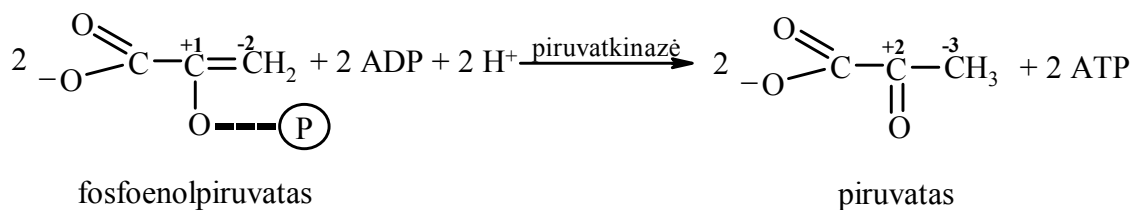
III etapas

9. 2-fosfoglicerato dehidratavimas



Tai yra vidinės molekulinės dismutacijos (oksidacijos-redukcijos) reakcija susidarant didžiaenergiam ryšiui.

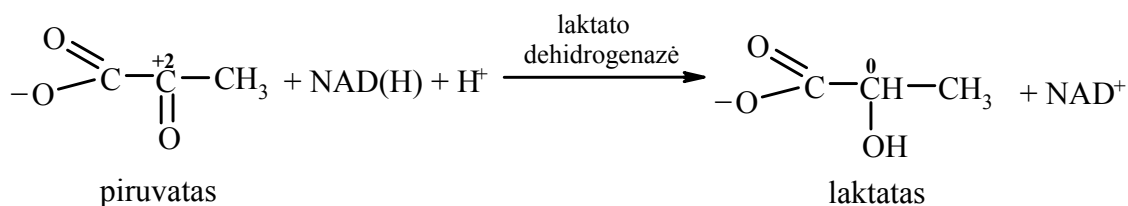
10. Rūgštinė fosfoenolpiruvato hidrolizė iki piruvato



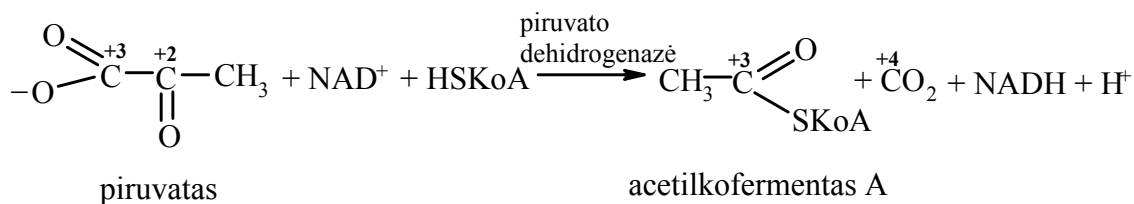
Tai vidinės molekulinės dismutacijos (oksidacijos-redukcijos) reakcija, negrįžtamoji, egzoenerginė.

Taigi dviejose I etapo reakcijose sunaudojama viena ATP molekulė, o III etape – išsiskiria dvi ATP molekulės. Vadinasi, glikolizės metu ląstelė pasipildo energija.

Tolesni piruvato virsmai organizme priklauso nuo sąlygų, kuriomis jie vyksta. Anaerobinėmis sąlygomis raumenyse ir audiniuose piruvatas gali redukuotis į laktatą:



Kita jo kitimo kryptis – oksidacinis dekarboksilinimas:

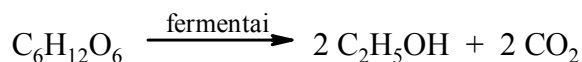


Susidaręs acetilkofermentas A mitochondrijoje patenka į Krebso ciklą, kuriame acetilgrupė oksiduojasi iki CO₂. Esant tokiai glikolizės baigčiai iš kiekvienos gliukozės molekulės išsiskiria 38 ATP molekulės. Todėl angliavandeniai ir yra vienas iš pagrindinių ląstelės energijos šaltinių.

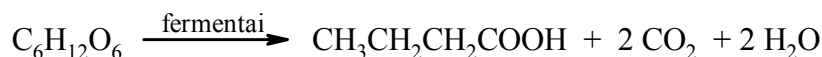
Monosacharidų katabolizmui būdingos fermentinio skilimo, vykstančio dėl mikroorganizmų gyvybinės veiklos, reakcijos – rūgimas. Tai daugelio stadijų procesas, kurio metu susidaro daug tarpinių junginių.

Yra įvairių rūgimo rūšių:

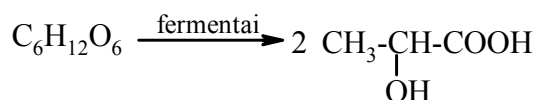
Alkoholinis (anaerobinis procesas):



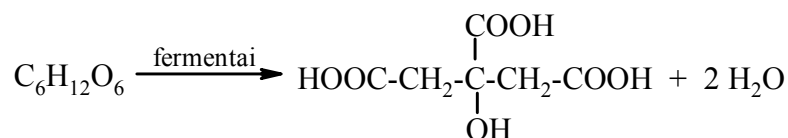
Sviestarūgštis (anaerobinis procesas):



Pienrūgštis (anaerobinis procesas):



Citrinrūgštis (aerobinis procesas):



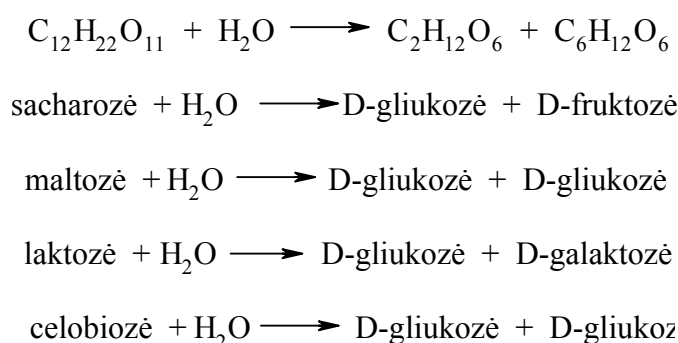
Šios rūgimo rūšys yra svarbios įvairių maisto produktų gamyboje.

8.2. Disacharidų struktūra ir savybės

Gamtinių disacharidų molekulės sudarytos iš dviejų vienodų arba skirtingų monosacharidų likučių, sujungtų O-glikozidiniais ryšiais.

Svarbesni gamtiniai disacharidai yra: sacharozė (cukrinių runkelių, cukranendrių cukrus), maltozė (salyklo cukrus), laktozė (pieno cukrus), celobiozė (celiuliozės dalinės hidrolizės junginys).

Hidrolizuojami praskiestomis mineralinėmis rūgštimis arba fermentais, jie skyla į dvi monosacharido molekules:

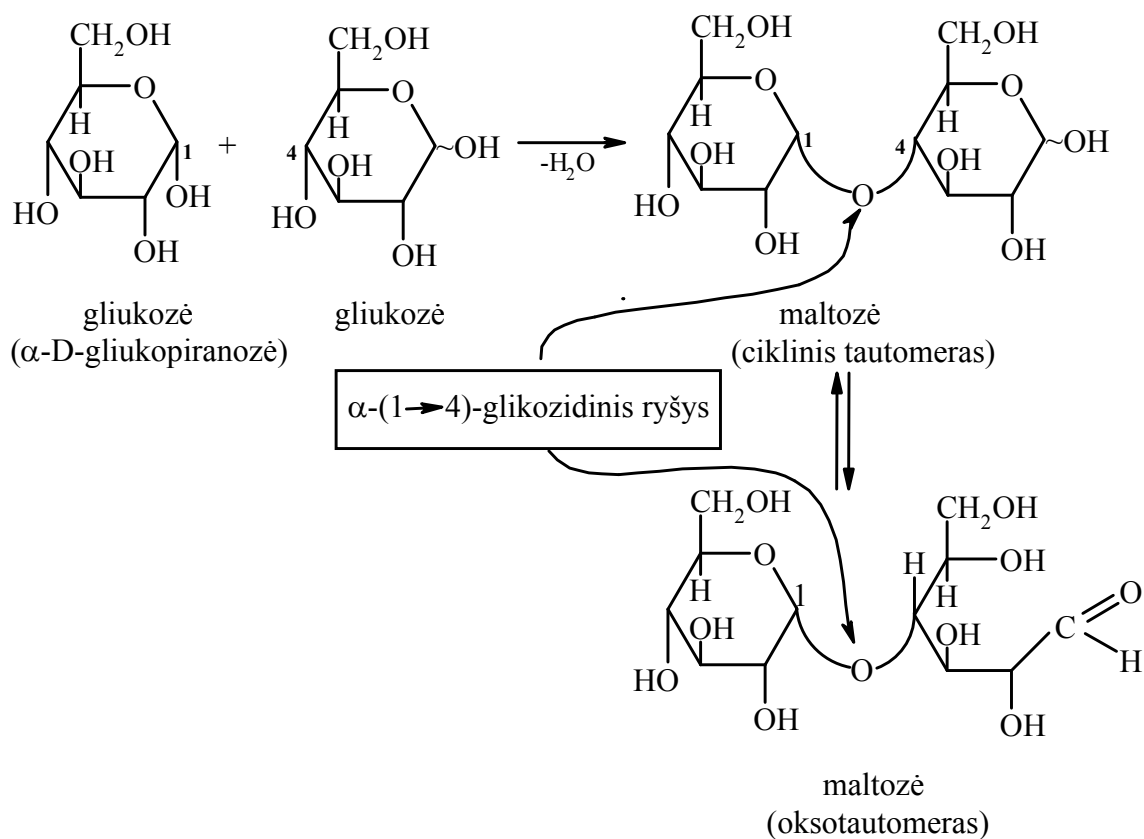


Disacharidai skirstomi į du tipus pagal glikozidinio ryšio susidarymo pobūdį: redukuojančiuosius ir neredukuojančiuosius.

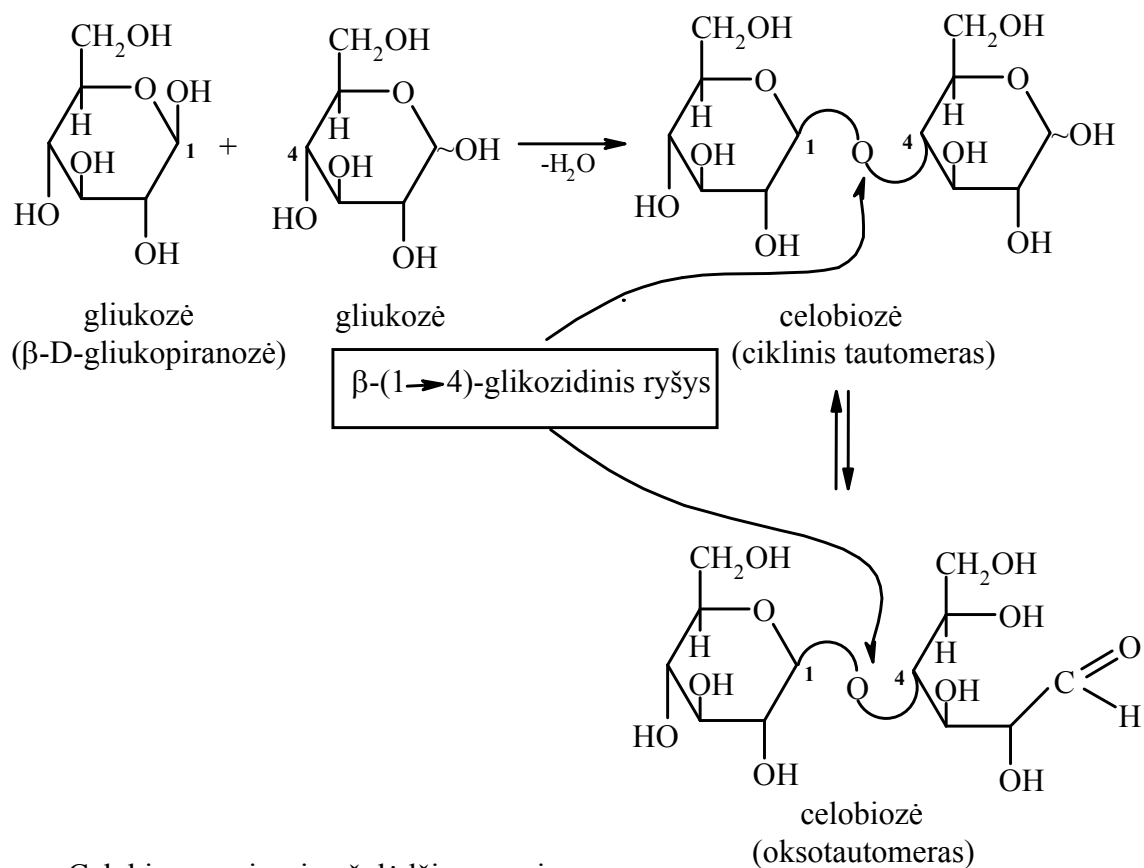
- ***Redukuojantieji disacharidai (glikozilglikozės)***

Redukuojantieji disacharidai susidaro sureagavus vieno monosacharido hemiacetaliniam (glikozidiniam) hidroksilui su kito monosacharido alkoholiniu hidroksilu (dažniausiai 4 arba 6 padėties). Šio tipo disacharido molekulę sudarančioje vienoje monosacharido liekanoje yra laisva glikozidinė hidroksigrupė, galinti sudaryti tautomerinę pusiausvyrą su oksogrupe. Todėl jie pasižymi aldozių savybėmis: redukuoja varį ir sidabrą iš jų kompleksinių junginių (iš čia ir kilo pavadinimas redukuojantysis), lengvai oksiduojasi iki bionio rūgščių, dalyvauja mutarotacijoje.

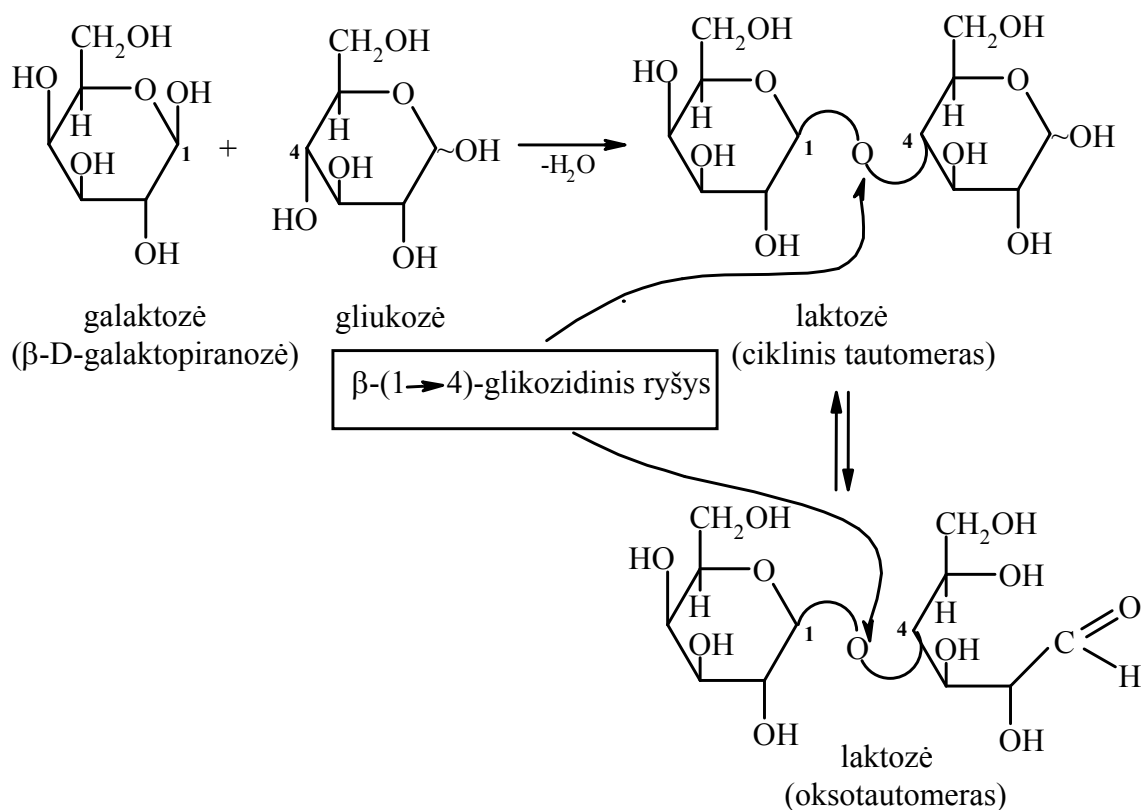
Gamtiniai redukuojantieji disacharidai yra: maltozė, laktozė ir celobiozė.



Žmogaus organizmas pasisavina maltozę.



Celbiozę pasisavina žolėdžių organizmas.



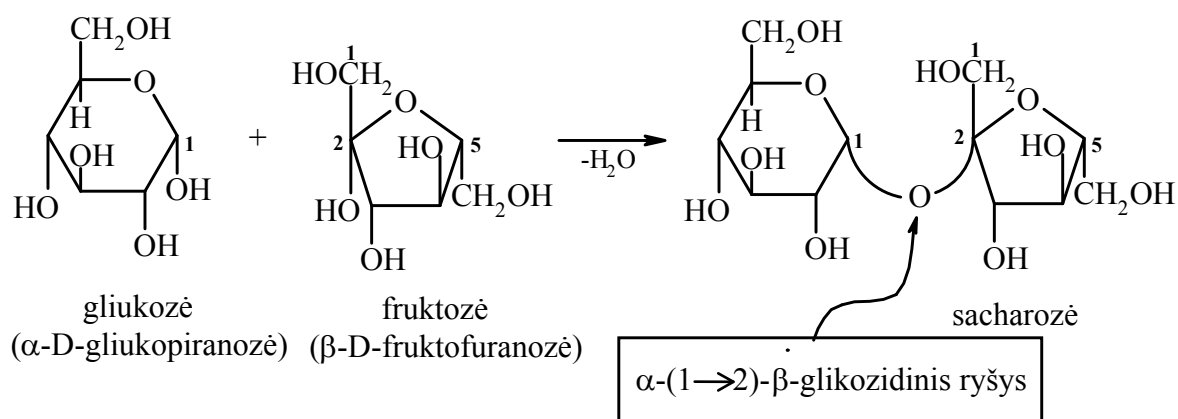
Kai kurių žmonių organizmas nepasisavina laktozės, kadangi jame trūksta fermento laktazės.

Redukuojantieji disacharidai dalyvauja beveik visose reakcijose, kurios būdingos monosacharidams.

- **Neredukuojantieji disacharidai (glikozilglikozidai)**

Šio tipo disacharidai susidaro sureagavus abiejų monosacharidų glikozidinėms hidroksigrupėms. Jie neturi laisvos glikozidinės hidroksigrupės, todėl jiems nebūdinga mutarotacija, jie neredukuoja oksidatorių (iš čia kilo pavadinimas neredukuojantysis).

Gamtinis neredukuojantysis disacharidas yra sacharozė.



Sacharozė – augaluose labiausiai paplitęs disacharidas. Ypač daug jo yra cukriniuose runkeliuose (14-18 proc. ir cukranendrėse (15-20 proc.).

8.3 Polisacharidų struktūra ir savybės

Polisacharidai (poliglikozidai) yra gamtinės stambiamolekulės medžiagos, susidariusios iš daugelio glikozidiniais ryšiais susijungusių monosacharido likučių.

Polisachariduose dažniausiai esti (1→4) ir (1→6) glikozidinių ryšių (dar būna 1→3 arba 1→2). Polisacharidų molekulės būna linijinės arba šakotos, susidariusios iš vienodų arba skirtingų monosacharidų. Pirmosios grupės polisacharidai vadinami homopolisacharidais, o antrosios – heteropolisacharidais.

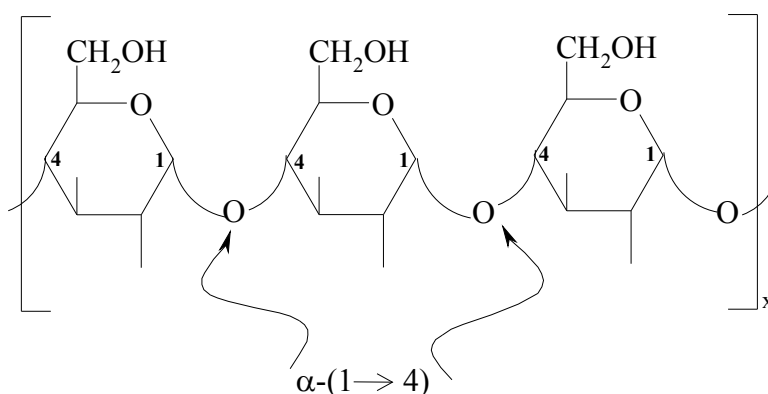
- *Homopolisacharidai*

Svarbiausi homopolisacharidai yra krakmolas, glikogenas, celiuliozė ir chitinas.

- *Krakmolas*

Krakmolas yra augalų rezervinis homopolisacharidas. Jis sudarytas iš dviejų homopolisacharidų: amilozės (10-20 proc.) ir amilopektino (80-90 proc.).

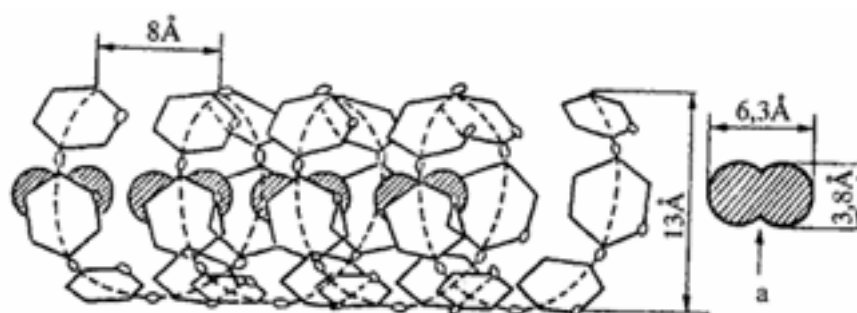
Amilozės makromolekulės yra linijinės struktūros, beveik nešakotos. Jose D-gliukopiranoziniai likučiai (200-1000) susijungę α -(1→4)-glikozidiniu ryšiu.



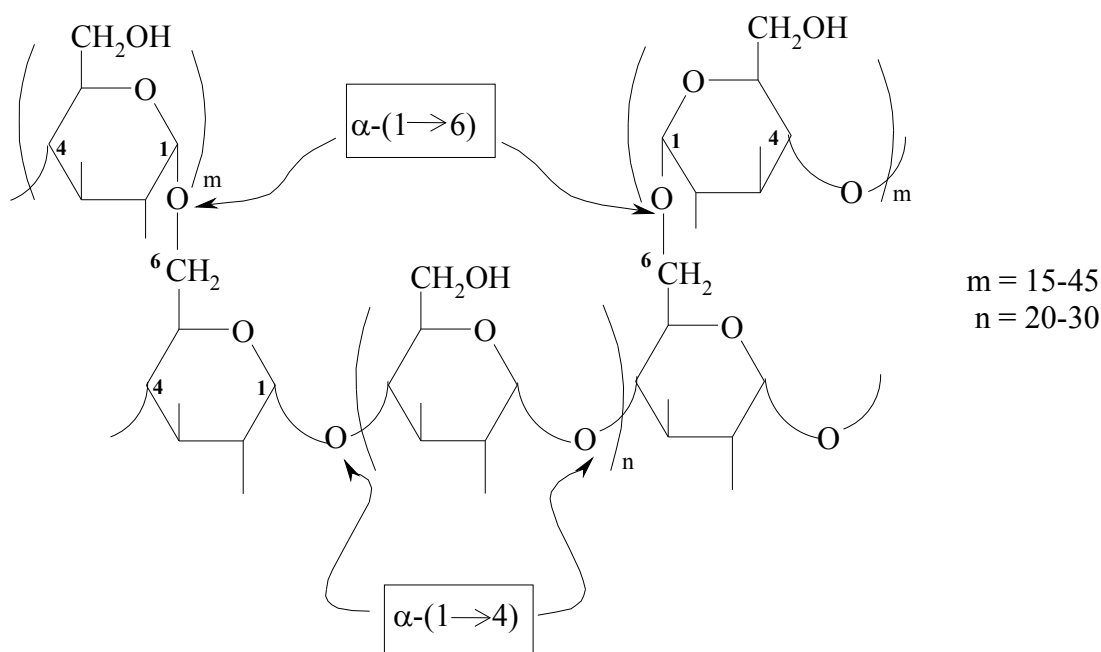
Amilozės molekulės fragmentas

Rentgeno struktūrinės analizės duomenimis, amilozės linijinės makromolekulės susisukusios į spiralę, kurios kiekvieną viją sudaro 6 gliukozės likučiai. Vijos viduje susidaro 5 Å skersmens ertmė, į kurią gali įsiterpti kitų junginių, pavyzdžiui, jodo arba alkoholio, molekulės. Pakliuvęs į tokią ertmę, jodas sąveikauja su amilozės vandenilio atomais ir sudaro mėlynos spalvos kompleksinį junginį. Reakcija su jodu daroma krakmolui atpažinti.

Amilozės makromolekulės spiralinė struktūra: užtušuota – įsiterpusių junginių molekulės.



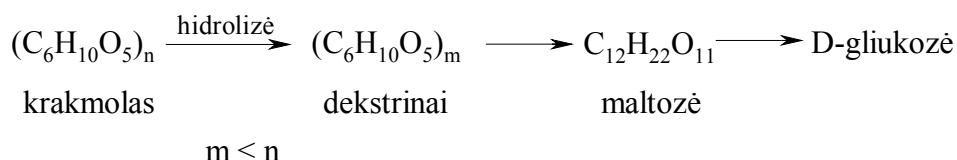
Amilopektino makromolekulės skiriasi nuo amilozės didesniu polimerizuotumu ir šakotumu. Linijinės jų atkarpos palyginti trumpos, susideda iš 20-30 gliukozės likučių. Pačios atkarpos jungiasi tarpusavyje α -(1→6)-glikozidiniu ryšiu.



Amilopektino molekulės fragmentas

Amilopektino makromolekulės atšakos yra spiralės formos, todėl su jodu sudaro violetinės spalvos kompleksinį junginį.

Krakmolą hidrolizinant (terminė rūgštinė arba fermentinė hidrolizė), jis skyla į paprastuosius sacharidus – dekstrinus, maltozę, pagaliau – gliukozę.



Virškinimo trakte krakmolą hidrolizizina fermentai, galintys skaldyti α -(1→4)- ir α -(1→6)-glikozidinius ryšius.

Krakmolą yra vienas iš pagrindinių maisto produktų.

- *Glikogenas*

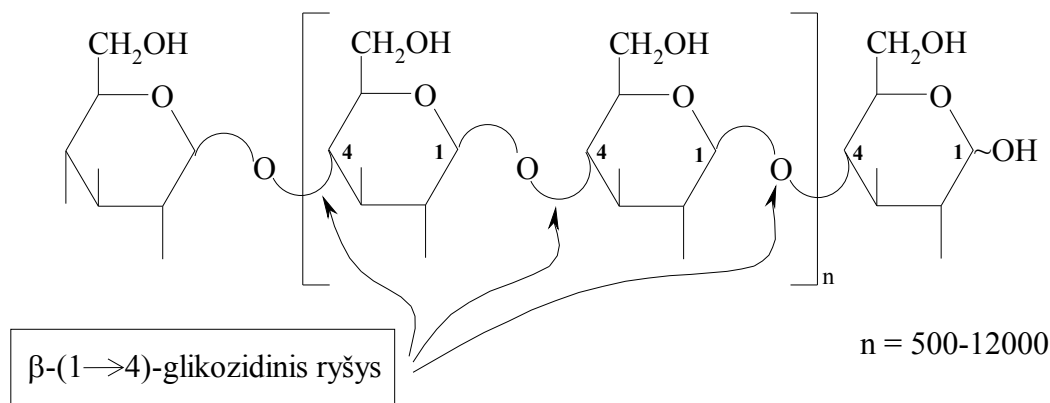
Tai rezervinis gyvulių organizmo polisacharidas. Su maistu patekę karbohidratai biocheminių pokyčių metu virsta glikogenu ir kaupiasi kepenyse (6-7 proc.) ir raumenyse (iki 1 proc.). Glikogeno makromolekulės, panašiai kaip amilopektino, sudarytos iš α -D-gliukopiranozės, tik dvigubai šakotesnės. Linijinės atkarpos dažniausiai sudarytos iš 10-12 gliukozės likučių, susijungusių tarpusavyje α -(1→4)-glikozidiniu ryšiu. Atšakos prisijungusios α -(1→6)-glikozidiniu ryšiu.

Glikogeno makromolekulės neprisiskverbia pro membraną ir pasilieka ląstelėje (rezerve) tol, kol organizmui neprisireikia energijos. Glikogeno funkcija – kaupti ląstelių lengvai pasisavinamos formos gliukozę. Glikogenas labai lengvai hidrolizinas veikiamas rūgščių ir fermentų. Molekulės šakotumas palankus fermentinei veiklai, nes fermentas fosforilazė skaido makromolekulę nuo jos galo. Tad, juo daugiau polisacharidas turi atšakų, juo greičiau jį fermentai suardo. Pagal tuos pačius dėsnius vyksta ir glikogeno sintezė ląstelėje.

- *Celiuliozė*

Celiuliozė - labiausiai paplitęs polisacharidas, kiekiu neginčijamai užima pirmą vietą tarp kitų organinių junginių (augalai biosintezės būdu jos kasmet pagamina apie 10^{11} t). Ji yra pagrindinė augalinių ląstelių sienelių sudedamoji dalis.

Celiuliozė yra stambiamolekulė medžiaga, sudaryta iš β -D-gliukopiranozių, kurios yra susijungusios linijinėje grandinėje β -(1 \rightarrow 4)-glikozidiniais ryšiais ir viena kitos atžvilgiu pasisukusios 180° kampu.

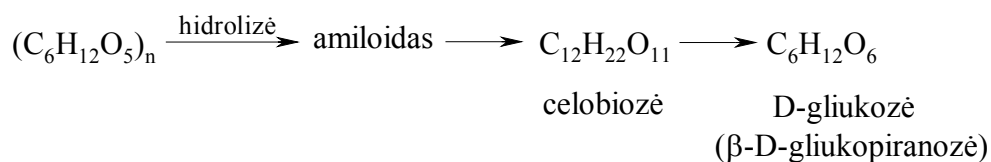


Celiuliozės makromolekulės fragmentas

Celiuliozė - mechanškai atspari, chemiškai inertiška, todėl ji yra gera augalų ląstelių sienelių struktūrinė medžiaga.

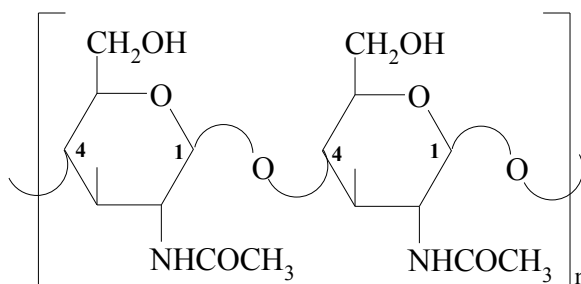
Žmogaus organizmas neturi celiuliozės skaldančių fermentų, todėl jos nevirškina (žolėdžių gyvūnų organizmai celiuliozės virškina).

Celiuliozės hidrolizė vyksta pakopomis.



• Chitinas

Chitinas yra polisacharidas, sudarytas iš N-acetil-D-gliukozamino likučių, susijungusių β -(1 \rightarrow 4)-glikozidiniais ryšiais. Chitino makromolekulė nešakota, erdvinio išsidėstymo panaši į celiuliozės.



Chitino makromolekulės fragmentas

Iš chitino sudaryti vėžiagyvių kiautai, vabzdžių išorinė danga. Chitinas – tai grybų struktūrinis polisacharidas.

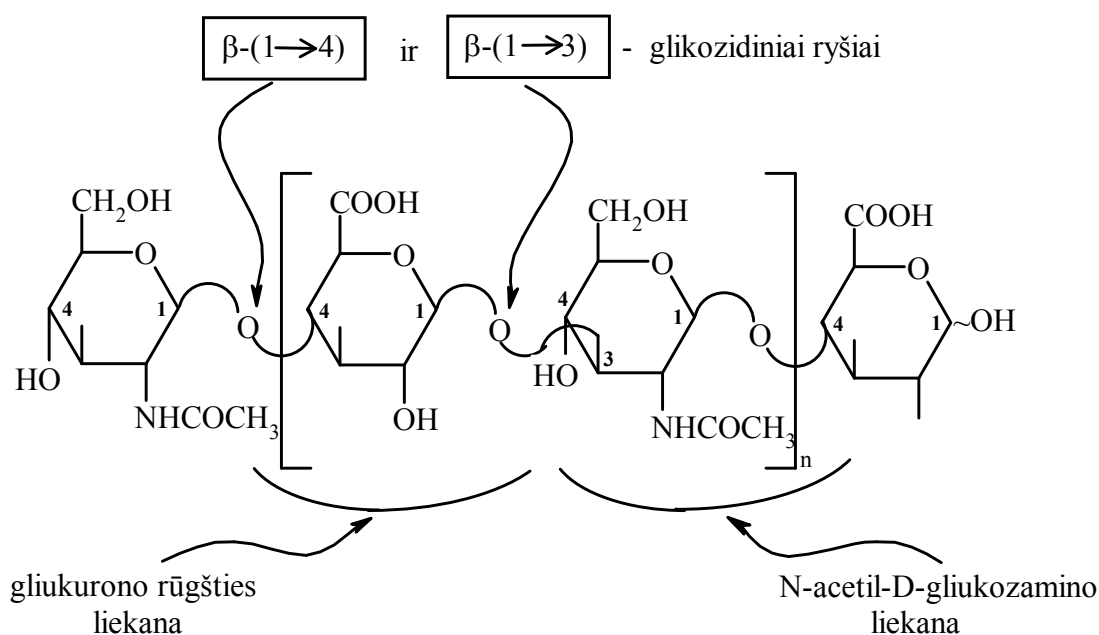
- ***Heteropolisacharidai***

Heteropolisacharidų yra jungiamajame audinyje (odoje, kremzlėse, sausgyslėse, sąnarių skystyje, kauluose).

- *Hialurono rūgštis*

Hialurono rūgštis sudaryta iš disacharidinių (D-gliukurono rūgšties ir N-acetil-D-gliukozamino) likučių, susijungusių β -(1→4)-glikozidiniais ryšiais. Gliukurono rūgštis su N-acetil-D-gliukozaminu susijungusi β -(1→3)-glikozidiniu ryšiu.

Hialurono rūgšties makromolekulės fragmentas:



Hialurono rūgštis biosistemose yra anijonų formos.

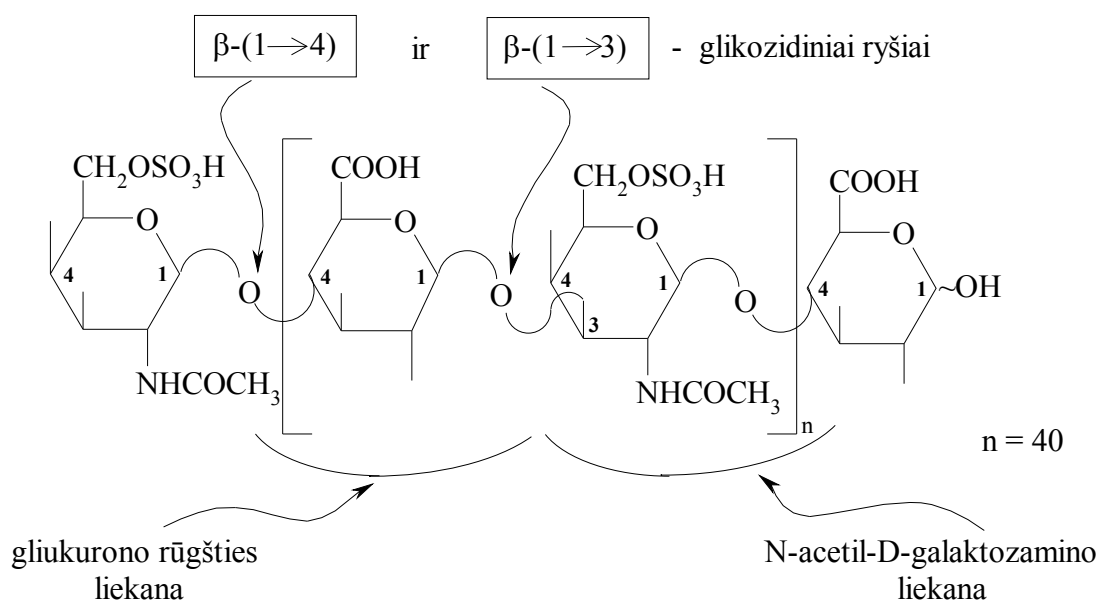
Hialurono rūgštis randama akies stiklakūnyje, bambos virkštelėje, sąnarių skystyje ir kt. Klampūs šios rūgšties tirpalai apsaugo jungiamąjį audinį nuo mikrobu prasiskverbimo, sąnarius (amortizatorius).

- *Chondroitinsulfatai*

Chondroitilsulfatai sudaryti iš disacharidinių N-acetilintų chondrozino likučių, susijungusių β -(1 \rightarrow 4)-glikozidiniais ryšiais. Chondrozinas sudarytas iš D-gliukurono rūgšties ir D-galaktozamino, susijungusių β -(1 \rightarrow 3)-glikozidiniu ryšiu.

Chondroitilsulfatų (jungiamojo audinio polisacharidų) yra odoje, kremzlėse, sausgyslėse ir kt.

Chondroitinsulfato makromolekulės fragmentas:



- *Proteoglikanai*

Proteoglikanai yra mišrūs biopolimerai, sudaryti iš polisacharido (iki 95 proc.) ir baltymo. Jų molekulės susijungusios kovalentiniais (O- ir N-glikozidiniais) ir tarpmolekuliniais ryšiais. Dėl to jie dažnai dar vadinami kompleksais arba agregatais.

Proteoglikanus linę sudaryti hialurono rūgštis bei chondroitinsulfatai.

- *Glikoproteinai*

Tai taip pat mišrūs biopolimerai, sudaryti iš baltymo (iki 90 proc.) ir oligosacharidų (3-25 monosacharido likučiai). Jų molekulės susijungusios O- arba N-glikozidiniais ryšiais.

Glikoproteinai – ląstelių membranų baltymai, apsauginiai baltymai (imunoglobulinai), hormonai, fermentai, plazmos baltymai, nulemiantys kraujo grupę.

Išmokę šį skyrių turite išmanyti:

- ☐ monosacharidų ir jų darinių struktūrą bei įvairias izomerijos rūšis;
- ☐ monosacharidų ir jų darinių rūgštines-bazines, kompleksodarines, elektrofilines-nukleofilines ir oksidacines-redukcinės savybes;
- ☐ gliukozės katabolizmo – glikolizės reakcijas;
- ☐ disacharidų ir polisacharidų struktūros ir savybių ypatumus.

9. BIOLOGIŠKAI SVARBŪS AZOTO ORGANINIAI JUNGINIAI

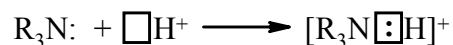
9.1. Azoto atomo bioorganiniuose junginiuose elektronų konfigūracija

11 lentelė. Azoto atomo įvairiuose junginiuose elektronų konfigūracija

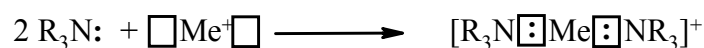
Azoto atomo elektronų konfigūracija	Laisvosios elektronų poros orbitalė	Elektronų poros judris	Junginių pavyzdžiai
		Elektronų poros judris didėja Bazingumas didėja	
s^2p^3	s		$N_2 (:N \equiv N:)$
sp nitrilo azotas	sp		$R-C \equiv N: \text{ (nitrilai)}$
sp^2 - I pirolo azotas	p		 (anilinai) (amidai) (pirolas)
sp^2 - II piridino azotas	sp^2		 (iminai) (piridinas)
sp^3 tetraedrinis azotas	sp^3		$\ddot{N}H_3$; alifatiniai aminai; aminorūgštys

Azoto atomo elektroninių būsenų specifinius ypatumus atspindi azoto organinių junginių bazinės, kompleksdarinės, nukleofilinės ir rūgštinės savybės. Pirmosios trys savybės yra tiesiogiai susijusios su azoto atomo elektronų poros judriu šiuose junginiuose ir jos gebėjimu sąveikauti su atitinkamu substratu.

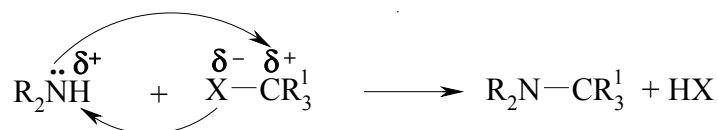
Bazingumas – giminingumas protonui:



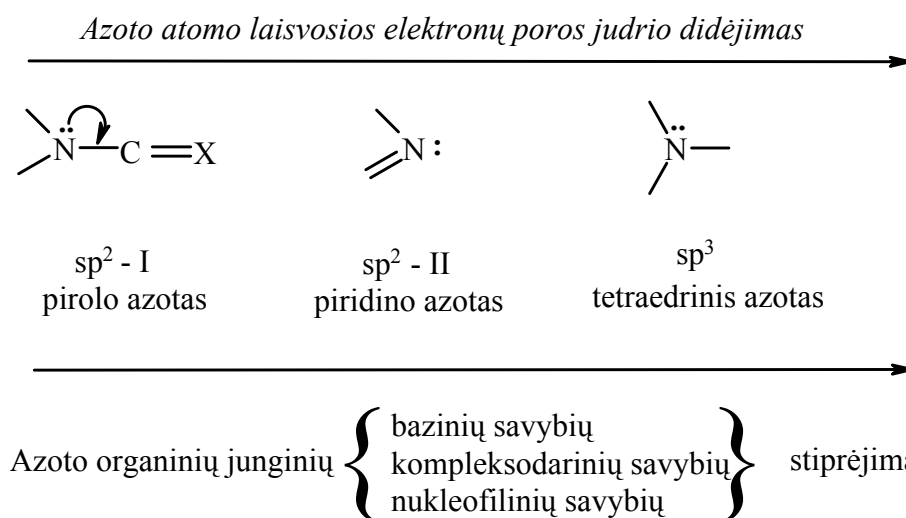
Kompleksodara – giminingumas kompleksadario katijonui:



Nukleofiliskumas – giminingumas karbenio jonui arba dalinį teigiamą krūvį turinčiam anglies atomui:



Gamtiniuose azoto organiniuose junginiuose visos trys savybės kinta vienoda linkme. Tai priklauso nuo azoto atomo laisvosios elektronų poros judrio.

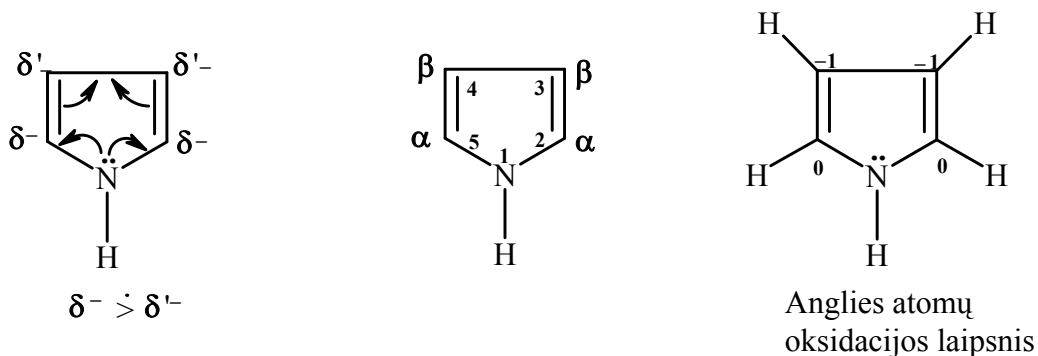


Pasinaudojus šia seka galima vertinti biosubstansuose esančių įvairių azoto atomų santykinę bazinę, kompleksodarinę bei nukleofilinę savybę.

9.1. Heterocikliniai aromatiniai junginiai

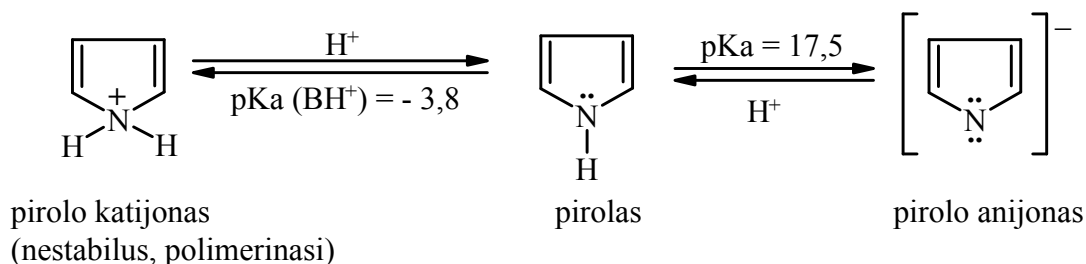
- *Penkianariai heterociklai*
- *Pirolas ir jo dariniai*

Pirolas sudaro daugelio svarbių gamtinių medžiagų struktūros pagrindą. Pavyzdžiui, jo darinių aptinkama chlorofile, hemoglobine, tulžies pigmente, vitamino B₁₂, alkaloiduose ir kitur.

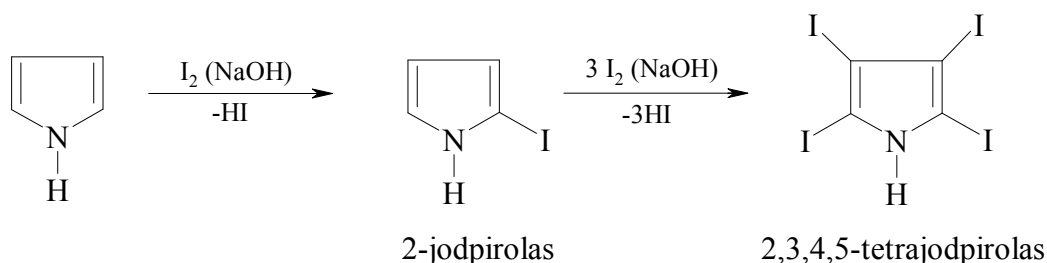


Palyginti su benzenu, pirolo molekulėje yra π -elektronų perteklius. Todėl pirolas yra aktyvesnis už benzeną S_E ir oksidacijos reakcijose.

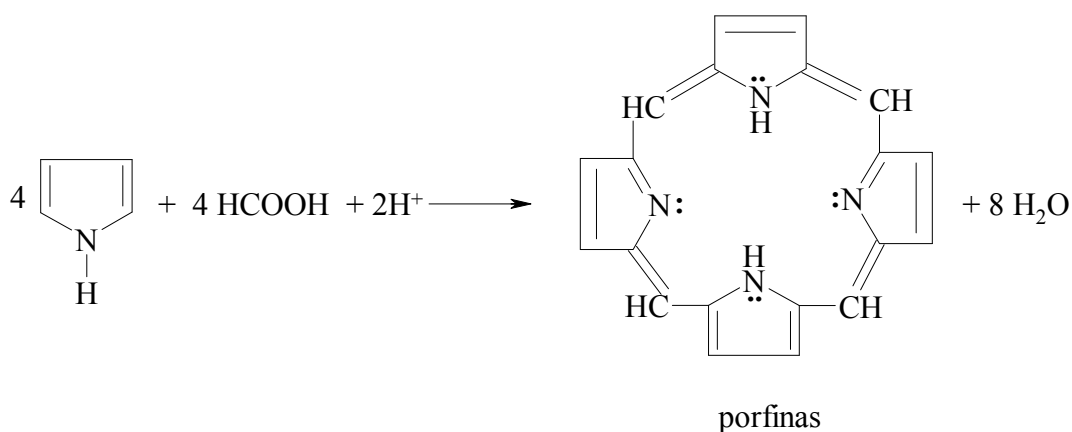
Pirolas pasižymi silpnomis bazinėmis ir rūgštinėmis savybėmis.



S_E metu elektrofilas pirmiausiai užima α -padėtį.



Kondensuojantis pirolui su skruzdžių rūgštimi susidaro ypač svarbus biologijoje porfinas:

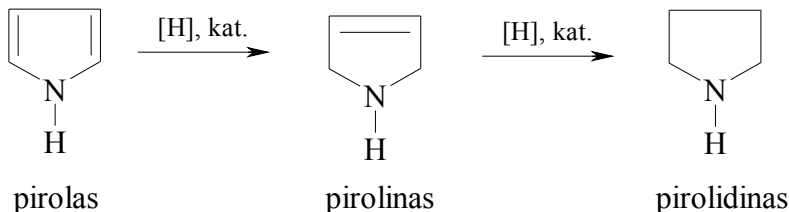


Plokščias porfino makrociklas yra stabili aromatinė sistema (26 π elektronai: 22 sp^2 ir 2 laisvosios elektronų poros).

Pakeisti porfinai vadinami porfirinais. Tai aktyvūs keturcentriai ligandai, įeinantys į svarbių kompleksinių junginių sudėtį. Protoporfirino IX ir geležies kompleksinis junginys

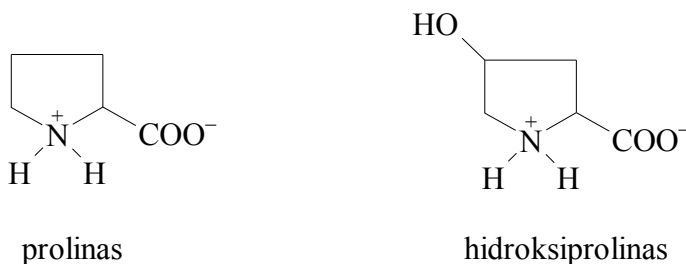
yra hemoglobino pagrindas. Porfirino ir kobalto kompleksinis junginys yra vitamino B₁₂ pagrindas, o jo magnio kompleksinis junginys – chlorofilo molekulės pagrindas.

Kataliziškai hidrinamas pirolas iš pradžių virsta pirolinu, o po to – cikliniu antriniu aminu pirolidinu:



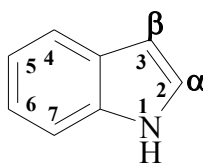
Palyginti su pirolu, pirolinas ir pirolidinas yra stipresnės bazės.

Pirolidino dariniai - prolinas (2-pirolidinkarboksirūgštis) ir hidroksiprolinas (4-hidroksi-2-pirolidinkarboksirūgštis) – biologiškai svarbios aminorūgštys.



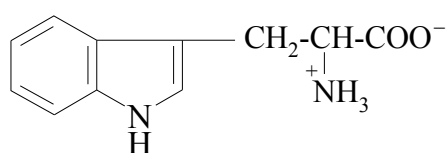
- *Indolas ir jo dariniai*

Indolas sudarytas iš kondensuotų benzeno ir pirolo žiedų.

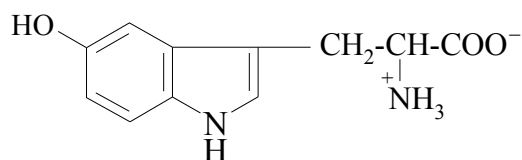


Indolo cheminės savybės panašios į pirolo savybes: jis tamsėja ore, veikiamas rūgščių dervėja, beveik nepasižymi bazinėmis savybėmis, tačiau pasižymi silpnomis rūgštinėmis savybėmis. Indolo molekulėje pirolo žiedas aktyvesnis už benzeno žiedą. S_E reakcijose dažniausiai dalyvauja pirolo žiedo β padėties atomai, kai β padėtis užimta - α padėties atomai.

Iš biologiškai aktyvių indolo darinių pirmiausia paminėtina α-aminorūgštis triptofanas. Organizme triptofanas hidroksilinasi ir virsta 5-hidroksitriptofanu.

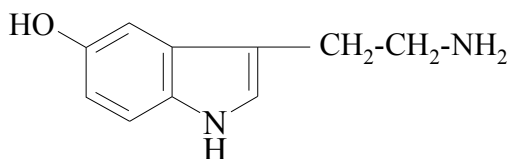


triptofanas



5-hidroksitriptofanas

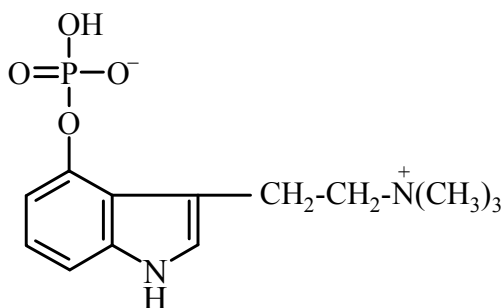
Šis dekarboksilinasi ir virsta serotoninu:



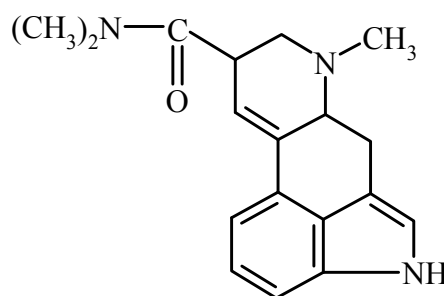
serotoninas

Tai vienas iš galvos smegenų neuromediatorių. Serotonino apykaitos sutrikimas organizme gali būti viena iš šizofrenijos priežasčių.

Indolo dariniai – psilocibinas ir lizergino rūgšties dietilamidas (LSD) – priklauso stipriausių haliucinogenų grupei.



psilocibinas



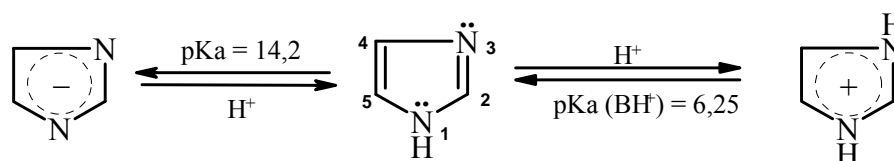
LSD

LSD – vienas stipriausiai veikiančių narkotikų (veiklioji dozė 10^{-3} mg). Vartojant jį sutrinka serotoninų koncentracija smegenyse ir tai sukelia nenormalią psichinę būseną.

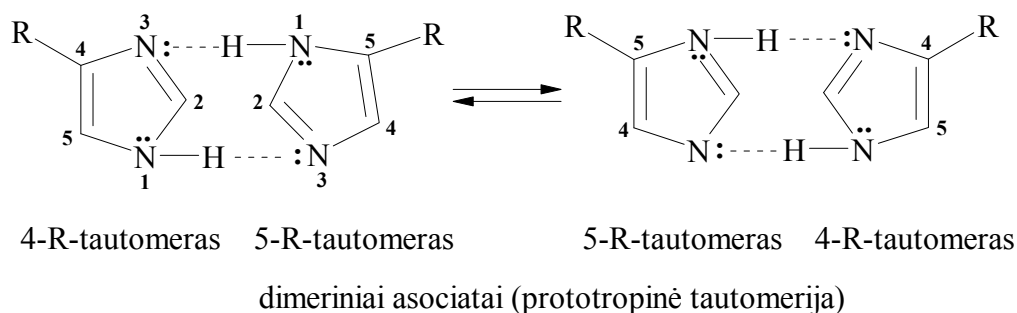
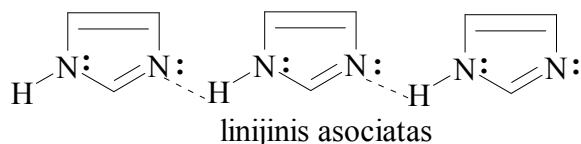
- *Imidazolas ir jo dariniai*

Imidazolas – penkianaris heterociklas su dviem azoto atomais 1 ir 3 žiedo padėtyse. 1 žiedo padėties azoto atomas analogiškas pirolų azotui. Jo polinis N-H ryšys nulemia silpnas rūgštines imidazolo savybes ($pK_a = 14,2$).

3 žiedo padėties azoto atomas yra sp^2 -II būsenos, todėl jo laisvoji elektronų pora nedalyvauja konjugacijoje ir nulemia imidazolo bazinės savybės.



Taigi imidazolas – amfolitas, dėl esančios NH-rūgštinės grupės ir $-N=$ azoto atomo galintis sudaryti tapmolekulinius asociatus:

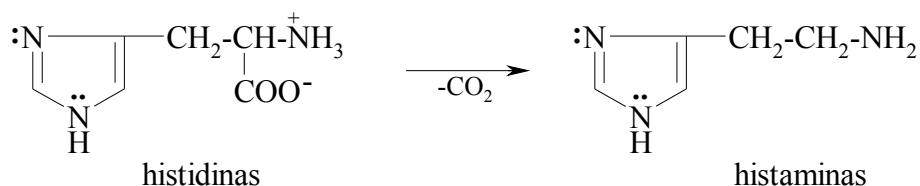


Imidazolas dėl gebėjimo kartu pasižymėti ir protonų donorinėmis, ir akceptorinėmis savybėmis yra išskirtinis elektrofilinių-nukleofilinių reakcijų katalizatorius, galintis sutartinai veikti sąveikaujančių junginių elektrofilinius ir nukleofilinius centrus. Tokia imidazolo savybė remiasi hidrolizės fermentų, skatinančių esterių, amidų ir peptidų hidrolizę, veikimo mechanizmas.

Didelis imidazolo ir jo darinių poliarizuojamumas bei padidėjęs N_3 -atomo nukleofiliškumas daro juos aktyviais ligandais reakcijose su d-metalų katijonais. Todėl daugelio metaloproteinų baltymo ryšys su metalu realizuojasi α -aminorūgšties histidino imidazolo N_3 -atomu.

Baltymai, turintys histidino, dėl imidazolo gali: palaikyti biosistemų neutralią ($pH \approx 7$) terpę, katalizinti elektrofilines-nukleofilines reakcijas, o taip pat sudaryti patvarius kompleksus – metaloproteinus.

Veikiamas fermento dekarboksilazės, histidinas dekarboksilinasi, sudarydamas histaminą:



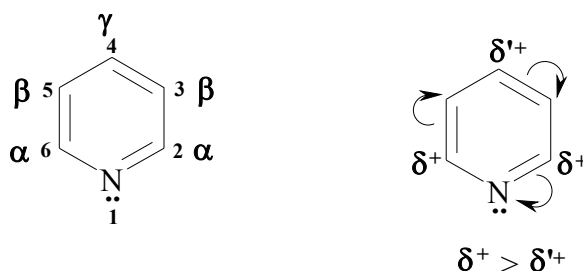
Histaminas – fiziologiškai veikli medžiaga. Ji plečia periferines kraujagysles, mažina kraujospūdį, skatina skrandžio sulčių išsiskyrimą.

- ***Šešianariai heterocikliniai junginiai***

- *Piridinas ir jo dariniai*

Piridinas – bespalvis, nemalonaus kvapo skystis, gerai tirpstantis vandenyje ir organiniuose tirpikliuose. Jis yra geras daugelio organinių ir kai kurių mineralinių medžiagų tirpiklis. Piridinas toksiškas, pažeidžia CNS.

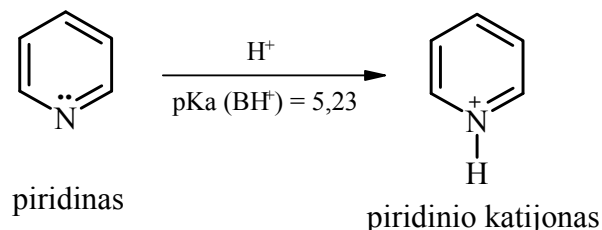
Piridinas yra aromatinis heterociklinis junginys.



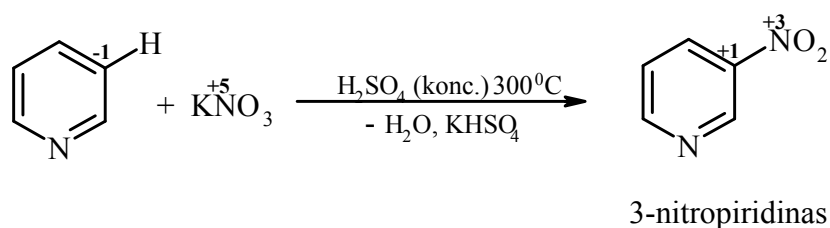
Piridino azoto atomas, susijungęs su kitais žiedo atomais sp^2 atominėmis orbitalėmis, vieną p elektroną atiduoda π elektronų MO sudaryti. Laisva elektronų pora yra sp^2 orbitalėje. Žiedo elektronų tankis yra pasislinkęs į labiau elektroneigiamo azoto atomo pusę, todėl žiedo anglies atomai (α - ir γ -padėtyse) turi santykinę teigiamą krūvį.

Sistemos su piridino azoto atomu (sp^2 -II) vadinamos π elektronų deficitinėmis. Jos lėčiau negu benzenas reaguoja su elektrofilais.

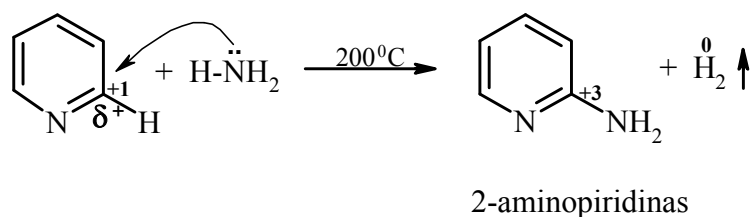
Piridine laisva elektronų pora neįsijungia į π elektronų sekstetą, todėl jis pasižymi bazinėmis savybėmis. Piridino vandeniniai tirpalai nudažo lakmusą mėlynai; veikiant mineralinėms rūgštims, susidaro kristalinės piridinio druskos.



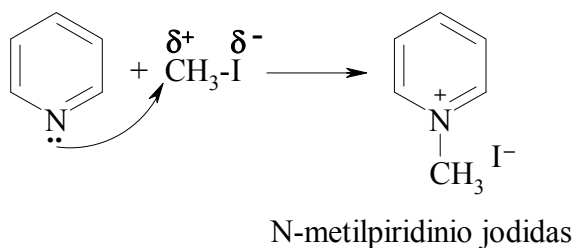
Dėl azoto atomo elektroneigiamumo piridinas yra mažiau aktyvus už benzeną S_E reakcijose ir aktyvesnis S_N reakcijose. S_E reakcijų metu elektrofilai atakuoja 3-iąją (β) padėtį:



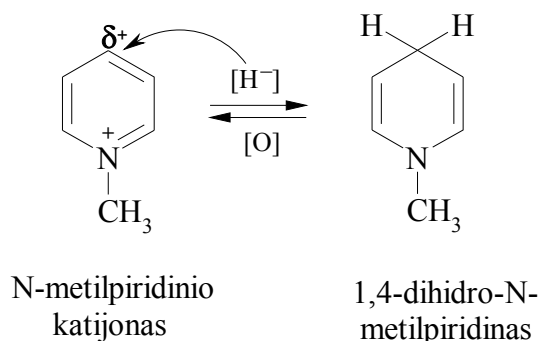
S_N reakcijų metu nukleofilai atakuoja 2-ąją (α) padėtį:



Piridino molekulės azoto atomas turi nukleofilinių savybių. Jis lengvai reaguoja su elektrofilais, pavyzdžiui, halogenalkanais:



Ketvirtinių alkilpiridinio druskų piridino žiedas dar labiau stokoja elektronų, todėl padidėja jo aktyvumas reakcijose su nukleofilais. Veikiant stipriam nukleofilui – hidridanijonui, N-metilkatijonas redukuojasi į 1,4-dihidro-N-metilpiridiną.

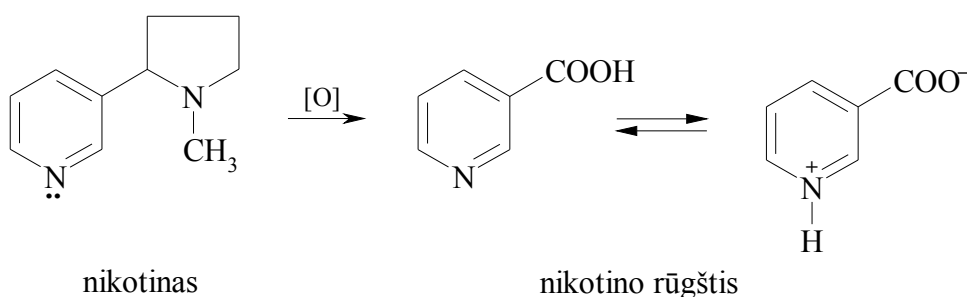


1,4-dihidro-N-metilpiridino molekulė nestabili, nes joje suardyta aromatinė sistema, ji stengiasi susigrąžinti aromatinę būseną oksiduodamasi. Šios oksidacijos-redukcijos reakcijos modeliuoja kofermentą NAD^+ (nikotinamido adenino dinukleotido) ir NADP^+ (nikotinamido adenino dinukleotido fosfato) veikimą.

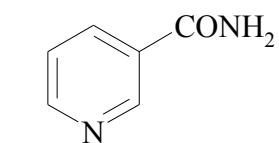
Daugelis gamtinių junginių: vitaminai, kofermentai, alkaloidai ir gausybė vaistinių preparatų – yra piridino dariniai.

Alkaloidas nikotinas sudarytas iš piridino ir pirolidino žiedų. Jo randama tabako lapuose (iki 8 proc.). Nikotinas veikia vegetacinę nervų sistemą, pakelia kraujospūdį. Didesnis jo kiekis sukelia kvėpavimo centrų paralyžių. Nikotinas yra labai nuodingas, mirtina jo dozė žmogui – apie 50 mg.

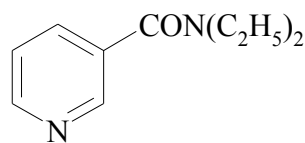
Stiprūs oksidatoriai nikotiną oksiduoja į nikotino (3-piridinkarboksi-) rūgštį, pasižyminčią amfoterinėmis savybėmis: $\text{pK}_a(\text{COOH}) = 2,07$, $\text{pK}_a(\text{BH}^+) = 4,73$.



Nikotino rūgštis – provitaminas, kadangi jos amidas – nikotinamidas – yra vitaminas PP. Trūkstant šio vitamino, susergama odos liga pelagra.



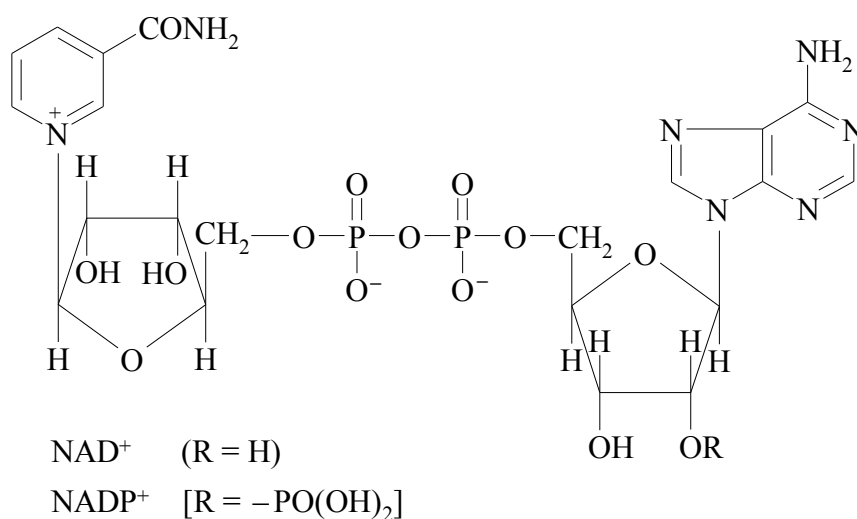
nikotinamidas



kordiaminas

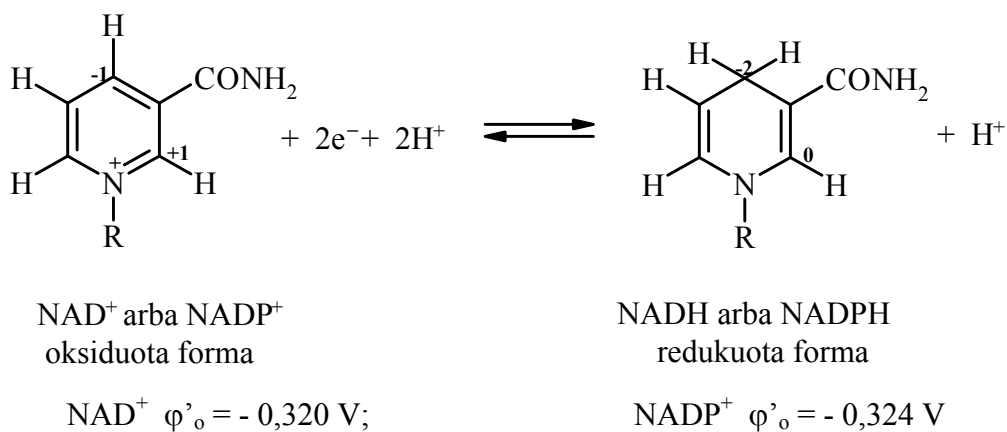
Kordiaminas – stiprus sintetinis CNS stimulatorius.

Svarbūs piridino dariniai yra nikotinamido adenino dinukleotidas (NAD^+) ir jo fosfatas (NADP^+):

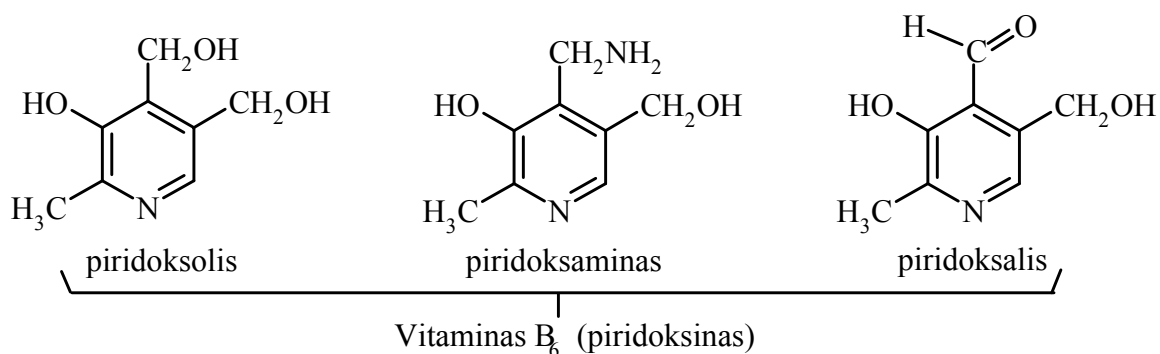


Šių kofermentų yra daugelio fermentų oksireduktazių, pavyzdžiui, oksiduojančių alkoholinių grupes į aldehydus (verčiant retinolį į retinalį) ir kt., struktūrose.

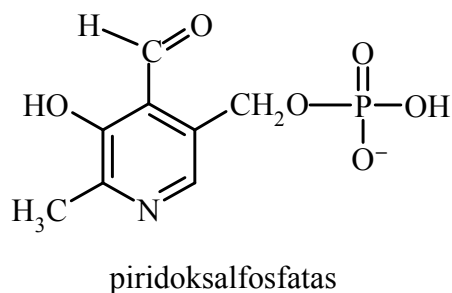
Konjuguoti oksidacinė redukcinė pora:



Trijų medžiagų – piridoksolio, piridoksamino ir piridoksolio – derinys yra laikomas vitaminu B₆ (piridoksinu).



Visos trys medžiagos organizme gali virsti piridoksalfosfatu.

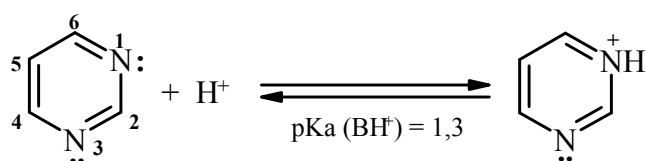


Piridoksalfosfatas yra α -ketorūgščių transaminavimo α -aminorūgštimis ir aminorūgščių dekarboksilinimo kofermentas.

Trūkstant maiste vitamino B₆ sutrinka baltymų ir lipidų apykaita. Dėl to susergama ateroskleroze, įvairiais dermatitais, sutrinka kraujo gamyba.

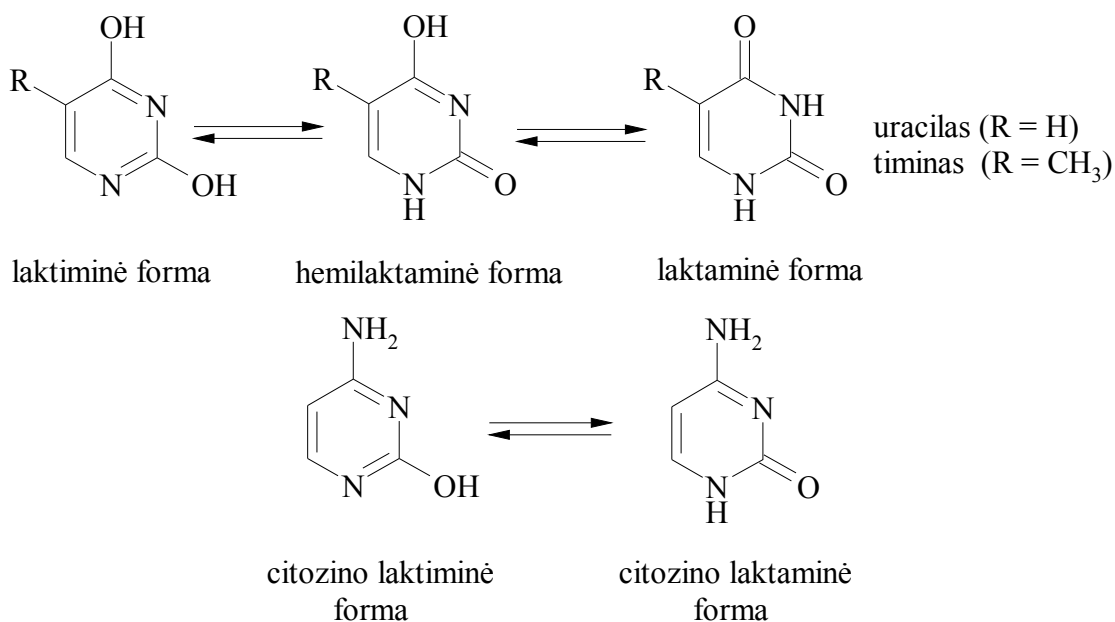
- *Pirimidinas ir jo dariniai*

Pagal savo sandarą pirimidinas yra panašus į piridiną. Pirimidinas pasižymi silpnomis bazinėmis savybėmis.



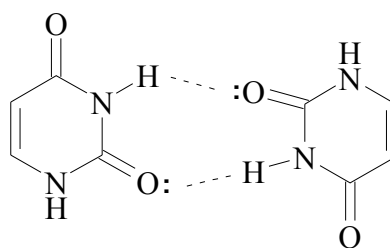
S_E reakcijose jis yra pasyvesnis už piridiną. Šios reakcijos būdingesnės pirimidino dariniams, turintiems žiede elektronų donorų (pvz., OH, NH_2) ir vyksta į 5-ąją padėtį.

Pirimidino žiedas yra uracilo, timino ir citozino (junginių, įeinančių į nukleorūgščių ir kai kurių kofermentų sudėtį) molekulėse. Tai pirimidino hidroksi- ir aminodariniai. Jiems būdinga laktim-laktaminė prototropinė tautomerija.



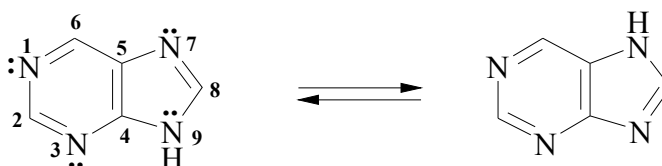
Pusiausvirose mišiniuose vyrauja laktaminė (okso-) forma.

Šiems pirimidino junginiams būdingi tarpmolekuliniai ryšiai. Tokia asociacijos rūšis turi svarbią reikšmę nukleorūgščių struktūros susidarymui.



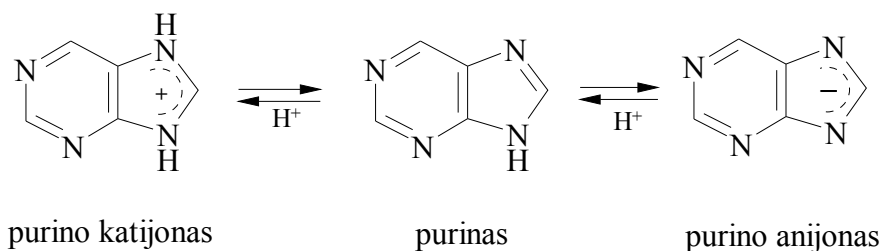
• Purinas ir jo dariniai

Purinas – aromatinis biciklinis heterociklinis junginys, kurio molekulę sudaro pirimidino ir imidazolo žiedai.

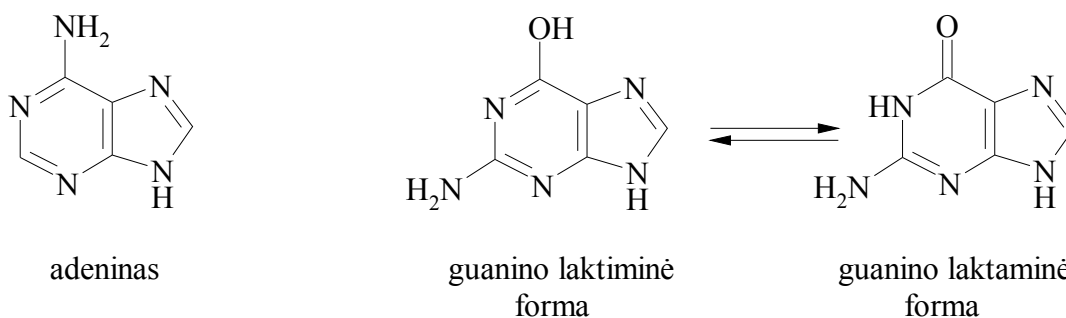


Purinui, panašiai kaip ir imidazolui, būdinga prototropinė tautomerija.

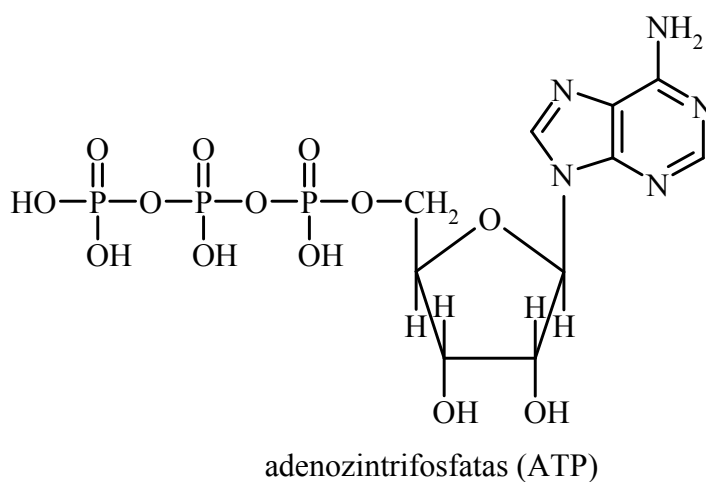
Purinas – amfolitas, kadangi pasižymi bazinėmis [$pK_a (BH^+) = 2,4$] ir rūgštinėmis ($pK_a = 9,9$) savybėmis:



Iš purino darinių svarbiausią reikšmę organizmų gyvybiniais procesams turi jo amino- ir hidroksidariniai: adeninas ir guaninas. Jie yra nukleorūgščių struktūros komponentai.

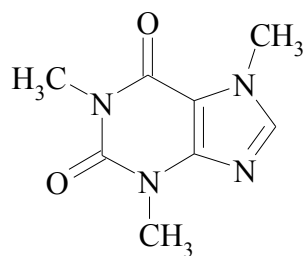


Adeninas įeina į kai kurių kofermentų: adenzintrifosfato (ATP) ir jo darinių ADP ir AMP sudėtį.

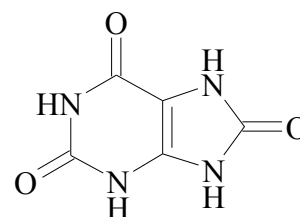


Alkaloido kofeino yra kavoje (1-1,5 proc.) ir arbatžolėse (iki 5 proc.). Nedideli jo kiekiai stimuliuoja širdies veiklą ir CNS.

Šlapimo rūgštis – galutinis purino darinių metabolizmo junginys.



koffeinas



šlapimo rūgštis

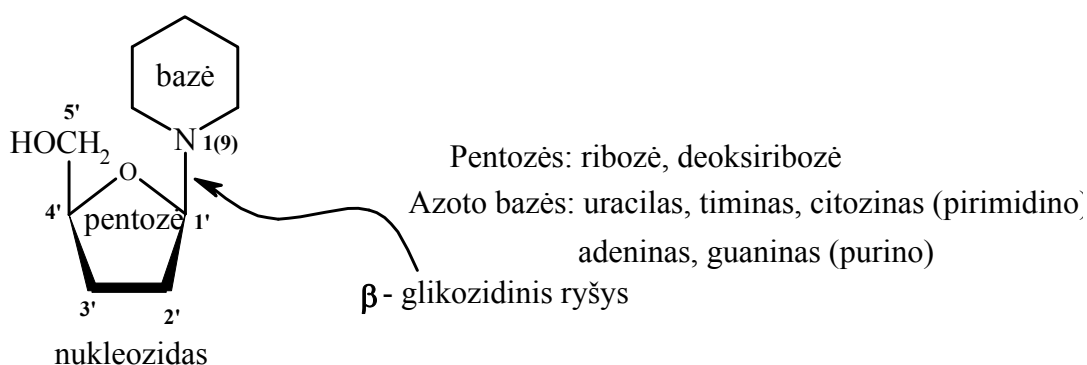
Ji išsiskiria iš organizmo su šlapimu druskų (uratų) pavidalu (0,5-1 g per parą).

9.2. Nukleozidai, nukleotidai ir nukleorūgštys, jų struktūra ir savybės

Nukleozidai ir nukleotidai yra nukleorūgščių hidrolizės junginiai, tačiau jų gyvuose organizmuose yra ir laisvų. Jie atlieka reikšmingą vaidmenį medžiagų apykaitoje.

• *Nukleozidai*

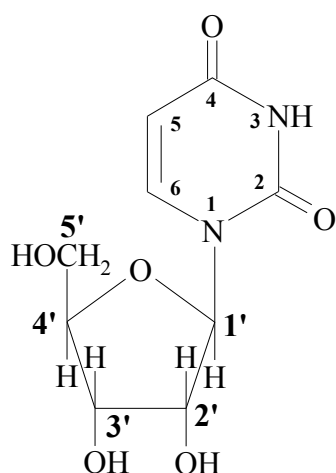
Tai gamtiniai azoto heterociklinių (pirimidino ir purino) bazių glikozidai, kuriuose bazės azoto atomu susijungusios su pentozėmis. Pagal pentozės struktūrą nukleozidai skirstomi į dvi grupes: ribonukleozidus ir deoksiribonukleozidus.



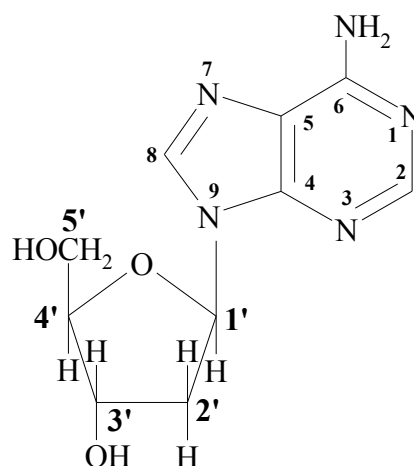
Dažniausiai vartojami trivialeji nukleozidų pavadinimai, sudaryti iš atitinkamos bazės pavadinimo ir galūnės. Nukleozidų, kurių sudėtyje yra pirimidino bazių, pavadinimai baigiasi galūne *-idinas*, o esant purinų bazių – galūne *-ozinas*.

<u>Nukleozido komponentai</u>	<u>Nukleozidas</u>	<u>Nukleozido indeksas</u>
Adeninas + ribozė	Adenozinas	A
Adeninas + deoksiribozė	Deoksiadenozinas	dA
Guaninas + ribozė	Guanozinas	G
Guaninas + deoksiribozė	Deoksiguanozinas	dG
Citozinas + ribozė	Citidinas	C
Citozinas + deoksiribozė	Deoksicitidinas	dC
Uracilas + ribozė	Uridinas	U
Uracilas + deoksiribozė	Deoksiuridinas	dU
<i>Timinas + ribozė</i>	Ribotimidinas	<i>T</i>
<i>Timinas + deoksiribozė</i>	Timidinas (deoksitimidinas)	dT

Šioje sistemoje išimtį sudaro timidinas, kadangi jo būna tik DNR. Tais retais atvejais, kai timidino randama RNR, jis vadinamas ribotimidinu.



uridinas (U),
N-uracilribozidas,
1-N-(β-D-ribofuranozil)uracilas



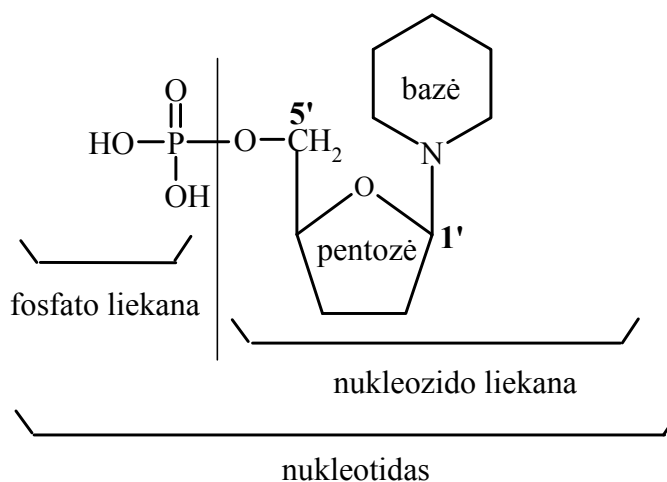
deoksiadenozinas (dA),
N-deoksiadenozilribozidas,
9-N-(β-D-deoksiribofuranozil)adeninas

Kadangi nukleozidai yra N-glikozidai, jie nesihidrolizina silpnai šarminėje terpėje, tačiau hidrolizinasi rūgščioje terpėje. Purino nukleozidai hidrolizinas lengvai, pirimidino – sunkiau.

• *Nukleotidai*

Nukleotidai – tai nukleozidų fosfatai (fosforo rūgšties esteriai). Fosforo rūgštis esterifikuoja vieną iš monosacharido hidroksigrupių. Paprastai tai būna 5' arba 3' ribozės arba deoksiribozės hidroksigrupės.

Kadangi nukleotidų molekulėje yra fosforo rūgšties liekana, tai jie pasižymi dviprotonės (dvibazės) rūgšties savybėmis: $pK^1_a = 0,9 \div 1,5$ ir $pK^2_a = 6 \div 6,5$.



Nukleotidai vadinami atitinkamomis rūgštimis (monopakeisti fosforo rūgšties dariniai) arba druskomis (monofosfatai) abiem atvejais nurodant fosforo rūgšties liekanos padėtį.

Nukleotidų pavadinimai:

Kaip rūgščių:

5'-adenilo rūgštis,

5'-guanilo rūgštis,

5'-citidilo rūgštis,

5'-uridilo rūgštis,

5'-timidilo rūgštis.

Kaip druskų:

adenozin-5'-fosfatas,

guanozin-5'-fosfatas,

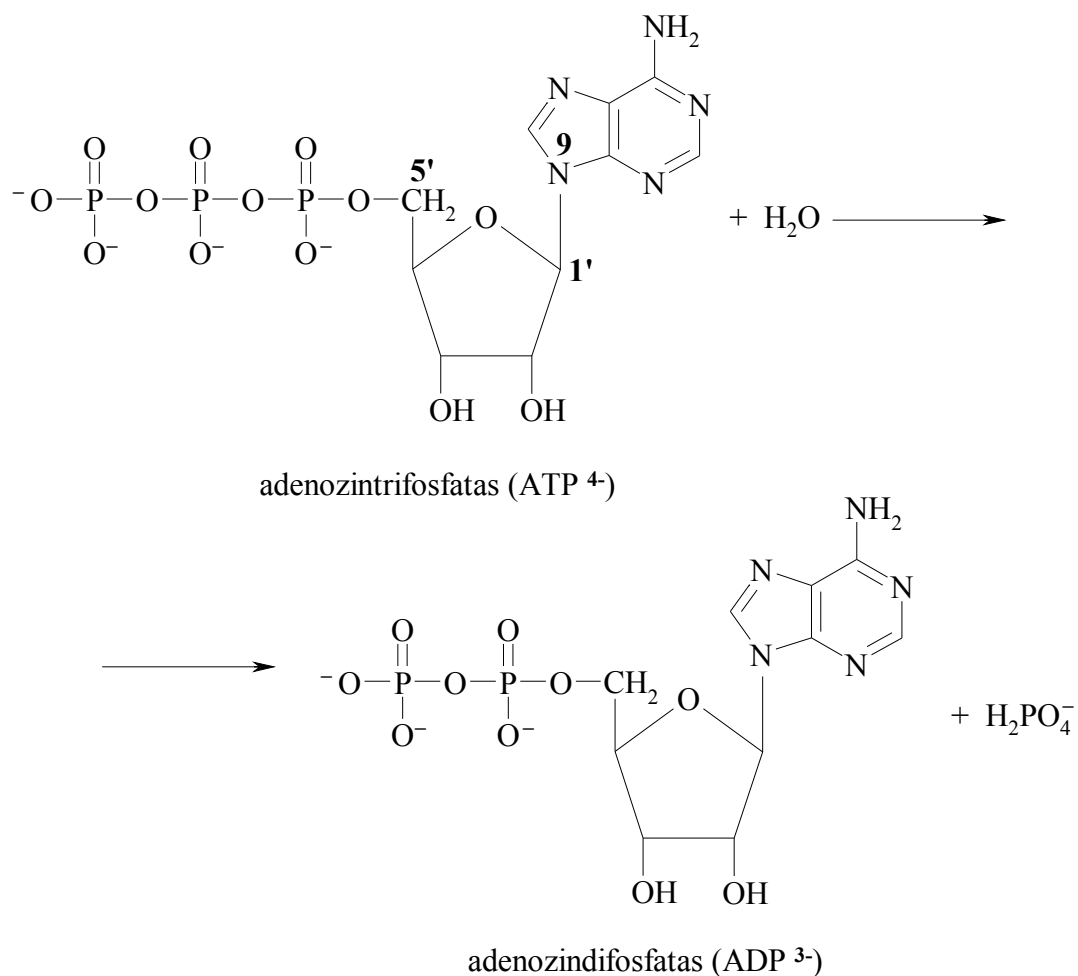
citidin-5'-fosfatas,

uridin-5'-fosfatas,

timidin-5'-fosfatas.

Kadangi fiziologinėse terpėse nukleotidai yra anijonų formos, dažniau jie vadinami fosfatais (druskomis).

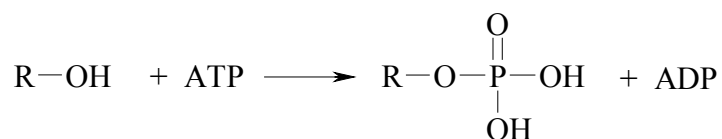
Gyvuose organizmuose labai svarbūs nukleotidai, turintys di- arba trifosfatinės liekanas. Tarp jų svarbiausi yra adenzindifosfatas (ADP) ir adenzintrifosfatas (ATP), kurie gali virsti vienas kitu, atskeldami arba prisijungdami fosforilgrupę:



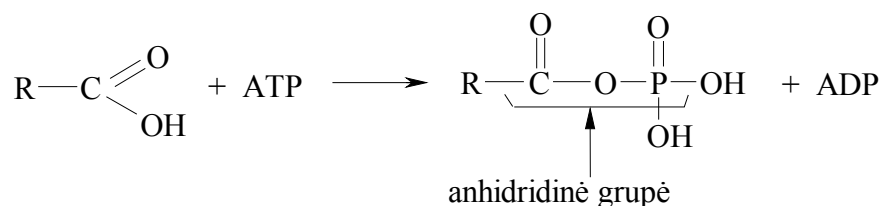
ADP ir ATP fosforo rūgšties liekanos fiziologinėse terpėse yra jonizuotos, todėl jų formulės užrašomos anijonų forma.

Svarbiausia šių nukleotidų ypatybė yra ta, kad jų struktūroje yra viena arba dvi anhidridinės grupės $-P(=O)-O-P(=O)-$. Jai hidroliziantis skyla taip vadinamas didžiaenergis ryšys ir išsiskiria 30,5 kJ/mol energijos. ATP yra cheminės energijos tiekėjas ląstelėje vykstantiems biocheminiams ir fiziologiniams procesams.

Be to, dalyvaujant ATP, organizme fosforilinami hidroksisubstratai:



Fosforilinant karboksisubstratus susidaro acilfosfatai, turintys anhidridinę grupę:



Fosforilinti dariniai yra įvairių biocheminių procesų aktyvūs metabolitai.

Daugelis kofermentų yra nukleotidai, pavyzdžiui, NAD ir FAD – adenzinfosfato dariniai, o KoA – adenzindifosfato darinys.

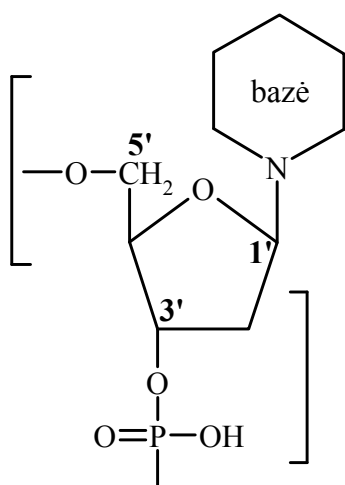
Didžiausia nukleotidų biologinė reikšmė yra ta, kad iš jų yra sudarytos nukleorūgštys (polinukleotidai).

• Nukleorūgštys

Nukleorūgštys yra atsakingos už genetinės informacijos saugojimą, perdavimą ir baltymų biosintezę gyvajame organizme.

Nukleorūgštys yra nukleotidų polimerizacijos produktai – polinukleotidai (molekulinė masė 20 000 ÷ 20 000 000).

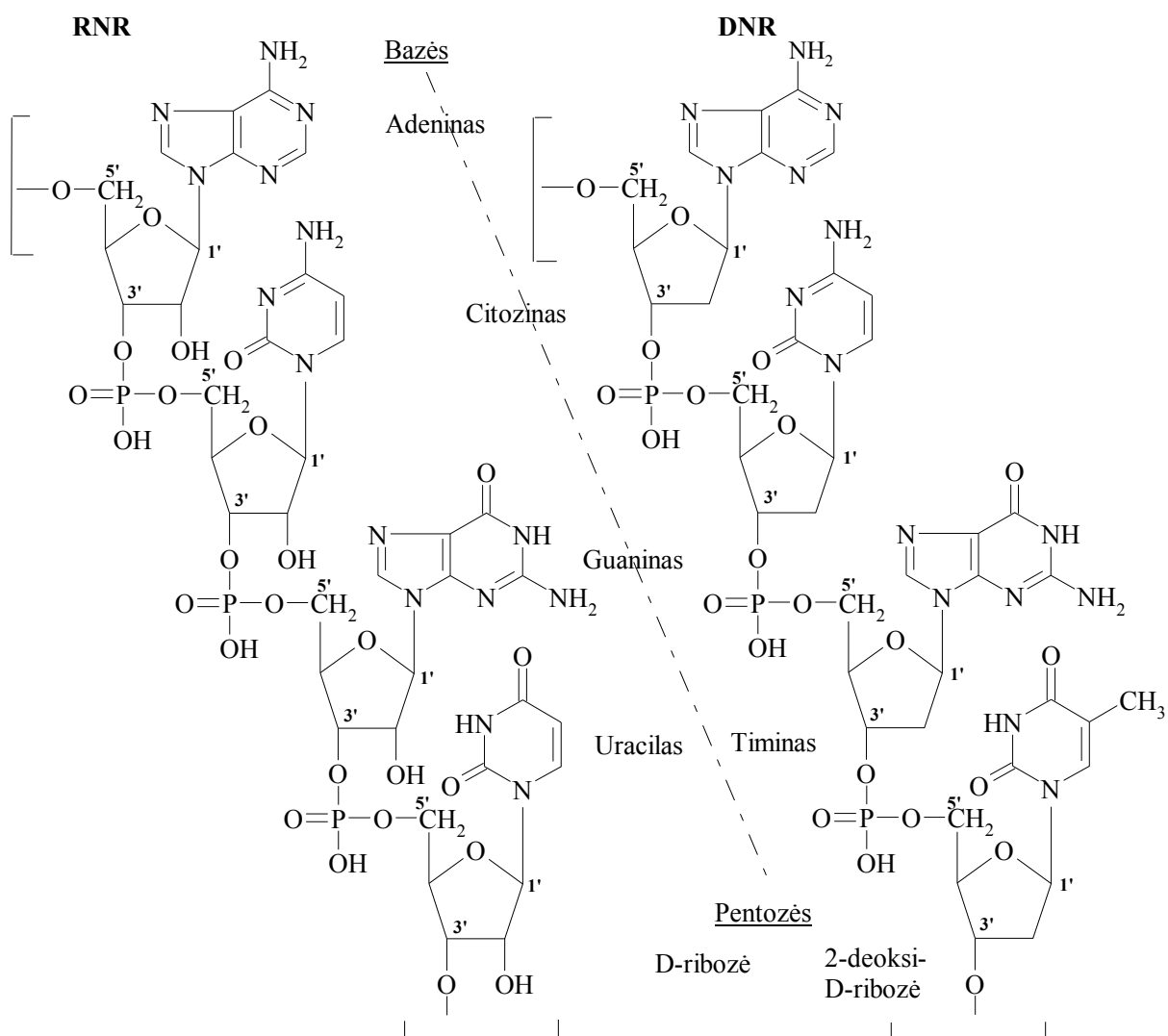
Polinukleotidai susidaro vieno nukleotido pentozės likučio 3-iosios padėties (C-3') hidroksilui sureagavus su kitu nukleotido 5-osios padėties (C-5') fosforo rūgšties hidroksilu. Heterociklų bazės, susijungusios su pentozėmis N-glikozidiniu ryšiu, yra “šoninės” grupės:



	DNR	RNR
Pentozė:	deoksiribozė	ribozė
Purino bazė:	adeninas, guaninas	adeninas, guaninas
Pirimidino bazė:	citozinas, <u>timinas</u>	citozinas, <u>uracilas</u>

- *Pirminė nukleorūgščių struktūra*

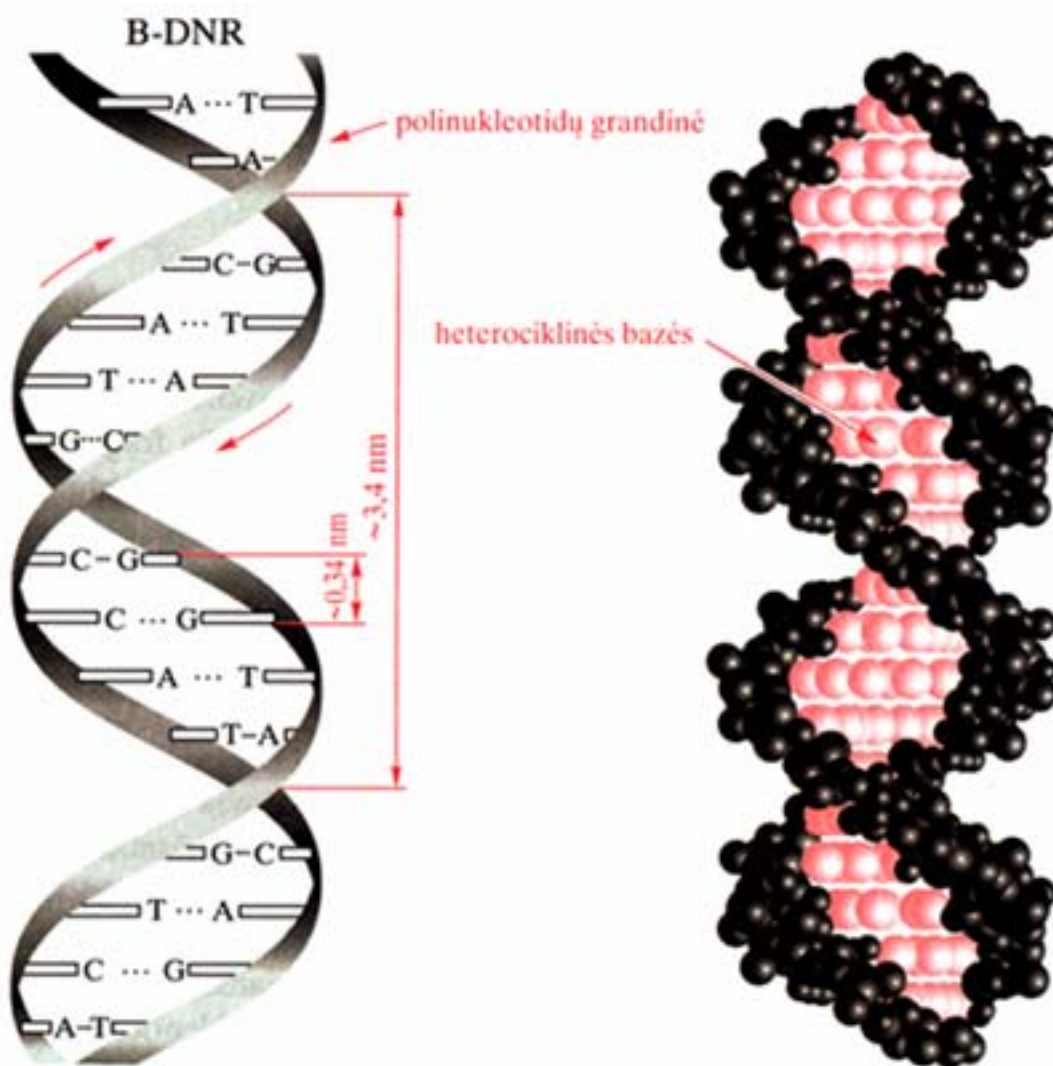
Pirminę nukleorūgščių struktūrą lemia nukleotidų seka.



Nukleorūgščių grandinės dalies pirminė struktūra

- *Antrinė nukleorūgščių struktūra*

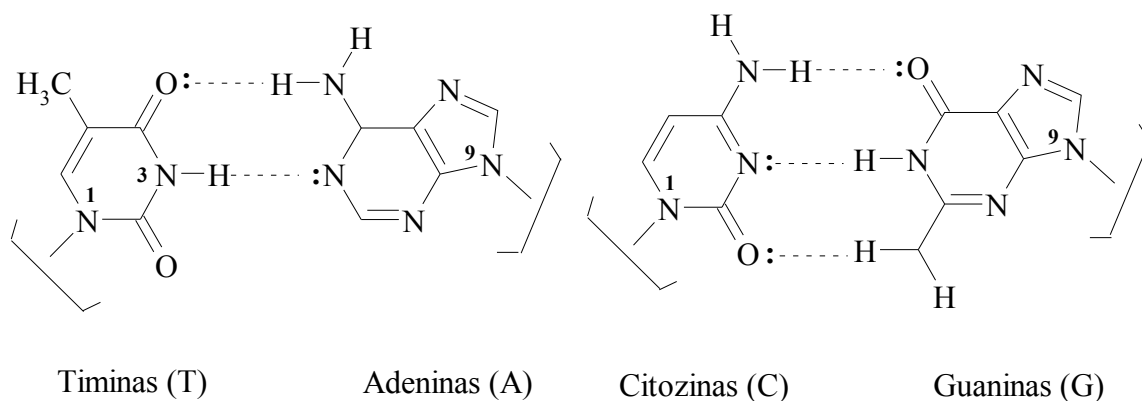
Antrinė nukleorūgščių struktūra – tai dviguboji spiralė, sudaryta iš dviejų susipynusių polinukleotidinių grandinių:



Deoksiribonukleorūgšties antrinė struktūra

Purino ir pirimidino bazės jose orientuotos į vidų. Dvi polinukleotidinės grandinės išsidėsto priešingomis kryptimis taip, kad vienos grandinės purino bazę atitiktų kitos grandinės pirimidino bazė. Tai komplementarios (viena kitą papildančios) poros, susijungusios tarpusavyje vandenilinių ryšių. DNR komplementarūs: adeninas –

timinas, sudarantys tarpusavyje du vandenilinius ryšius, ir guaninas – citozinas, susijungę trimis vandeniliniais ryšiais.



Vienos grandinės timino likutis visada susijungęs su kitos grandinės adenino likučiu, o citozino – su guanino likučiu.

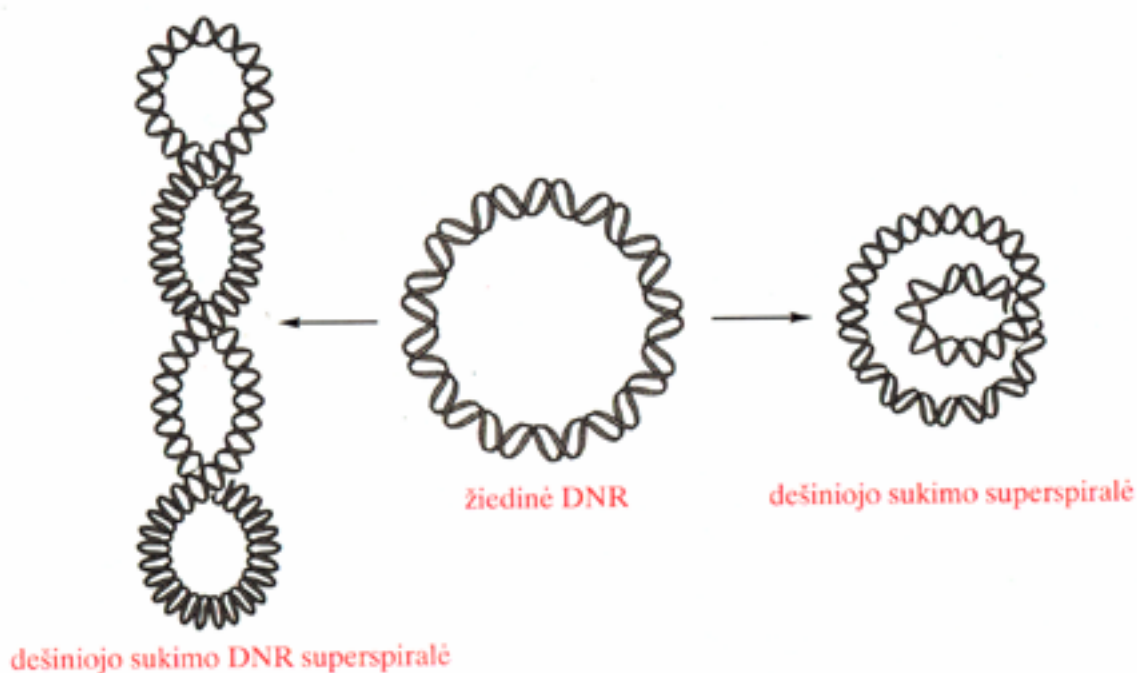
Polinukleotidinės grandinės, sudarančios dvigubą spiralę, nėra identiškos, tačiau komplementarios.

Grandinių komplementariškumas ir nukleotidų seka yra svarbiausių nukleorūgščių funkcijų (DNR – genetinės informacijos saugojimo ir perdavimo, o RNR – betarpiško dalyvavimo baltymų biosintezėje) cheminis pagrindas.

DNR molekulinė masė svyruoja nuo kelių milijonų iki dešimčių milijardų, o RNR – nuo dešimčių tūkstančių iki kelių milijonų.

DNR molekulė, kitaip negu RNR molekulės, paprastai yra dviguba spiralė. Pagal vijos ir spiralės kampą, taip pat kitus jos geometrinių parametrų, skiriama keletas įvairių DNR spiralinių struktūrų. Tokias struktūras stabilizuoja skersiniai vandeniliniai ryšiai (tarp komplementarių porų) ir išilginiai (aromatinių sistemų konjuguotųjų π orbitalių plokštumų sąveika) – stekingas. Stekingas suglaudžia (sutankina) spiralę. Todėl nukleorūgščių molekulės sąveikauja su fiziologinės terpės vandens molekulėmis tik fosfatinėmis grupėmis, esančiomis spiralės išorėje. Susilpnėjus stekingui destabilizuojama dviguba spiralė. Taigi antrinės DNR struktūros dinamiškumas priklauso nuo tirpalo komponentų struktūros.

RNR molekulėse dvivijės spiralės struktūra atsiranda toje pačioje grandinėje tose vietose, kur išsidėsčiusios komplementariosios azoto bazės. RNR antrinė struktūra turi dvivijės spiralės sritis ir kilpas. Jų skaičius ir matmenys priklauso nuo RNR pirminės struktūros ir tirpalo sudėties.



Biologines DNR ir RNR funkcijas nulemia jų pirminės, antrinės ir tretinės struktūrų visuma.

- *Paviršinės nukleorūgščių savybės*

Kadangi nukleorūgščių makromolekulės sudarytos iš polinių grupių, jų paviršius pakankamai hidrofilus. Todėl nukleorūgštys vandenyje savaime sudaro tikruosius tirpalus (kai molekulė maža) arba liofilinius (drėkstančius nuo vandens) koloidinius tirpalus (kai molekulės masė didelė). Nukleorūgščių paviršiuje esantys fosfatanijonai sąveikauja su baltymais ($pI > 8,0$) ir sudaro asociacinius kompleksus – nukleoproteinus.

- *Informacinės nukleorūgščių savybės*

Nukleorūgštys – informaciniai biopolimerai, saugantys ir perduodantys genetinę informaciją visuose gyvuose organizmuose ir dalyvaujantys baltymų biosintezėje.

DNR perneša genetinę informaciją. Informacija polinukleotido grandinėje užrašyta tam tikra 4 heterociklinių bazių seka. Genetinė informacija 1-ajame etape pradeda realizuotis, kai konkrečiose DNR molekulės atkarpose prasideda RNR sintezė. RNR biosintezė, vadinama transkripcija, vyksta dėl RNR polimerazių įtakos komplementariai kopijuojant DNR matricą. Naujai susintetinta RNR yra tiksli konkrečios DNR dalies

kopija. Transkripcijos rezultatas - 4 skirtingos RNR: ribosominė (rRNR), informacinė (matricinė) (iRNR), transportinė (tRNR) ir mažosios branduolio (snRNR). Kiekviena susintetinta RNR atlieka griežtai apibrėžtą funkciją 2-ajame genetinės informacijos perdavimo etape – translacijoje. Genetinės informacijos perdavimas nukleorūgštimis vyksta pagal schemą:



Ribosominė RNR su baltymais sudaro kompleksą, vadinamą ribosoma. Informacinė RNR, jungdamasi su ribosomomis, gali sudaryti poliribosomą, kurioje dėka fermentų ir transportinių RNR, tiekiančių atitinkamas aminorūgštis, vyksta translacija – baltymų sintezė pagal informaciją, užrašytą iRNR. Informaciją apie aminorūgščių seką baltymo molekulėje teikia heterociklinių bazių seka iRNR. Konkreti trijų heterociklinių bazių seka nukleorūgšties molekulėje, atitinkanti tam tikrą aminorūgštį, vadinama kodonu. Kodonų visuma sudaro genetinį kodą. Genetinis kodas vieningas visam gyvajam pasauliui: bet kokios rūšies organizmo kiekviena α -aminorūgštis koduojama tuo pačiu arba tais pačiais kodonais (keletas kodonų gali koduoti tą pačią aminorūgštį, tačiau tas pats kodonas negali koduoti kelių įvairių aminorūgščių).

- *Nukleorūgščių denatūravimas*

Nukleorūgščių denatūravimas gali vykti dėl fizikinių arba cheminių veiksnių įtakos. Denatūravimo procesas susideda iš dviejų stadijų. Pirmojoje stadijoje dvi spiralės grandinės iš dalies išsipina, tačiau, nors ir nedidelėje srityje, išlieka susijungusios. Antrojoje stadijoje dvi grandinės visiškai atsiskiria viena nuo kitos. Pirmoji denatūravimo stadija yra grįžtamoji. Po antrosios stadijos grįžtamasis procesas yra labai lėtas, ypač kai DNR - didelės molekulinės masės.

- *Rūgštinės-bazinės savybės*

Nukleorūgštys – pakankamai stiprios polirūgštys ($pK^1_a < 2$), visiškai jonizuotos kai $pH > 4$. Todėl jų molekulių paviršiuje yra susitelkęs neigimas krūvis. Nukleorūgštys

sąveikauja su baltymais, sudarydamos nukleoproteinus. Ypač lengvai jos sąveikauja su baziniais baltymais ($pI > 8$), neutralioje terpėje turinčiais teigiamą krūvį. DNR sudaro patvarius kompleksus su histonais (baziniais baltymais). Tokiuose kompleksuose DNR struktūra papildomai stabilizuojama. Dėl įvairių veiksnių įtakos, pavyzdžiui, kintant aplinkos joninei jėgai, silpnėja ryšiai tarp DNR ir histono ir kartu destabilizuojama DNR. Tokiu principu pagrįsta reguliuojamoji histonų veikla funkcionuojant genomui (genų visumai).

RNR taip pat sudaro kompleksus su baltymais. Ribosomos yra sudarytos iš 50-65 proc. rRNR ir 35-50 proc. baltymų, turinčių iki 25 proc. bazinių aminorūgščių.

Virusai – patvarūs kompleksai, sudaryti iš 30 proc. nukleorūgščių ir didelio kiekio baltymų molekulių. Į viruso sudėtį gali įeiti DNR ir RNR.

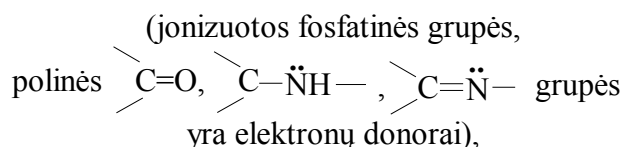
Heterociklinių bazių buvimas nukleorūgščių molekulėse taip pat daro įtaką jų rūgštinėms-bazinėms savybėms. Heterociklinių bazių rūgštinės-bazinės savybės turi įtakos vandenilinių ryšių stiprumui ir stekingui. Kadanagi šios sąveikos labai jautrios tirpalo pH, tai nukleorūgščių konformacija keičiasi nuo mažiausių pH svyravimų.

- *Oksidacinės-redukcinės savybės*

Nukleorūgštys neturi grupių, kurios dalyvauja oksidacijos-redukcijos procesuose švelniomis sąlygomis. Todėl jos atsparios švelnių oksidatorių ir reduktorių poveikiui.

- *Kompleksodara*

Nukleorūgštys – aktyvūs polidentatiniai ligandai



sudarantys kompleksus su K^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} ir d-metalų katijonais. Susidariusiuose kompleksuose pakinta nukleorūgščių konformacijos. Vadinasi, keičiasi ir jų cheminis bei biologinis aktyvumas.

Išmokę šį skyrių, turite išmanyti:

- ☐ azoto atomo elektroninės būsenas ir jų įtaką azotinių junginių bazingumui, nukleofiliškumui bei kompleksodarinėms savybėms;
- ☐ penkianarių ir šešianarių aromatinių azotinių heterociklų (pirazolo, indolo, imidazolo, piridino) struktūrą ir savybes;
- ☐ pirimidino ir purino darinių struktūrą ir savybes;
- ☐ nukleozidų, nukleotidų ir nukleorūgščių struktūrą ir savybes.