

Vilniaus universitetas
Chemijos fakultetas
Organinės chemijos katedra

VIRGINIJA JAKUBKIENĖ

ORGANINĖ CHEMIJA
(Mokomoji knyga)

Vilnius
2009

Ši mokojoji knyga skirta VU Gamtos mokslų fakulteto studentams, besimokantiems organinės chemijos.

Apsvarstė ir rekomendavo spausdinti Chemijos fakulteto taryba (2009 02 12; protokolas Nr. 64)

R e c e n z a v o

Doc. dr. Algirdas Brukštus

Doc. dr. Albinas Žilinskas

ISBN 978-9955-33-399-9

TURINYS

Ivadas	6
1. Organinių junginių klasifikacija	7
2. Organinių junginių nomenklatūra	10
3. Cheminis ryšys ir atomų tarpusavio sąveika organinėse molekulėse	19
3.1. Atominės orbitalės bei C atomo elektroninė sandara. Hibridizacija	19
3.2. Kovalentiniai ryšiai ir jų tipai	21
3.2.1. Kovalentinio ryšio charakteristikos	23
3.2.2. Donorinis-akceptorinis (koordinacinis) ryšys	25
3.2.2. Vandeninginiai ryšiai	25
3.3. Atomų tarpusavio sąveika molekulėse	26
3.3.1. Indukcijos efektas	26
3.3.2. Konjuguotosios sistemos ir mezomerijos efektas	27
4. Cheminių reakcijų mechanizmas	29
5. Organinių reakcijų ir reagentų klasifikacija	30
6. Organinių junginių rūgštingumas ir bazingumas	32
6.1. Rūgštingumas ir bazingumas pagal Brionstedą ir Laurį	32
6.1.1. Brionstedo rūgštys	33
6.1.2. Brionstedo bazės	35
6.2. Luiso rūgštys ir bazės	37
7. Organinių molekulių erdvinė struktūra ir izomerijos rūšys	38
7.1. Sandaros izomerai	38
7.2. Erdviniai izomerai	40
7.2.1. Konfigūraciniai izomerai	40
7.2.2. Konformaciniai izomerai	47
8. Angliavandeniliai	51
8.1. Alkanai	51
8.2. Nesotieji angliavandeniliai	54
8.2.1. Alkenų reakcijos	54
8.2.2. Prisijungimas prie dieninių angliavandenilių	58
8.2.3. Prisijungimas prie alkinų	59
8.3. Mažųjų ciklų elektrofilinių reakcijų ypatybės	60
8.4. Aromatiniai angliavandeniliai (arenai)	61
8.4.1. Benzeno molekulės elektroninė sandara, aromatiškumas	61

8.4.2. Elektrofilinės pakaitų (S_E) reakcijos	62
8.4.3. Pakaitų kreipiamasis veikimas S_E reakcijose	64
8.4.4. Daugiažiedžiai (policikliniai) arenai	66
9. Angliavandenilių halogendariniai.	66
9.1. Halogenalkanai	67
9.2. Halogenalkenai ir halogenarenai	70
10. Alkoholiai	71
10.1. Sotieji monohidroksiliai alkoholiai bei jų reakcijos	72
10.2. Daudiahidroksiliai alkoholiai (polioliai)	75
11. Fenoliai	76
12. Eteriai	78
13. Tioliai (tioalkoholiai)	79
14. Aldehidai ir ketonai	80
15. Karboksirūgštys ir jų dariniai	87
15.1. Karboksirūgščių ir jų darinių reakcijos	88
15.2. Specifinės nesočiųjų monokarboksirūgščių reakcijos	92
15.3. Hidroksirūgštys	92
15.4. Oksorūgštys	94
15.5. Glicerolio esteriai	94
16. Aminai	96
17. Aminorūgštys	103
17.1. α -Aminorūgščių charakteristika	103
17.2. α -Aminorūgščių savybės	106
17.2.1. Karboksigrupės reakcijos	107
17.2.2. Aminogrupės reakcijos	108
17.2.3. Specifinės α -aminorūgščių savybės	108
18. Peptidai ir baltymai	110
18.1. Pirminė peptidų ir baltymų struktūra	111
18.1.1. Peptidų sintezė	111
18.1.2. Alanilvalino (Ala–Val) sintezė	112
18.2. Erdvinė peptidų ir baltymų struktūra	113
18.2.1. Peptidinės grupės struktūra	113
18.2.2. Antrinė struktūra	114
18.2.3. Tretinė struktūra	116

18.2.4. Ketvirtinė struktūra	117
18.3. Baltymų denatūracija	117
19. Angliavandeniai (karbohidratai, sacharidai)	118
19.1. Monosacharidai	118
19.1.1. Stereoizomerija	119
19.1.2. Ciklinės monosacharidų formos	121
19.1.3. Hevuorzo monosacharidų formulės	123
19.1.4. Cheminės savybės	125
19.1.5. Svarbesnieji monosacharidai	133
19.2. Disacharidai	135
19.3. Polisacharidai	137
20. Svarbesnieji azoto heterocikliniai junginiai	139
21. Nukleorūgštys	146
21.1. Heterociklinės bazės	146
21.2. Monosacharidai	147
21.3. Nukleozidai	148
21.4. Nukleotidai	150
21.5. Nukleorūgščių struktūra	150
21.5.1. Pirminė nukleorūgščių struktūra	151
21.5.2. Antrinė DNR struktūra	152
Literatūra	156

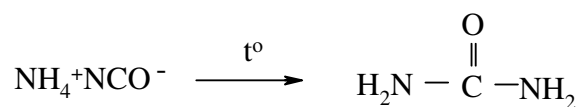
Ivadas

Organinė chemija yra anglies junginių chemija.

Žmonės žinojo organinius junginius ir jų reakcijas prieš tūkstančius metų. Pvz., senovės egiptiečiai naudojo organinius junginius indigą ir alizariną dažymui.

Kaip mokslas organinė chemija atsirado daugiau kaip prieš 200 metų, kai buvo pradėti skirti neorganiniai ir organiniai junginiai. Pastarieji buvo apibrėžiami kaip junginiai, išskirti iš gyvų organizmų.

Tačiau kai 1828 m. Vokiečių chemikas Frydrichas Violeris (Friedrich Wöhler) iš neorganinės druskos – amonio cianato – gavo organinę medžiagą karbamidą, šis apibrėžimas tapo neteisingas, ir šiuo metu organinė chemija apibrėžiama kaip anglies junginių chemija.



Taigi, į visų organinių junginių sudėtį įeina anglis.

Tačiau ne visi junginiai, į kurių sudėtį įeina anglis, priskiriami organiniams junginiams. Anglies oksidai (CO, CO₂), metalų karbidai (CaC₂), metalų karbonatai (Na₂CO₃), anglies nanovamzdėliai priskiriami neorganiniams junginiams, nes jų cheminės savybės panašesnės į neorganinių junginių.

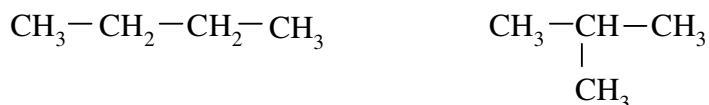
Šiuo metu organinių junginių skaičius viršija 20 milijonų ir jų skaičius kiekvieną dieną vis didėja (neorganinių junginių yra apie 0,5 mln.).

Kodėl anglies junginių žinoma dešimtis kartų daugiau, negu visų kitų elementų junginių? Taip yra dėl kelių priežasčių.

1. Anglies atomai linę jungtis tarpusavyje, sudarydami įvairaus ilgio bei formos grandines, kai tuo tarpu kitų elementų atomai retai jungiasi tarpusavyje, o jei taip atsitinka, tokie junginiai dažniausiai būna nestabilūs, pvz., vandenilio peroksidas HO–OH, hidrazinas H₂N–NH₂.

2. Organiniams junginiams būdinga izomerija. Izomerais vadinamos tos pačios sudėties ir molinės masės, tačiau skirtingo atomų sujungimo (sandaros) arba jų išsidėstymo erdvėje (struktūros) junginiai.

Pvz., molekulinę formulę C₄H₁₀ atitinka butanas ir 2-metilpropanas:



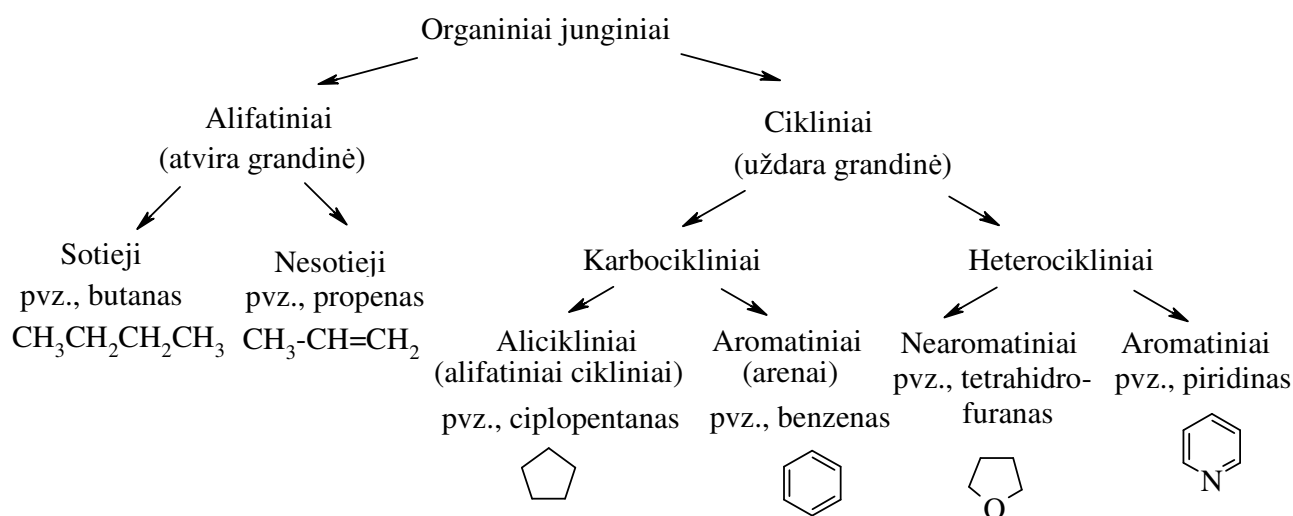
Didėjant atomų skaičiui molekulėje, galimų izomerų skaičius sparčiai didėja. Štai molekulinę formulę C₆H₁₂ atitinka 38 junginiai, o pridėjus dar deguonies atomą (molekulinę formulę C₆H₁₂O) izomerų padaugėja iki 408.

3. Daugumą organinių junginių sudaro 2 ir 3 periodų elementai (2 – C, N, O; 3 – P, S), o tokiems junginiams būdinga gana nesudėtinga sintezė bei tyrimo metodai, lyginant su neorganinei chemijai būdingų sunkiųjų elementų junginių gavimu ir tyrimu.

1. Organinių junginių klasifikacija

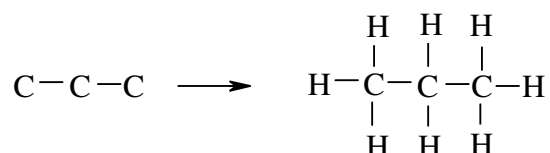
Galimi 2 organinių junginių klasifikavimo būdai:

1 – pagal anglies atomų grandinės tipą.

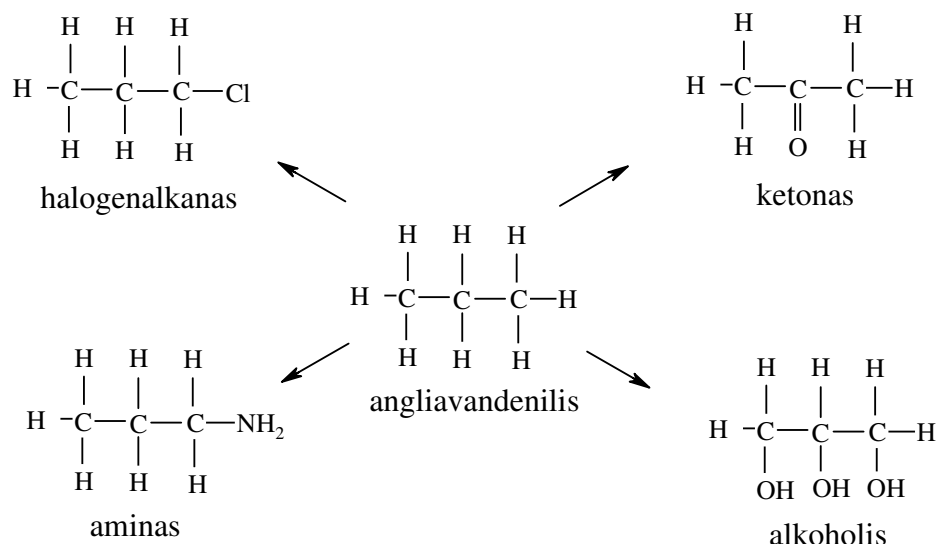


2 – pagal funkcinę grupę.

Jei bet kokios anglies atomų grandinės visus laisvus anglies valentingumus užpildysime vandenilio atomais, gausime paprasčiausius organinius junginius angliavandenilius, pvz.,



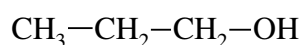
Kitus tokią pačią anglies atomų grandinę turinčius junginius galima gauti iš angliavandenilių, pakeičiant vieną ar daugiau vandenilio atomų kitokiais atomais ar atomų grupėmis, vadinamomis funkcinėmis grupėmis:



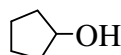
Taigi, visus organinius junginius galima laikyti angliavandenilių dariniais.

Chemines organinio junginio savybes paprastai lemia funkcinė grupė, o ne likusi molekulės dalis.

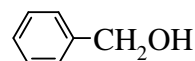
Pvz., alkoholiai



propanolis



ciklopentanolis

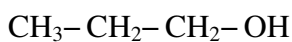


fenilmetanolis
(benzilo alkoholis)

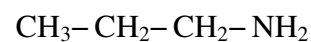
fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis bus daug panašesni už tos pačios anglies atomų grandinės junginius, tik su skirtingomis funkcinėmis grupėmis:



propanas



propanolis

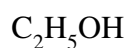


propilaminas

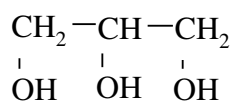
Todėl organinius junginius tikslinga klasifikuoti pagal jų funkcinę grupę.

Angliavandenilio liekana, atėmus vieną vandenilio atomą, vadinama radikalu ir žymima R- (– žymi likusį laisvą ryšį). Bet koki organinį junginį, turintį vieną funkcinę grupę, galima užrašyti R-X (X – funkcinė grupė). Taigi, tris anksčiau užrašytus alkoholius galima pažymėti R-OH.

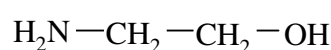
Junginiai su viena funkcinė grupe vadinami monofunkciniais (etanolis), su keliomis vienodomis – polifunkciniais (glicerolis), su keliomis skirtingomis – heterofunkciniais (2-aminoetanolis):



etanolis


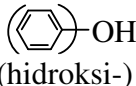

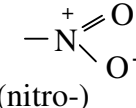
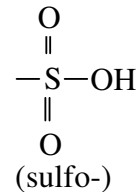

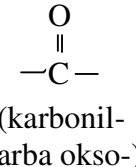

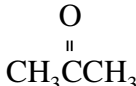


1,2,3-propantriolis
(glicerolis)



2-aminoetanolis
(etanolaminas, kolaminas)

Pagrindinės organinių junginių klasės

Pavadinimas	Funkcinė grupė (pavadinimas)	Bendra formulė	Pavyzdys	Sisteminis (IUPAC) pavadinimas	Nesisteminis pavadinimas
Alkanai	–	RH	CH ₃ CH ₃	Etanas	Etanas
Alkenai	C=C (dvigubasis ryšys)	R ₂ C=CR ₂	H ₂ C=CH ₂	Etenas	Etilenas
Alkinai	C≡C (trigubasis ryšys)	RC≡CR	HC≡CH	Etinas	Acetilenas
Aromatiniai junginiai (arenai)	Aromatinis žiedas (aril-)	ArH		Benzenas	Benzenas
Halogenų dariniai	–X (X = F, Cl, Br, I) (halogen-)	RX	CH ₃ CH ₂ Cl	Chloretanas	Etilchloridas
Alkoholiai	–OH (hidroksi-)	ROH	CH ₃ CH ₂ OH	Etanolis	Etilo alkoholis
Fenoliai	 OH (hidroksi-)	ArOH	H ₃ C-  -OH	4-Metilfenolis	<i>p</i> -Krezolis
Eteriai	–OR (alkoksi-)	ROR	CH ₃ OCH ₃	Metoksimetanas	Dimetileteris
Aminai	–N– (amino-)	RNH ₂ R ₂ NH R ₃ N	CH ₃ NH ₂	Metanaminas	Metilaminas
Nitrilai	–C≡N (-cian)	RCN	CH ₃ C≡N	Etannitrilas	Acetonitrilas
Nitro- junginiai	 (nitro-)	RNO ₂	CH ₃ NO ₂	Nitrometanas	Nitrometanas
Sulfidai	–SR (alkiltio-)	RSR	CH ₃ SCH ₃	Metiltiommetanas	Dimetilsulfidas
Tioliai	–SH (merkpto-)	RSH	CH ₃ SH	Metantiolis	Metilmerkaptanas
Sulfon- rūgštys	 (sulfo-)	RSO ₃ H	 -SO ₃ H	Benzensulfon- rūgštis	Benzensulfon- rūgštis
Aldehydai	–C(=O) H (formil-)	RCHO	CH ₃ C(=O) H	Etanalis	Acetaldehidas
Ketonai	 (karbonil- arba okso-)			Propanonas	Acetonas

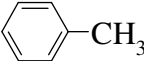
Karboksi- rūgštys	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ (karboksi-)	RCOOH	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Etano rūgštis	Acto rūgštis
Druskos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}^- \text{M}^+ \end{array}$	RCOOM	$\text{HC} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \backslash \\ \text{O}^- \text{Na}^+ \end{array}$	Natrio metano atas	Natrio formiatas
Esteriai	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OR} \end{array}$ (alkoksikarbonil-)	RCOOR	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \backslash \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	Metiletano atas	Metilacetatas, acto rūgšties metilesteris
Amidai	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{N}- \\ \end{array}$ (karbamoil-)	RCONH ₂	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Etan amidas	Acetamidas
Halogen- anhidridai	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{X} \end{array}$ (haloformil-)	RCOX	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \backslash \\ \text{Cl} \end{array}$	Etano ilchloridas	Acetilchloridas
Anhidridai	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \text{(anhidridine} \\ \text{grupė)} \end{array}$	R(COO) ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C} \\ \backslash \\ \text{O} \\ \text{CH}_3\text{C} \\ \backslash \\ \text{O} \end{array}$	Etano rūgšties anhidridas	Acetanhidridas

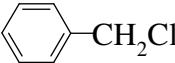
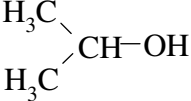
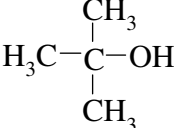
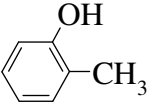
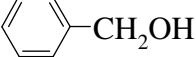
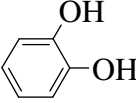
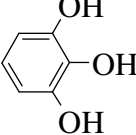
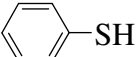
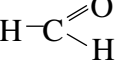
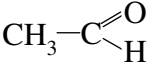
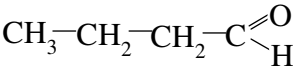
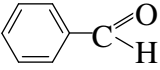
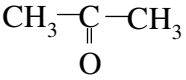
2. Organinių junginių nomenklatūra

Daugelis gerai žinomų organinių junginių vadinami tradiciškai nusistovėjusiais pavadinimais, atsiradusiais dar iki medžiagų sandaros išaiškinimo. Tai – **nesisteminiai** (trivialieji) pavadinimai, dažniausiai atspindintys medžiagų savybes, gavimo būdus, pritaikymo sritis ir pan. Pvz., laktozė (pieno cukrus) išskirta iš pieno (nuo lot. *lactum* – pienas), palmitino rūgštis išskirta iš palmių aliejaus, glicerolio pavadinimas pažymi jo saldumą (nuo graik. *glykys* – saldus).

Nesisteminiai pavadinimai plačiai vartojami gamtiniams junginiams – aminorūgštims, angliavandeniams, alkaloidams, steroidams – pavadinti.

Plačiai vartojami organinių junginių nesisteminiai ir juos atitinkantys sisteminiai pavadinimai

Junginio formulė	Nesisteminis pavadinimas	Sisteminis pavadinimas
H ₂ C=CH ₂	etilenas	etenas
HC≡CH	acetilenas	etinas
	toluenas	metilbenzenas

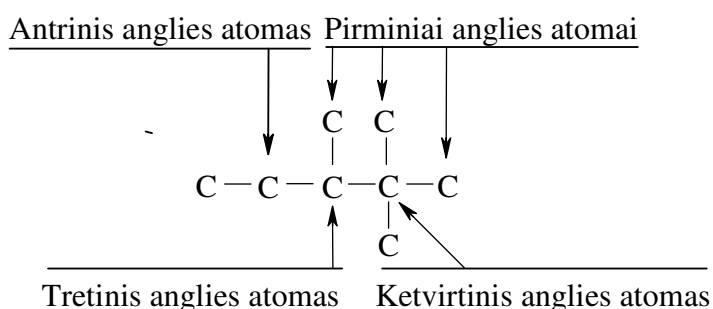
CHCl_3	chloroformas	trichlormetanas
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	vinilchloridas	chloretenas
	benzilchloridas	chlormetilbenzenas
	izopropilo alkoholis	2-propanolis
	<i>tert</i> -butilo alkoholis	2-metil-2-propanolis
$\text{HOCH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$	glicerolis	1,2,3-propantriolis
	<i>orto</i> -krezolis	2-metilfenolis
	benzilo alkoholis	fenilmetanolis
	pirokatecholis	1,2-benzendiolis
	pirogalolis	1,2,3-benzentriolis
	tiofenolis	benzentiolis
	formaldehidas	metanalis
	acetaldehidas	etanalis
	sviesto aldehidas	butanalis
	benzaldehidas	benzenkarbaldehidas
	acetonas	propanonas

	acetofenonas	fenilmetilketonas (1-fenil-1-etanonas)
	benzfenonas	difenilketonas
HCOOH	skruzdžių rūgštis	metano rūgštis
	dimetilformamidas	dimetilmetanamidas
CH ₃ COOH	acto rūgštis	etano rūgštis
(CH ₃ CO) ₂ O	acetanhidridas	etano rūgšties anhidridas
CH ₃ CN	acetonitrilas	etannitrilas
CH ₃ COCl	acetilchloridas	etanoilchloridas
CH ₃ COOC ₂ H ₅	etilacetatas	etiletanoatas
CH ₃ CH ₂ COOH	propiono rūgštis	propano rūgštis
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	sviesto rūgštis	butano rūgštis
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	palmitino rūgštis	heksadekano rūgštis
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	stearino rūgštis	oktadekano rūgštis
H ₂ C=CHCOOH	akrilo rūgštis	propeno rūgštis
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	oleino rūgštis	(Z)-9-oktadeceno rūgštis
HOOC-COOH	oksalo rūgštis	etano dirūgštis
HOOC-CH ₂ -COOH	malono rūgštis	propano dirūgštis
HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	gintaro rūgštis	butano dirūgštis
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	glutaro rūgštis	pentano dirūgštis
	fumaro rūgštis	(E)-buteno dirūgštis
	maleino rūgštis	(Z)-buteno dirūgštis
	pieno rūgštis	2-hidroksipropano rūgštis
	vyno rūgštis	2,3-dihidroksibutano dirūgštis

$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	citrinų rūgštis	2-hidroksi-1,2,3-propan-trikarboksirūgštis
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	piruvo rūgštis	2-oksopropano rūgštis
	cinamono rūgštis	(E)-3-fenilpropeno rūgštis
	benzoiłchloridas	benzenkarbonilchloridas
	benzniltrilas	benzenkarbonitrilas
NH_2OH	hidroksilaminas	hidroksazanas
	anilinas	fenilaminas (benzenaminas)
	benzilaminas	fenilmetanaminas

Šiuo metu, ypač cheminėje literatūroje, reikalaujama vartoti organinių junginių pavadinimus, sudarytus pagal IUPAC (tarptautinės teorinės ir taikomosios chemijos sąjungos) patvirtintas taisykles. Tai **sisteminiai** pavadinimai, rodantys junginio sandarą. Norint teisingai pavadinti junginį pagal IUPAC taisykles, visų pirma reikia apibrėžti *organinio radikalo* sąvoką. *Organinis radikalas* – tai organinės molekulės dalis, kurioje trūksta vieno ar kelių vandenilio atomų ir yra vienas ar keli laisvi valentingumai.

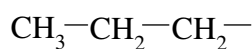
Vienvalečiai alkanų radikalai turi galūnę *-ilas*: CH_3 – metilas, C_2H_5 – etilas. Visi kiti homologai gali turėti kelis radikalus, nes jų anglies atomai nelygiaverčiai. Anglies atomas, susijungęs tik su vienu anglies atomu, vadinamas *pirminiu*, su dviem – *antriniu*, trim – *trečiu*, keturiais – *ketvirtiniu*:



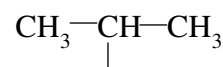
Atimant vandenilį iš propano bet kurio pirminio anglies atomo gaunamas propilas, iš antrinio anglies atomo – radikalas izopropilas:



propanas

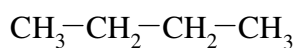


propilas

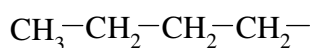


izopropilas

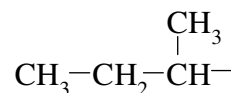
Butanas ir izobutanas turi po du radikalus:



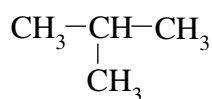
butanas



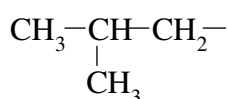
butilas



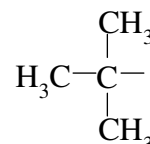
antr-butilas



izobutanas

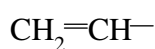


izobutilas



tret-butilas

Dažniausiai sutinkami vienvalenčiai radikalai:



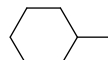
vinilas



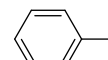
alilas



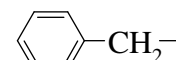
ciklopentilas



cikloheksilas



fenilas



benzilas

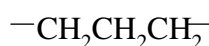
Dvivalenčiai radikalai, turintys laisvus valentingumus anglies atomų grandinės galuose, turi galūnę **-ilenas**, o prie to paties anglies atomo – **-ilidenas**:



metilenas



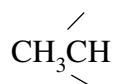
etilenas



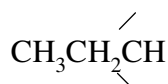
trimetilenas



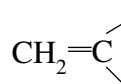
tetrametilenas



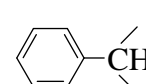
etilidenas



propilidenas

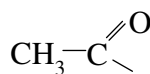


vinilidenas

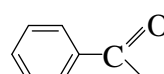


benzilidenas

Radikalai gali būti ne tik angliavandenilių, bet ir kitų organinių junginių:



acetilas



benzoilas

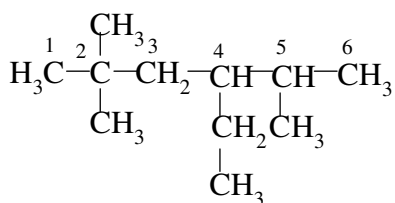
Sisteminiai organinių junginių pavadinimai sudaromi, laikantis tokių pagrindinių taisyklių:

1. Nustatoma **vyriausioji funkcinė grupė**, kuri lemia viso junginio pavadinimo priesagą. Ta pati funkcinė grupė, priklausomai nuo jos vyresniškumo konkrečiame junginyje, gali suteikti junginio pavadinimui arba priesagą, arba priešdėlį (pagrindinės organinių junginių funkcinės grupės, išvardintos vyresniškumo mažėjimo tvarka bei tų grupių suteikiamos priesagos ar priešdėliai pateikti žemiau esančioje lentelėje).

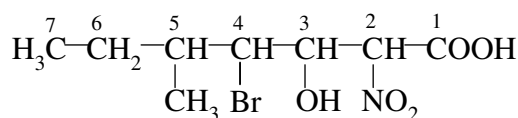
2. Nustatoma **pagrindinė anglies atomų grandinė** ar **pagrindinė ciklinė struktūra**. Acikliniams junginiams pagrindinė anglies atomų grandinė randama pagal šiuos kriterijus:

- maksimalus funkcinų grupių skaičius,
- maksimalus dvigubųjų ir trigubųjų ryšių skaičius,
- maksimalus ilgis,
- maksimalus pakaitų, kurie gali būti nurodomi tik priešdėlyje (Hal, OR, SR, NO₂), ir angliavandenilių radikalų skaičius.

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

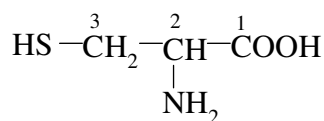


4-etil-2,2,5-trimetilheksanas

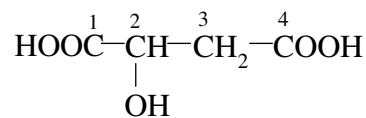


4-brom-3-hidroksi-5-metil-2-nitroheptano rūgštis

3. Pagrindinė anglies atomų grandinė numeruojama taip, kad vyriausioji funkcinė grupė gautų mažiausią numerį. Jei ši taisyklė neleidžia vienareikšmiškai sunumeruoti, tai grandinė arba ciklas numeruojami taip, kad pakaitai turėtų mažiausius numerius.

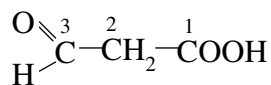


2-amino-3-merkaptopropano rūgštis

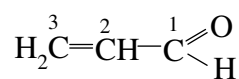


2-hidroksibutano dirūgštis

4. Nustatomi pagrindinės anglies atomų grandinės ir vyriausiosios funkcinės grupės pavadinimai. Pagrindinės grandinės sotumo laipsnis nusakomas priesagomis: -an – sočioji grandinė, -en – su dvigubuoju ryšiu, -in – su trigubuoju.



3-oksopropano rūgštis



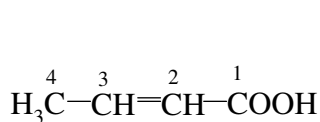
propenalis

5. Nustatomi pakaitų pavadinimai, kurie išvardijami priešdėliais abėcėlės tvarka.

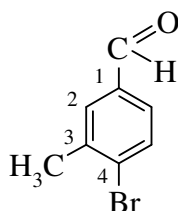
Bendras junginio pavadinimas sudaromas pagal schemą:

Priešdėlis	Pagrindinės anglies atomų grandinės pavadinimas		Galūnė
	Šaknis	Priesaga	
Jaunesniosios funkcinės grupės, angliavandenilių radikalai ir neturinčios anglies grupės pagal abėcėlę	Pagrindinė grandinė, pagrindinė ciklinė arba heterociklinė struktūra	Sotumo laipsnis -an, -en, -in	Tik pagrindinė funkcinė grupė

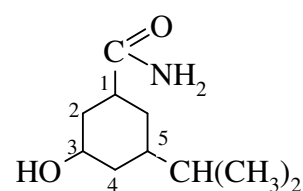
Kiekvieno pakaito ir kiekvieno dviguboj ar triguboj ryšio vieta nurodoma skaičiumi, atitinkančiu anglies atomo, prie kurio prisijungęs pakaitas, numerį (dvigubajam ar trigubajam ryšiui nurodomas mažesnis numeris). Jei junginyje yra keli vienodi pakaitai ar ryšiai, tai prieš atitinkamą pažymėjimą rašomas priešdėlis di-, tri-, tetra- ir t.t.



2-butenų rūgštis



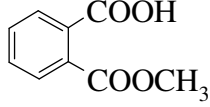
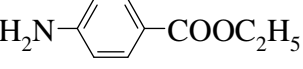
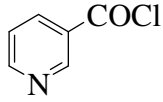
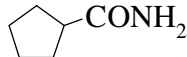
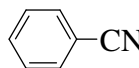

4-brom-3-metilbenzenkarbaldehidas

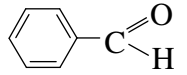
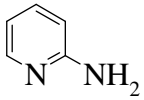


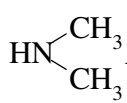
3-hidroksi-5-izopropilcikloheksankarboksamidai

Pagrindinės organinių junginių funkcinės grupės, išvardintos jų vyresniškumo mažėjimo tvarka

Junginių klasė	Funkcinė grupė	Priešdėlis	Priesaga + galūnė	Pavyzdžiai
Karboksi-rūgštys	-COOH	karboksi-	-karboksirūgštis	 benzenkarboksirūgštis
	-(C)OOH*	-	-ano rūgštis	CH ₃ COOH etano rūgštis
Sulfon-rūgštys	-SO ₃ H	sulfo-	-sulfonrūgštis	 4-sulfobenzenkarboksirūgštis
				 4-aminobenzensulfonrūgštis
Druskos	-COOM	-	(metalo) -karboksilatas	 kalio cikloheksankarboksilatas

	$-(C)OOM^*$	-	-oatas	CH_3COONa natrio etanoatas
Esteriai	$-COOR$	(R)oksikarbonil-	(R)karboksilatas	 2-metoksikarbonilbenzen- karboksirūgštis  etil-4- aminobenzenkarboksilatas
	$-(C)OOR^*$	-	-oatas	$CH_3COOC_2H_5$ etiletanoatas
Rūgščių halogenanhidridai	$-COX$	(halogen)formil-	-karbonil(halogenidas)	$HOOC-CH_2-COCl$ chlorformiletano rūgštis  3-piridinkarbonilchloridas
	$-(C)OX^*$	-	-oil(halogenidas)	CH_3COCl etanoilchloridas
Amidai	$-CONH_2$	karbamoil-	-karboksamidas	$HOOC-CH_2-CONH_2$ karbamoiletano rūgštis  ciklopentankarboksamidas
	$-(C)ONH_2^*$	karbamoil-	-amidai	CH_3CONH_2 etanamidas
Nitrlai	$-C\equiv N$	cian(o)-	-karbonitrilas	$HOOC-C_6H_4-CN$ 4-cianbenzenkarboksirūgštis  benzenkarbonitrilas
	$-(C)\equiv N^*$	cian(o)-	-nitrlas	CH_3CN etannitrilas
Aldehydai	$-CHO$	formil-	-karbaldehydas	$HOOC-CH_2-CH(CH_2COOH)-CHO$  3-formilpentano dirūgštis

				 benzenkarbaldehydas
	$-(C)HO^*$	okso-	-alis	$HOOC-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$ oksoetano rūgštis $CH_3-CH \begin{matrix} \\ CH_3 \end{matrix} -CH_2-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$ 3-metilbutanalis $CH_3-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$ etanalis
Ketonai	$>(C)=O^*$	okso-	-onas	$CH_3-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow \end{matrix} -COOH$ 2-oksopropano rūgštis $CH_3-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow \end{matrix} -CH_2-CH=CH-CH_3$ 4-heksen-2-onas $CH_3-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix} -CH_3$ propanonas
Alkoholiai	$-OH$	hidroksi-	-olis	$CH_3-CH \begin{matrix} \\ OH \end{matrix} -COOH$ 2-hidroksipropano rūgštis $H_2N-CH_2CH_2-OH$ 2-aminoetanolis CH_3CH_2OH etanolis
Tioliai	$-SH$	merkpto-	-tiolis	$CH_3-CH \begin{matrix} \\ SH \end{matrix} -CH \begin{matrix} \\ OH \end{matrix} -CH_3$ 3-merkpto-2-butanolis CH_3CH_2SH etantiolis
Aminai	$-NH_2$	amino-	-aminas	 2-piridinaminas

				CH ₃ CH ₂ NH ₂ etanaminas  N-metilmetanaminas
Alkenai	>C=C<	-	-enas	CH ₃ -CH=CH-CH ₃ 2-butenas
				CH ₃ -CH=CH-C(=O)H 2-butenalis
Alkinai	-C≡C-	-	-inas	CH ₃ -CH ₂ -C≡CH 1-butinas
				CH ₃ -CH=CH-C≡CH 3-penten-1-inas

* Apskliaustas anglies atomas laikomas pagrindinės grandinės dalimi ir neįeina į priešdėlį ar priesagą.

3. Cheminis ryšys ir atomų tarpusavio sąveika organinėse molekulėse

Chemio ryšio sudaryme dalyvauja didžiausios energijos orbitalėse esantys elektronai, vadinami išorinio sluoksnio arba **valentiniais elektronais**, todėl pirmiausiai reikėtų apžvelgti svarbiausiojo atomo organinėje chemijoje – C atomo – elektroninę sandarą.

3.1. Atominės orbitalės bei C atomo elektroninė sandara. Hibridizacija

Elektronas pasižymi tiek bangos, tiek dalelės savybėmis. Jo judėjimui aplink branduolį nusakyti naudojama banginė funkcija $\Psi(x, y, z)$, kur x, y, z – erdvinės koordinatės. Šios funkcijos modulio kvadratas $[\Psi]^2$ nusako elektrono buvimo elementariame tūryje tikimybę, o pati funkcija aprašo orbitalę.

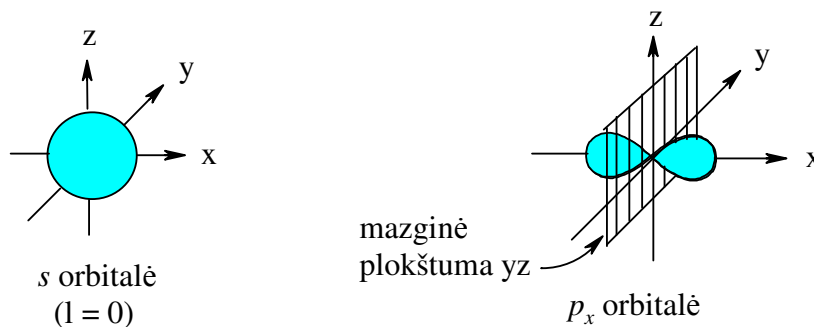
Erdvės dalis, kurioje elektrono buvimo tikimybė maksimali, vadinama **atomine orbitale** (AO).

Orbitalių ir jose esančių elektronų padėtį nusako **kvantiniai skaičiai**.

Pagrindinis kvantinis skaičius n charakterizuoja orbitalės energijos lygmenį (elektrono energiją orbitalėje).

Šalutinis kvantinis skaičius l nusako orbitalės formą erdvėje. Kai $l = 0$, orbitalė yra sferos (rutulio) formos ir vadinama *s* orbitale. Kai $l = 1$, orbitalė yra hantelio (aštuoniukės) formos ir vadinama *p* orbitale. Ji turi mazginę plokštumą, kurioje elektrono buvimo tikimybė lygi 0.

Magnetinis kvantinis skaičius m nusako orbitalės orientaciją erdvėje, t. y., ant kokios ašies – x, y ar z – randasi orbitalė.



Sukinio kvantinis skaičius s charakterizuoja elektroną sukimašį apie savo ašį. Jo reikšmė gali būti $+\frac{1}{2}$ arba $-\frac{1}{2}$.

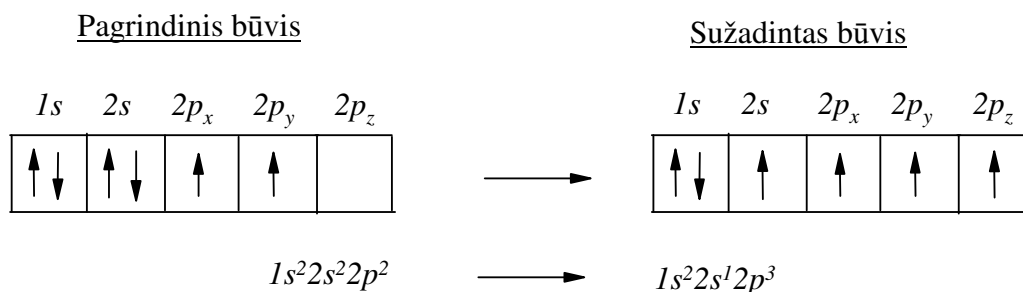
Užpildydami orbitales, elektronai laikosi 3 pagrindinių taisyklių:

1. **Patvarumo (užpildymo) principas:** elektronai užpildo orbitales jų energetinio lygmens didėjimo tvarka: $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s$ ir t. t., t. y., pirmiausia užpildomos žemesnės energijos orbitales.

2. **Pauli principas:** vienoje orbitalėje gali būti tik 2 priešingų sukinių elektronai.

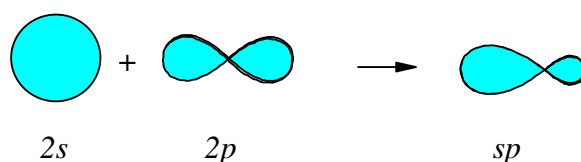
3. **Hundo taisyklė:** elektronai stengiasi išsidėstyti orbitalėse taip, kad būtų kuo daugiau elektronų su lygiagrečiais sukiniiais, t. y., orbitalėse, turinčiose vienodą energiją, elektronai stengiasi išsidėstyti po vieną.

Jei langeliu žymime orbitalę, tai C atomo elektroninę sandarą galime pavaizduoti taip:



Taigi, jei pažiūrėtume į C atomo elektroninę sandarą pagrindinėje būsenoje, atrodytų, kad C atomas, turėdamas 2 nesuporuotus elektronus, galėtų sudaryti tik 2 cheminius ryšius, t. y., būtų divalentis. Tai neatitinka žinomo fakto, kad C atomas gali sudaryti 4 cheminius ryšius ir yra keturvalentis. Šis faktas aiškinamas taip: kadangi $2s$ ir $2p$ orbitalių energija yra panaši, elektronai C atome pirmiausia užpildo 1 sluoksnį, o po to po vieną elektroną išsidėsto 2 sluoksnio s ir p orbitalėse. Tokia C atomo būseną vadinama **sužadinta**.

Skirtingos atominės orbitalės (šiuo atveju $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$), turinčios panašią energiją, sąveikauja tarpusavyje, sudarydamos vienodos energijos hibridines orbitales. Savo forma ši hibridinė orbitalė panaši į tūrinę aštuoniukę, kurios viena dalis gerokai didesnė už kitą:

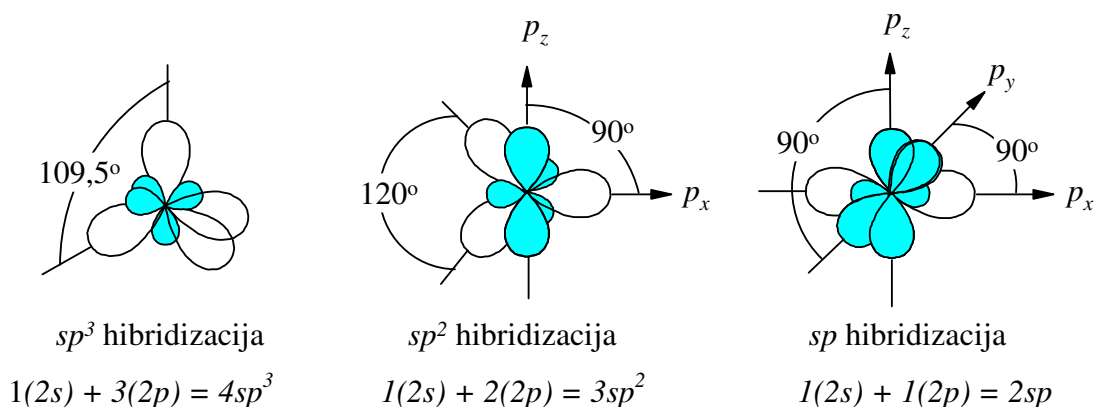


Tokia orbitalių sąveika vadinama **hibridizacija**. Priklausomai nuo hibridizacijoje dalyvaujančių orbitalių skaičiaus, C atomas gali būti trijų skirtingų hibridizacijų: sp^3 , sp^2 ir sp .

1. **sp^3 hibridizacija** būdinga viengubiesiems ryšiams. Dėl keturių sužadinto C atomo atominių orbitalių (AO) kombinacijos (vienos $2s$ ir trijų $2p$ AO) susidaro keturios lygiavertės sp^3 hibridinės orbitalės, nukreiptos erdvėje į tetraedro viršūnes. Kampas tarp jų yra $109,5^\circ$.

2. **sp^2 hibridizacija**, būdinga dvigubiesiems ryšiams, atsiranda sąveikaujant vienai $2s$ ir dviem $2p$ AO. Susidarę trys sp^2 hibridinės orbitalės išsidėsto vienoje plokštumoje 120° kampu viena kitos atžvilgiu. Nehibridinės p atominės orbitalės plokštuma yra statmena šiai plokštumai. Šios hibridacijos (sp^2) C atomas yra alkenuose ($-\text{CH}=\text{CH}-$), karbonilgrupėje ($>\text{C}=\text{O}$), karboksigrupėje ($-\text{COOH}$).

3. **sp hibridizacija** būdinga trigubiesiems ryšiams. Šioje hibridizacijoje C atomas turi dvi sp hibridines orbitales, išsidėsčiusias vienoje linijoje, ir dvi p orbitales dviejose tarpusavyje statmenose plokštumose. Tokios hibridizacijos C atomas būna alkinuose ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) ir nitriluose ($-\text{C}\equiv\text{N}$).



3.2. Kovalentiniai ryšiai ir jų tipai

Tai pagrindinis cheminių ryšių tipas organiniuose junginiuose.

Kovalentinis ryšys – tai cheminis ryšys, kurį sudaro dviem atomams bendra elektronų pora.

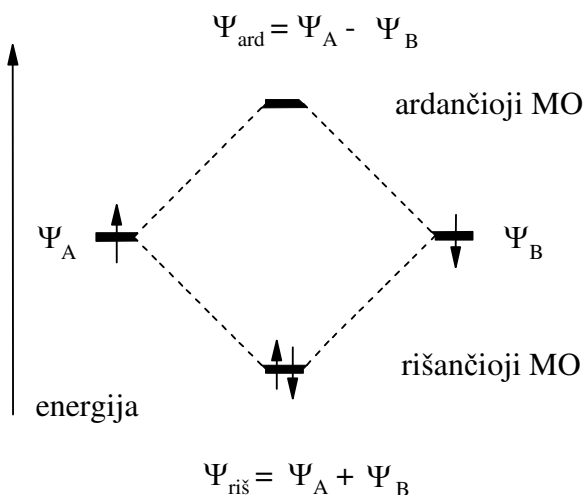
Kvantmechaniniam kovalentinio ryšio aprašymui naudojami 2 pagrindiniai metodai: valentinių ryšių (VR) ir molekulinė orbitalių (MO) metodas.

Pagal VR metodą ryšį sudarančių atomų elektronų debesys persidengia, sudarydami bendrą elektronų debesį, jungiantį abu branduolius. Kiekvienas ryšio elektronas traukiamas abiejų branduolių. Dėl padidėjusios elektrostatinės sąveikos sistema tampa patvari.

Pagal MO metodą ryšio elektronai ne lokalizuoti tam tikrų atomų AO, o yra molekulinėse orbitalėse (MO), kurių skaičius lygus persidengiančių AO skaičiui.

Molekulinė orbitalė – tai daugiacentrė orbitalė, kurią užpildantys elektronai yra delokalizuoti. Elektronai MO užpildo pagal Pauli principą.

Pagal šį metodą kovalentinio ryšio susidarymą vandenilio (H₂) molekulėje galima aprašyti taip: persidengiant dviems vandenilio AO, aprašomomis banginėmis funkcijomis Ψ_A ir Ψ_B , susidaro dvi MO – **rišančioji** ir **ardančioji**:



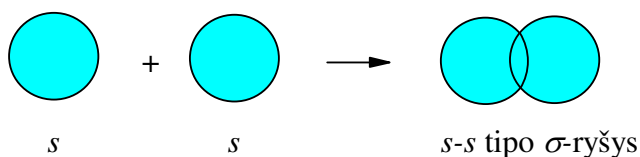
MO, gauta, sudedant AO bangines funkcijas ir turinti žemesnę energiją, negu ją sudarančios AO, vadinama **rišančiaja** ($\Psi_{\text{riš}}$). Elektronų buvimas šioje orbitalėje žemina bendrą molekulės energiją, dėl ko atomai būna susijungę.

Aukštos energijos molekulinė orbitalė, gauta, atimant bangines funkcijas, vadinama **ardančiaja** (Ψ_{ard}). Ardančiajai MO elektronų buvimo tikimybė tarp branduolių lygi 0. Ši orbitalė tuščia.

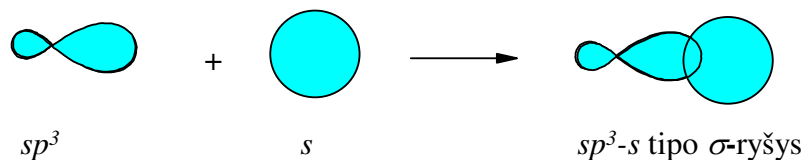
Be rišančiųjų ir ardančiųjų yra dar **nerišančiosios** MO. Jas sudaro AO, turinčios elektronų porą, nedalyvaujančią ryšio sudaryme. Tokie elektronai dar vadinami laisvomis nepadalintomis elektronų poromis, kurias turi azoto, deguonies, sieros, halogenų atomai.

Kovalentiniai ryšiai būna dviejų tipų: **sigma** (σ) ir **pi** (π).

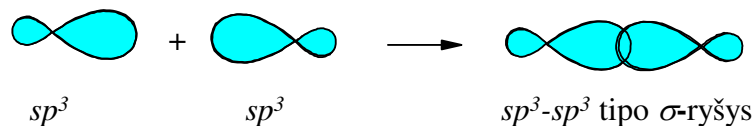
σ -Ryšys – tai ašinis AO persidengimas, kurio tankio maksimumas yra tiesėje, jungiančioje atomų branduolius. Šis ryšys gali susidaryti, persiklojant *s*, *p* arba hibridinėms sp^3 AO. Tai patvariausias ryšys – maksimalus atominių orbitalių persidengimas. Tarp dviejų H atomų susidaro σ -ryšys:



Tarp C ir H atomų taip pat susidaro σ -ryšys:

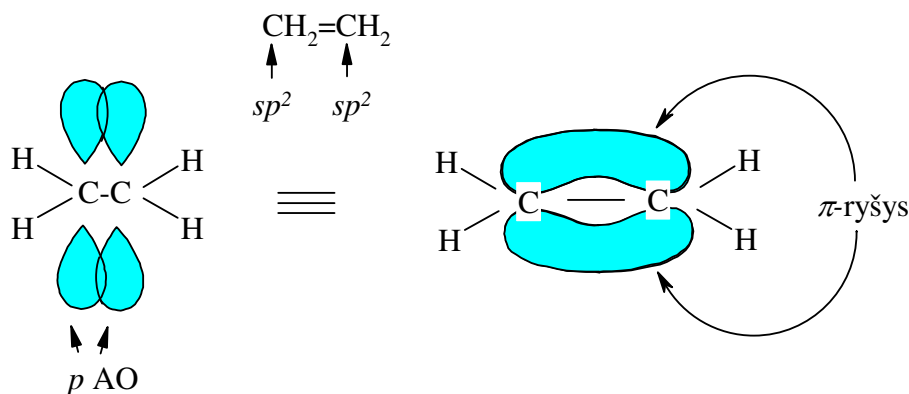


Tarp dviejų C atomų taip pat susidaro σ -ryšys:



Be ašinio AO persidengimo galimas ir šoninis p AO persiklojimas. Jis vadinamas π -ryšiu. Šiame ryšyje elektronų tankio maksimumas yra abiejose pusėse tiesės, jungiančios atomų branduolius. Kadangi čia AO persidengia ne taip efektyviai (šoninis persiklojimas), negu susidarant σ -ryšiui (ašinis persiklojimas), tai π -ryšys yra silpnesnis, negu σ .

π -Ryšys yra etene tarp sp^2 hibridinių C atomų:



Dvigubasis ryšys sudarytas iš σ - ir π -ryšio, trigubasis – iš vieno σ - ir dviejų π -ryšių.

3.2.1. Kovalentinio ryšio charakteristikos

Pagrindinės kovalentinio ryšio charakteristikos – **energija**, **ilgis**, **poliškumas** ir **poliarizuojamumas**.

Ryšio energija vadinamas energijos kiekis, išsiskiriantis susidarant ryšiui arba reikalingas dviejų sujungtų atomų atskyrimui.

Kuo didesnė ryšio energija, tuo ryšys stipresnis:

	Ryšys	Energija (kJ/mol)	Ilgis (nm)
σ	$C_{sp^3} - C_{sp^3}$	347	0,154
$\sigma + \pi$	$C_{sp^2} = C_{sp^2}$	606	0,133
$\sigma + 2\pi$	$C_{sp} \equiv C_{sp}$	828	0,120

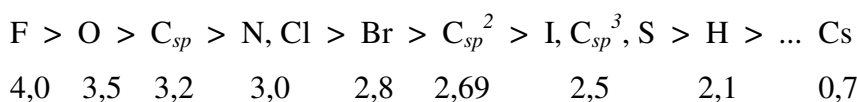
Ryšio ilgis – tai atstumas tarp sujungtų atomų branduolių. Dvigubasis ryšys trumpesnis už viengubą, trigubasis – už dvigubą.

Ryšio poliškumą apsprendžia netolygus elektronų tankio pasiskirstymas (poliarizacija). Ryšio poliškumo priežastimi yra nevienodas susijungusių atomų **elektrinis neigiamumas**.

Elektrinis neigiamumas – tai atomo sugebėjimas molekulyje patraukti arčiau savęs valentinius elektronus, išančius jį su kitu atomu. Kuo didesnis atomo elektrinis neigiamumas, tuo stipriau jis patraukia į save kovalentinio ryšio elektronus.

Remdamasis ryšių energijų reikšmėmis, amerikiečių chemikas Polingas /Pauling (1901-1994), dviejų Nobelio premijų – 1954 ir 1962 m. – laureatas/ pasiūlė kiekybinę atomų elektrinio neigiamumo charakteristiką (Polingo skalė).

Pagal elektrinių neigiamumų reikšmes elementai Polingo skalėje išsidėstę taip:



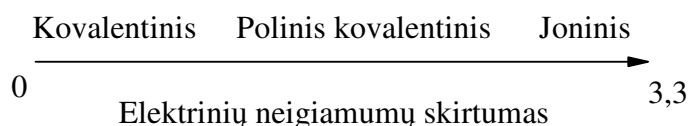
Ryšio poliškumas didėja, augant skirtumui tarp susijungusių atomų elektrinio neigiamumo.

Taigi, perėjimą nuo nepolinio kovalentinio ryšio iki joninio galima įsivaizduoti taip (elementų elektrinis neigiamumas mažėja eilėje $A > B > C$):

$A - A$	$\delta^- \quad \delta^+$ $A \leftarrow B$	$A^- C^+$
Nepolinis kovalentinis ryšys:	Polinis kovalentinis ryšys:	Joninis ryšys
susijungusių atomų elektrinis neigiamumas vienodas	δ^- ir δ^+ rodo elektronų tankio ant atomų padidėjimą ar sumažėjimą priklausomai nuo atomo elektrinio neigiamumo	(heteropolinis): atsiranda dėl elektrostatinės jonų traukos

Jei atomų elektrinio neigiamumo skirtumas yra didesnis už 2,0, ryšys yra labiau joninis, jei mažesnis už 1,5 – labiau kovalentinis.

Ryšio tipas

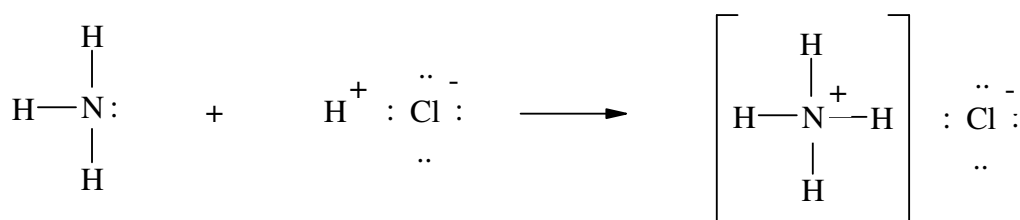


Ryšio poliarizuojamumas – tai ryšio elektronų geba pasislinkti dėl išorinio elektrinio lauko, tame tarpe ir dėl kitos reaguojančios dalelės, poveikio. Poliarizuojamumą apsprendžia elektronų judrumas. Elektronai tuo judresni, kuo jie yra toliau nuo branduolio. π -Ryšys daug lengviau poliarizuojasi, negu σ , kadangi π -ryšio elektronų tankio maksimumas yra toliau nuo susijungusių atomų branduolių. Poliarizuojamumas taip pat priklauso ir nuo atomo matmenų: kuo atomas didesnis, tuo jo sudarytas ryšys lengviau poliarizuojamas.

3.2.2. Donorinis-akceptorinis (koordinacinis) ryšys

Dviejų vienelektronių AO persiklojimas – ne vienintelis kovalentinio ryšio susidarymo būdas. Toks ryšys gali susidaryti, sąveikaujant užpildytai dvielektronei orbitalei (donoras) su tuščia orbitale (akceptorius).

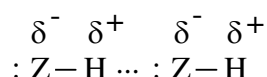
Kovalentinis ryšys, kurį sudaro vieno atomo elektronų pora, vadinamas **donoriniu-akceptoriniu** arba **koordinaciniu**.



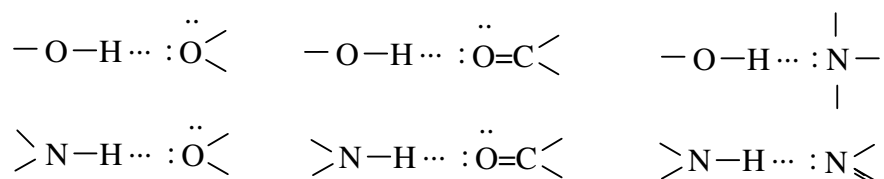
Donoriniai-akceptoriniai ryšiai būdingi kompleksiniams junginiams, vadinamiems donoriniais-akceptoriniais kompleksais.

3.2.3. Vandeniliniai ryšiai

Vandenilio atomas, susijungęs su didelio elektrinio neigiamumo atomu (N, O, F), yra elektronų deficitinis ir gali sąveikauti su kito didelio elektrinio neigiamumo atomo laisva elektronų pora. Tas atomas gali būti arba toje pačioje (vidiniai molekuliniai vandeniliniai ryšiai), arba kitoje molekulėje (tarpmolekuliniai vandeniliniai ryšiai). Dėl tokios sąveikos susidaro vandenilinis ryšys, grafiškai vaizduojamas taškais (trimis) arba punktyrine linija. H atomas lyg ir suriša du didelio elektrinio neigiamumo atomus:

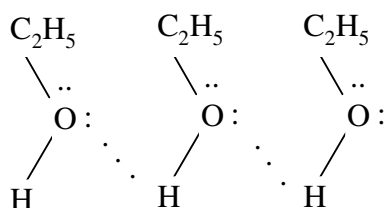


Vandenilinis ryšys dažniausiai susidaro tarp šių funkcinių grupių:



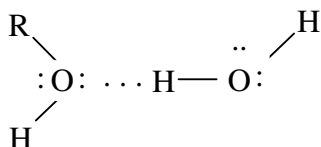
Vandenilinio ryšio energija nedidelė (10 – 40 kJ/mol).

Tarpmolekuliniai vandeniliniai ryšiai apsprendžia organinių junginių asociaciją, pvz., alkoholių:



Vandenilinių ryšių susidarymas įtakoja fizikines (vir. ir lyd. t., klampumas, spektrinės charakteristikos) ir chemines (rūgštines-bazines) junginių savybes. Pvz., asocijuoto etanolio vir. t. 78,3 °C, o neasocijuoto tos pačios molekulinės masės dimetileterio $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$ yra -24 °C.

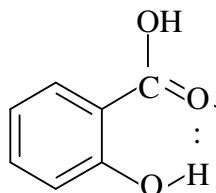
Organiniai junginiai gali sąveikauti su tirpikliu, t. y., dėl tarpmolekulinių vandenilinių ryšių susidarymo **solvatuotis**. Pvz., vandeniniuose tirpaluose alkoholiai **hidratuojasi**:



Solvatacija – junginio sąveika su tirpikliu, susidarant tarpmolekuliniams vandeniliniams ryšiams.

Hidratacija – analogiška sąveika su vandeniu.

Gali susidaryti ir **vidiniai molekuliniai vandeniliniai ryšiai**, kaip, pvz., salicilo rūgštyje, dėl ko padidėja jos rūgštingumas:

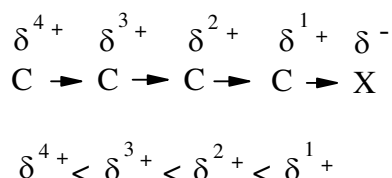


3.3. Atomų tarpusavio sąveika molekulėse

Junginių reakingumas žymiai priklauso nuo elektronų tankio pasiskirstymo nereaguojančiose molekulėse. Elektronų tankis nevienodai pasiskirsto dėl pakaitų elektroninių efektų, kurie skirstomi į **indukcijos** ir **mezomerijos**.

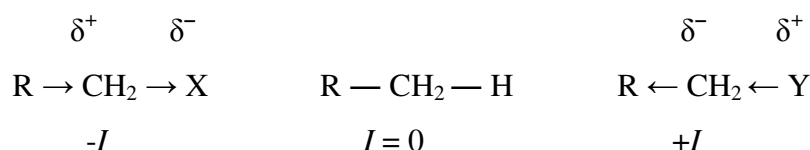
3.3.1. Indukcijos efektas

Kovalentinis ryšys yra nepolinis (t. y., jo elektronų tankis pasiskirstęs tolygiai) tik tada, kai tarpusavyje susijungę tokio paties ar labai artimo elektrinio neigiamumo atomai. Jungiantis skirtingo elektrinio neigiamumo atomams, kovalentinio ryšio elektronų tankis pasilenka į didesnio elektrinio neigiamumo atomo pusę. Toks ryšys yra poliarizuotas. Poliarizacija neapsiriboja vienu σ -ryšiu, o persiduoda per σ -ryšių grandinę, dėl ko atomai įgyja dalinius krūvius (δ):



Taigi, pakaitas X ne tik poliarizuoja „savo“ σ -ryšį su C atomu, bet ir perduoda įtaką kaimyniniams σ -ryšiams. Atomo arba funkcinės grupės geba per σ - ryšius paduoti arba patraukti elektronus vadinama **indukcijos efektu** ir žymima raide **I**.

Kiekybiškai pakaito indukcijos efektas įvertinamas, lyginant su vandenilio atomu, kurio indukcijos efektas laikomas lygus 0:



Pakaitas X, patraukiantis σ -ryšio elektronų tankį stipriau, negu H atomas, pasižymi **neigiamu indukcijos efektu -I**. Jei pakaitas Y lyginant su H atomu didina elektronų tankį grandinėje, jis pasižymi **teigiamu indukcijos efektu +I**.

Grafiškai indukcijos efektas vaizduojamas sutampančia su ryšio linija tiesia rodykle, kurios smaigalys nukreiptas didesnio elektrinio neigiamumo atomo link.

+I efektu pasižymi alkilradikalai, metalų atomai, anijonai:

+I : $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{M}$, $-\text{O}^-$, $-\text{S}^-$.

Alkilų **+I** efektas tuo stipresnis, kuo daugiau C atomų radikale ir kuo šakotesnė radikalo grandinė.

Dauguma pakaitų pasižymi **-I efektu** ir tuo stipresniu, kuo didesnis atomo, sudarančio kovalentinį ryšį su C atomu, elektrinis neigiamumas:

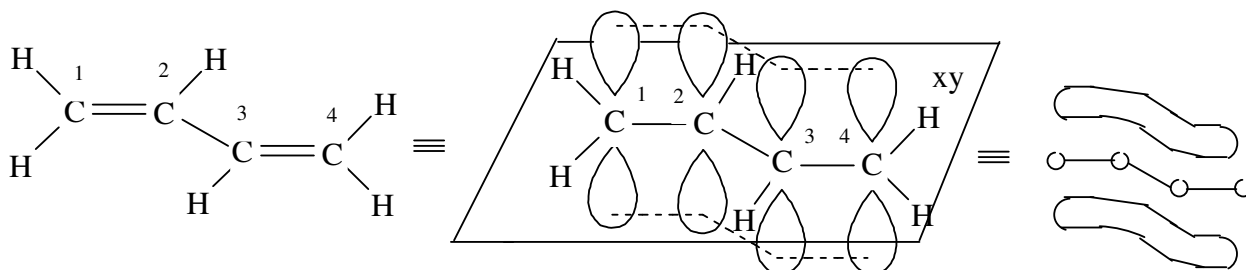
-I : $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{OR}$, $-\text{SR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{CHO}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$.

Dėl mažo σ -ryšio poliarizuojamumo indukcijos efektas σ ryšių grandinėje greitai silpnėja ir beveik visai išnyksta per 3 – 4 ryšius. Jo veikimas stipriausiai pasireiškia dviem artimiausiems C atomams.

3.3.2. Konjuguotosios sistemos ir mezomerijos efektas

Konjuguotosios sistemos – tai sistemos, kuriose judrūs elektronai – π -ryšių arba laisvųjų elektronų porų elektronai – yra atskirti viengubuoju ryšiu. Konjuguotosios sistemos gali būti **atviros** ir **uždaros grandinės**.

Paprasčiausia atviros grandinės konjuguotoji sistema – 1,3-butadienas:



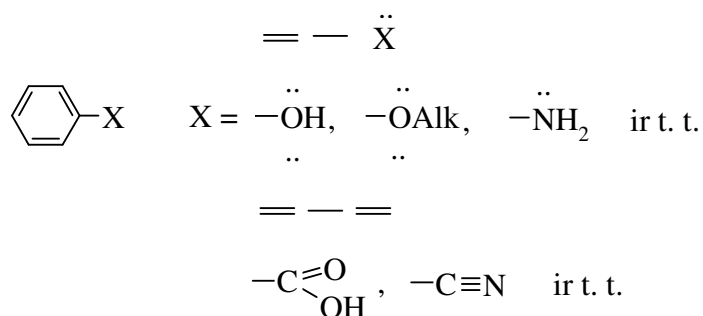
1,3-Butadiene σ -ryšiai išsidėstę **vienoje plokštumoje**. Visi C atomai yra sp^2 hibridizuoti. Nehibridinės p_z orbitalės išsidėstę statmenai σ -ryšių plokštumai xy ir yra **lygiagrečios viena kitai**, kas yra būtina jų tarpusavio sąveikos sąlyga. Persidengia ne tik C-1 ir C-2 bei C-3 ir C-4, bet ir C-2 ir C-3 atomų AO. Dėl tokio papildomo persiklojimo įvyksta **dvigubųjų ryšių konjugacija**, šiuo atveju vadinama **π, π -konjugacija**, kadangi persidengia π -ryšių orbitalės ir susidaro **delokalizuota π -sistema**.

Be π, π -konjugacijos yra dar **p, π -konjugacija** (p orbitalė – laisvąją elektronų porą turinti orbitalė).

Konjugacija – energetiškai naudingas procesas, nes delokalizuojantis π -ryšių elektronams išsiskiria energija, todėl konjuguotosios sistemos pasižymi dideliu termodinaminiu stabilumu.

Konjuguotosiose sistemose gali pasireikšti **mezomerijos (konjugacijos) efektas**, kai pakaito įtaka persiduoda per π -ryšių sistemą.

Pvz., į **uždaro** konjuguotosios sistemos – benzeno – molekulę įvedus pakaitą X, gali persidengti pakaito π arba p orbitalės su lygiagrečiomis dvigubųjų ryšių π orbitalėmis:



Dėl pakaito įtakos π -elektronų tankis konjuguotojoje sistemoje pasiskirsto netolygiai. Toks elektronų tankio persiskirstymas vadinamas **mezomerijos efektu**.

Mezomerijos efektas (M efektas) – tai atomo ar funkcinės grupės geba per π -ryšius paduoti arba patraukti elektronus.

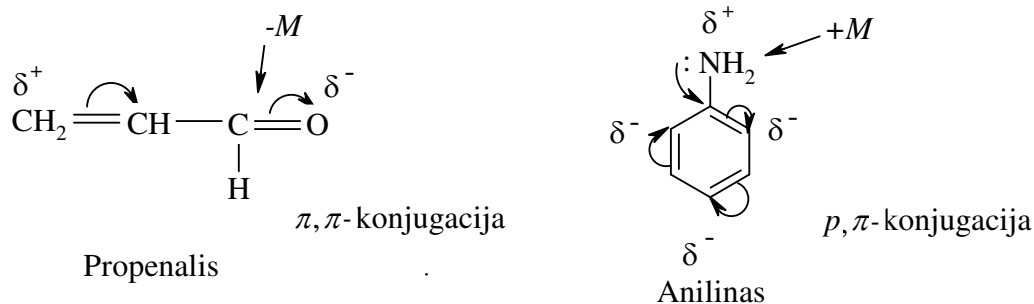
Pakaitai, didinantys konjuguotosios sistemos elektronų tankį, pasižymi **teigiamu mezomerijos efektu (+M)**. Tokiu efektu pasižymi pakaitai, turintys atomus su **laisvosiomis elektronų poromis** arba **neigiamo krūvio atomai**:

+M : $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$.

Pakaitai, mažinantys konjuguotosios sistemos elektronų tankį, pasižymi **neigiamu mezomerijos efektu (-M)**. Jiems priklauso **nesočiosios grupuotės** ir **teigiamo krūvio atomai**:

-M : $-\text{CHO}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$.

Elektronų tankio persiskirstymas, veikiant mezomerijos efektui, grafiškai vaizduojamas lenktomis rodyklėmis, kurių pradžia rodo, kurie p arba π -elektronai pasislenka, o smaigalys – ryšį arba atomą, prie kurių jie pasislenka:



Skirtingai nuo indukcijos, mezomerijos efektas gali būti perduotas per visą konjuguotųjų ryšių sistemą daug didesniu atstumu.

Norint įvertinti pakaitų įtaką elektronų tankio pasiskirstymui molekulėje, reikia sumuoti mezomerijos ir indukcijos efektų įtaką. Taigi, į visus pakaitus, priklausomai, ar jie didina, ar mažina elektronų tankį molekulėje, žiūrima kaip į **elektronų donorinius (ED)** ar **elektronų akceptorinius (EA)** pakaitus :

ED: $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ ir kt. alkilai, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$.

EA: $-\text{Hal}$, $-\text{CHO}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$.

4. Cheminių reakcijų mechanizmas

Cheminės reakcijos – tai procesai, kurių metu persigrupuoja reaguojančių medžiagų atomų išorinių sluoksnių elektronai.

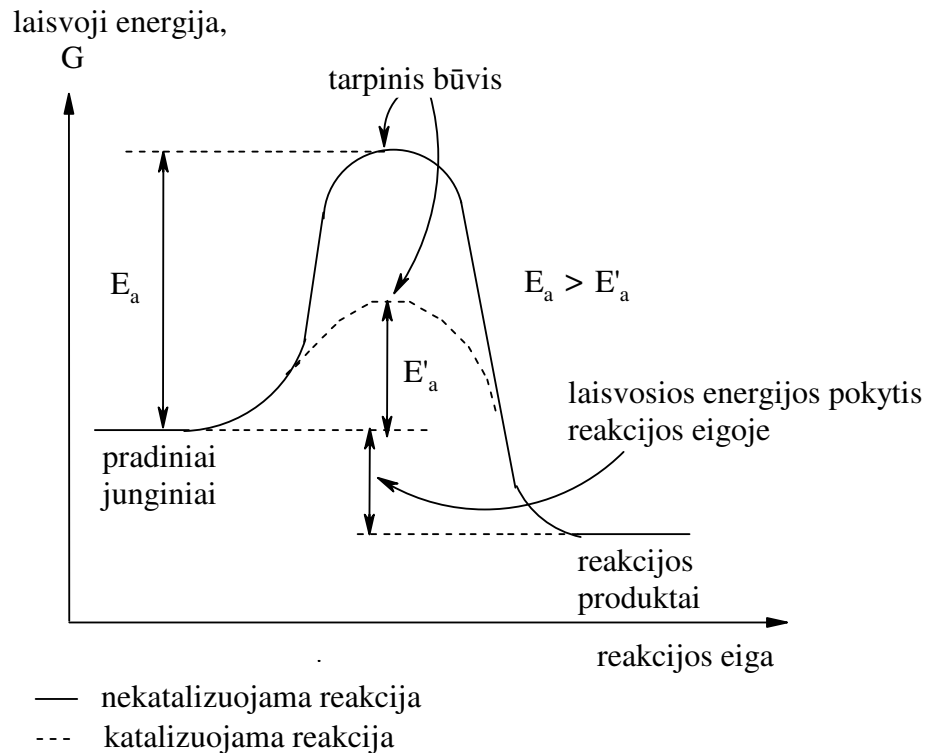
Cheminės reakcijos vyksta tada, kai gali susidaryti **naujos mažesnės laisvosios energijos ir tuo pačiu stabilesnės sistemos**.

Reakcijos kryptį apsprendžia elektronų tankio pasiskirstymas pradinuose junginiuose (**statinis faktorius**) ir galimų tarpinių dalelių santykinis stabilumas (**dinaminis faktorius**).

Dauguma organinių reakcijų susideda iš keleto nuoseklių stadijų. Jų detalus aprašymas vadinamas **mechanizmu**. Reakcijos mechanizmas – hipotezė, siūloma eksperimentinių faktų paaiškinimui.

Bendrą sudėtingos cheminės **reakcijos greitį** lemia jos **lėčiausios stadijos** greitis, o ją sudarančių elementarių reakcijų greitį – jų **aktyvacijos energija E_a** . Tai energija, reikalinga tam, kad molekulių susidūrimas būtų efektyvus ir jos galėtų sąveikauti. Ją būtų galima apibrėžti ir kaip energiją, kurios reikia sistemai pasiekti **tarpinį būvį**, kuris toliau savaime virsta reakcijos produktais. Kuo mažesnė E_a reikšmė, tuo reakcija greitesnė.

Katalizatorius žymiai sumažina aktyvacijos energiją ir pagreitina cheminę reakciją, bet nekeičia pradinės medžiagos ir produkto santykio.



Reakcijoms organizme (*in vivo*) ypač svarbi fermentinė katalizė. **Fermentai** – tai baltyminės prigimties aukšto selektyvumo biokatalizatoriai. Nagrinėjant biocheminius procesus, fermentai laikomi reagentais, o medžiagos, kurias jie veikia – substratais. Fermentai sorbuoja substratus, ir dėl hidrofobinių, polinių ir joninių sąveikų susidaro aktyvūs kompleksai. Šiuose kompleksuose suartėja bei orientuojasi fermento ir substrato reaguojančios grupės. Paprastai substratą vienu metu atakuoja kelios fermento aktyvaus centro grupės; šio centro struktūra erdviškai atitinka substrato struktūrą. Fermentai gali pagreitinti reakciją net iki 10^{15} kartų.

Jei procesai daugiapakopiai, susidaro **intermediatai** – nestabilios tarpinės dalelės. Jų stabilumas ir tuo pačiu susidarymo tikimybė didėja, didėjant tos dalelės krūvio ar laisvos elektronų poros delokalizacijos galimybei.

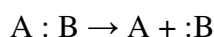
Visos reakcijos yra grįžtamos, tačiau praktiškai daugumą iš jų galima laikyti negrįžtamomis. Kai kurių cheminių reakcijų metu gali susidaryti ne vienas, bet keli izomeriniai junginiai, kurių susidarymo greitis paprastai skiriasi. Todėl parenkant santykinai **švelnias reakcijos sąlygas** gaunamas izomeras, kurio **susidarymo greitis didžiausias**, t. y., sakoma, kad tokia reakcija **kinetiškai kontroliuojama** – susidaro kinetinės kontrolės produktas.

Griežtesnėmis reakcijos sąlygomis (aukštesnė temperatūra, slėgis, ilgas reakcijos laikas) susidaro **termodinamiškai stabilesnis** izomeras, t. y., reakcija yra **termodinamiškai kontroliuojama** – susidaro termodinaminės kontrolės produktas.

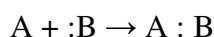
5. Organinių reakcijų ir reagentų klasifikacija

Organinėms medžiagoms tarpusavyje reaguojant, vieni kovalentiniai ryšiai suyra, kiti – susidaro. Pagal tai, kaip persitvarko tarp atomų valentiniai elektronai, organinės reakcijos skirstomos į **3** dideles klases: **heterolizines (jonines)**, **homolizines (radikalines)** ir **sinchronines**.

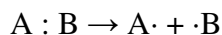
Heteroliziniuose reakcijose nutrūkstant ryšiui abu elektronus pasiima vienas iš ryšį sudariusių atomų:



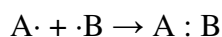
o susidarant ryšiui, abu elektronus duoda vienas iš reaguojančių atomų:



Homoliziniuose (radikaliniuose) reakcijose kovalentinis ryšys skyla simetriškai. Elektronų pora pasidalija per pusę, ir prie kiekvieno ryšį sudariusio atomo išlieka po vieną elektroną:



Ryšiui sudaryti kiekviena iš reaguojančių dalelių duoda po elektroną:

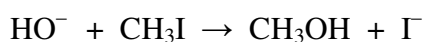


Sinchroniniuose reakcijose senų ryšių skilimas ir naujų susidarymas vyksta vienu metu, nedalyvaujant nei jonams, nei radikalams.

Heteroliziniškos reakcijos paprastai vyksta skystoje fazėje, stipriai rūgščioje arba stipriai šarminėje reakcijos terpėje arba jonizuojančiuose tirpikliuose (didelės dielektrinės konstantos ir solvatuojančių savybių). Retesniais atvejais šios reakcijos vyksta ant polinių kietų katalizatorių paviršių. Dujų fazėje heterolizinių reakcijų beveik nepasitaiko.

Homoliziniškos reakcijos vyksta ir dujinėje, ir skystoje fazėje, ir ant kietų paviršių. Paprastai jų mechanizmas yra grandininis.

Elementariajame reakcijos akte (neskaitant tirpiklio molekulių) paprastai dalyvauja dvi dalelės (atomai, molekulės ar jonai). Susitarta vieną jų vadinti **reagentu**, antrą – **substratu**. Reagentu paprastai vadinama mažesnė ir chemiškai aktyvesnė dalelė, pvz.:



reagentas substratas

Heterolizinių reakcijų reagentai skirstomi į du tipus : **nukleofilinius** ir **elektrofilinius (nukleofilus ir elektrofilus)**.

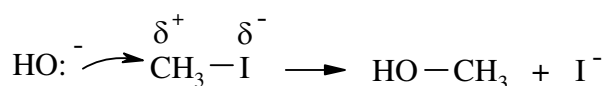
Nukleofilai – tai reagentai, kurie turi laisvąjį elektronų porą. Tai anijonai (NH_2^- , RO^- , HO^- , RS^- , HS^- , $RCOO^-$, Hal^- ir t. t.) arba neutralios molekulės ($H-\ddot{O}-H$, $R-\ddot{O}-H$, $R-\ddot{O}-R$, $:NR_3$, $:NH_3$ ir t. t.). **Nukleofiliniai reagentai** atakuoja tas molekulės vietas, kuriose elektronų tankis yra sumažėjęs (žymima δ^+).

Elektrofilai – tai reagentai, kurie turi tuščiąją orbitale. Jiems priklauso katijonai (H^+ , NO_2^+ , Cl^+ , R^+ , RCO^+) bei neutralios polinės molekulės (BF_3 , $AlCl_3$, SO_3). **Elektrofiliniai reagentai** atakuoja tas molekulės vietas, kuriose elektronų tankis padidėjęs (žymima δ^-).

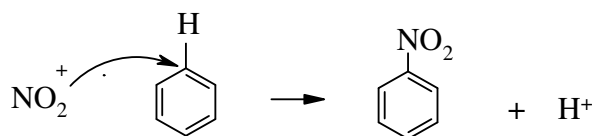
Heterolizinės reakcijos pagal reagento tipą skirstomos į **nukleofilines** ir **elektrofilines**. Homolizinių reakcijų reagentais galima laikyti **laisvuosius radikalus**. Sinchroninėms reakcijoms reagento ir substrato sąvokos netenka prasmės.

Taigi, pagal atakuojančio reagento tipą organinės reakcijos gali būti **nukleofilinės** (žymima N), **elektrofilinės** (E), **radikalinės** (R). Pagal paprasčiausius reakcijų mechanizmus organinės reakcijos skirstomos į **pakeitimo (substitucijos)** – simbolis S , **jungimosi (adicijos)** – simbolis A , **eliminavimo** – simbolis E ir **persigrupavimo**. Priimta jungti abi šias klasifikacijas. Pvz., pakeitimo reakcijos gali būti trijų tipų: nukleofilinės pakeitimo (S_N), elektrofilinės pakeitimo (S_E) ir radikalinės pakeitimo (S_R):

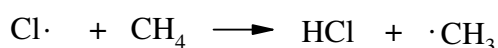
S_N : būdingos alkoholiams,
halogendariniams,
rūgštims ir jų dariniams



S_E : būdingos aromatiniams
ir heteroaromatiniams
junginiams



S_R : būdingos sotiesiems
angliavandeniliams



6. Organinių junginių rūgštingumas ir bazingumas

Organinių junginių reakingumas glaudžiai susijęs su rūgštinėmis ir bazinėmis organinių junginių savybėmis. Žinomos dvi pagrindinės organinių junginių rūgštingumo ir bazingumo teorijos – Brionstedo ir Laurio (Brønsted-Lowry) bei Luiso (Lewis).

6.1. Rūgštingumas ir bazingumas pagal Brionstedą ir Laurį

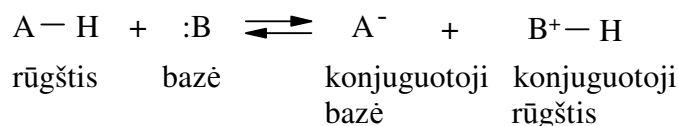
Pagal Brionstedo ir Laurio teoriją junginių rūgštingumas ir bazingumas siejamas su protono (H^+) pernešimu.

Brionstedo rūgštys (protoninės rūgštys) – tai neutralios molekulės arba jonai, galintys atiduoti protoną (protonų donoriai).

Brionstedo bazės – neutralios molekulės arba jonai, galintys prisijungti protoną (protonų akceptoriai).

Rūgštingumas ir bazingumas yra ne absoliučios, bet santykinės medžiagų savybės: rūgštinės savybės pasireiškia tik esant bazėms, o bazinės savybės – rūgštims.

Rūgštis ir bazės reakciją galima užrašyti taip:

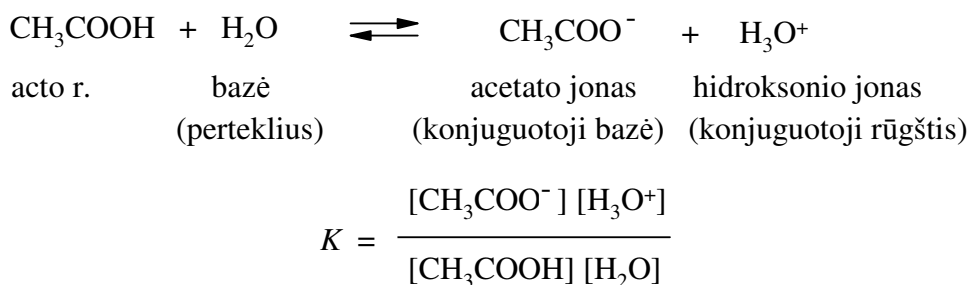


Reakcijos grįžtamumas rodo, kad kiekviena rūgštis (A–H ir B⁺–H), atiduodama protoną, virsta baze (A[–] ir :B) ir atvirkščiai, kiekviena bazė (:B ir A[–]), prisijungdama protoną, virsta rūgštimi (B⁺–H ir A–H).

Rūgštis A–H ir jos konjuguotoji bazė A[–], o taip pat bazė :B ir jos konjuguotoji rūgštis B⁺–H, susiję tarp savęs protono prisijungimu ir atskilimu, sudaro rūgščių-bazių poras. Rūgštis ir bazė šioje poroje susiję tarpusavyje: kuo stipresnė (silpnesnė) rūgštis, tuo silpnesnė (stipresnė) konjuguotoji bazė. Pvz., vandenilio chloridas HCl stipresnė rūgštis, negu vandenilio cianidas HCN, todėl cianido jonas CN[–] bus stipresnė bazė, negu chlorido Cl[–] jonas.

6.1.1. Brionstedo rūgštys

Rūgštingumas paprastai nustatomas vandens kaip bazės atžvilgiu. Kiekybiškai jis įvertinamas **pusiausvyros konstanta K**:



H₂O koncentracija praktiškai nesikeičia, o sandauga K · [H₂O] vadinama **rūgštingumo konstanta** ir žymima **K_a**:

$$K_a = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Kuo didesnė K_a reikšmė, tuo rūgštis stipresnė.

Acto rūgščiai K_a = 1,75 · 10^{–5}.

Paprastai naudojamas neigiamas logaritmas -lg K_a = pK_a (acto rūgščiai pK_a = 4,75).

Šiuo atveju bus atvirkščiai – **kuo mažesnė pK_a reikšmė, tuo rūgštis stipresnė.**

Pagal tai, su kokio elemento atomu susijungęs protonas, skiriami **4 pagrindiniai Brionstedo rūgščių tipai**:

O–H rūgštys: karboksirūgštys, fenoliai, alkoholiai;

S–H rūgštys: tioliai;

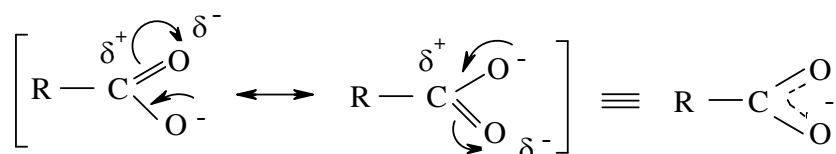
N–H rūgštys: amidai, aminorai, imidai;

C–H rūgštys: angliavandeniliai ir jų dariniai.

Rūgšties stiprumą lemia konjuguotosios bazės (anijono) stabilumas. **Kuo stabilesnis anijonas, tuo stipresnė konjuguotoji rūgštis.**

Anijono stabilumą lemia neigiamo krūvio delokalizacijos laipsnis.

Vienas iš stabiliausių organinių anijonų yra karboksilatanijonas RCOO^- , kurį stabilizuoja mezomerijos efektas:



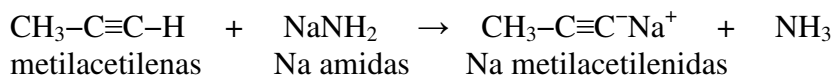
karboksilatanijone dėl p, π -konjugacijos neigiamas krūvis pasiskirstęs tolygiai tarp abiejų O atomų, abu C - O ryšiai vienodo ilgio

Neigiamo anijono krūvio delokalizacijos laipsnis priklauso nuo kelių faktorių:

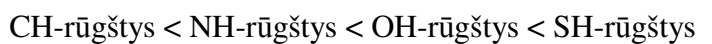
- 1) rūgštinio centro atomo prigimties (elektrinio neigiamumo ir poliarizuojamumo),
- 2) prie rūgštinio centro esančio radikalo prigimties (alifatinio ar aromatinio, jame esančių funkcinių grupių elektroninių efektų),
- 3) tirpiklio įtakos.

Didėjant atomo, esančio rūgštiniame centre, **elektriniam neigiamumui**, didėja jo sugebėjimas išlaikyti neigiamą krūvį, dėl to OH-rūgštys stipresnės už NH-rūgštis, o šios – už CH-rūgštis (O atomo elektrinis neigiamumas didžiausias): OH-r. > NH-r. > CH-r.

Nesočiuosiuose junginiuose CH-rūgštingumas dėl hibridizacijos padidėja, lyginant su alkanų CH-rūgštingumu (elektrinis neigiamumas pagal Polingą: C_{sp^3} 2,5, C_{sp^2} 2,8, C_{sp} 3,2), todėl, pvz., acetilenas ir jo monopakeisti dariniai jau pasižymi rūgštinėmis savybėmis:

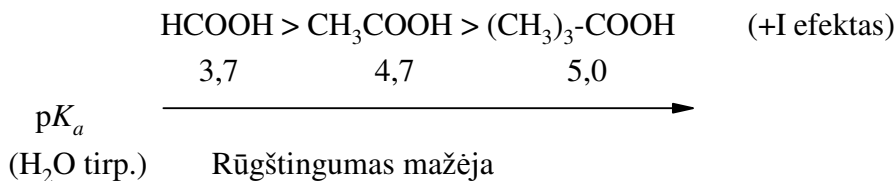


Didėjant atomo matmenims, elektrinis neigiamumas mažėja, bet didėja poliarizuojamumas, kuris stabilizuoja anijoną ir didina rūgštingumą. Dėl šios priežasties (esant didesniems S atomo matmenims, neigiamas krūvis pasiskirsto didesniame tūryje – didesnis delokalizacijos laipsnis) tioliai (RSH) yra stipresnės rūgštys, negu alkoholiai ROH (RS^- anijonas stabilesnis, negu RO^-). Taigi, minėtos rūgštys pagal rūgštingumą išsirikiuoja taip:

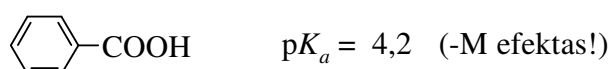


didėja anijonų stabilumas ir rūgščių stiprumas

Esant vienodam atomui rūgštiniame centre, didelę įtaką rūgštingumui turi su juo **susijungusio radikalo struktūra**: didėjant angliavandenilio radikalo ilgiui ir jo šakotumui, rūgštingumas mažėja:

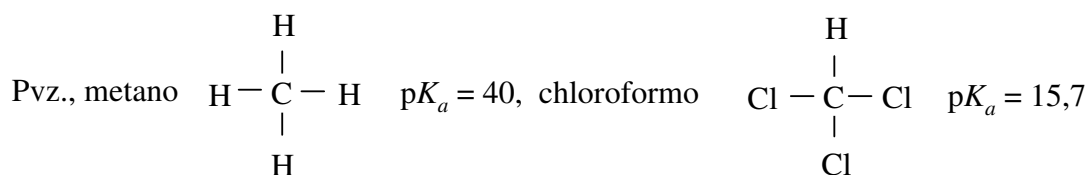


Nepakeistos aromatinės karboksirūgštys šiek tiek stipresnės, negu jų alifatiniai analogai (neigiamas krūvis gali delokalizuotis aromatiniame žiede):



Pakaitai, esantys alifatiniuose ir aromatiniuose radikaluose, daro įtaką junginių rūgštingumui.

Elektronų akceptoriniai pakaitai skatina neigiamo krūvio delokalizaciją, stabilizuoja anijonus ir tuo pačiu **didina rūgštingumą, elektronų donoriniai pakaitai mažina rūgštingumą**.



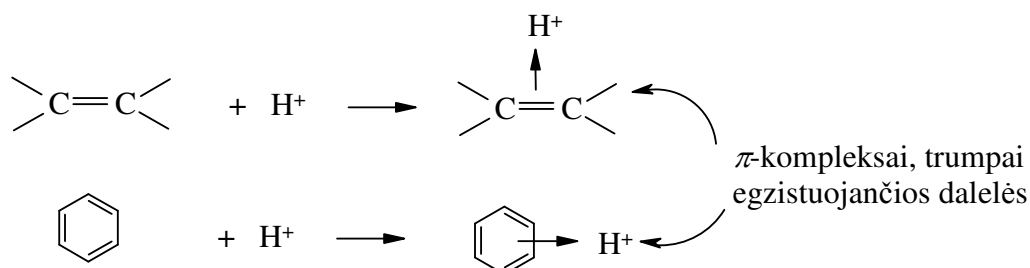
Cl – elektronų akceptorinis pakaitas (-I efektas)

Junginių rūgštingumui turi įtakos ir **solvatacija**, t. y., tirpiklio sugebėjimas solvatuoti jonus, kas taip pat stabilizuoja anijonus. Todėl santykinis junginių rūgštingumas įvairiuose tirpikliuose gali skirtis.

6.1.2. Brionstedo bazės

Kad sudarytų kovalentinį ryšį su protonu, Brionstedo bazės turi turėti arba π -ryšio elektronų, arba laisvąją elektronų porą (dažniausiai tai būna heteroatomų O, N, S bei halogenų laisvoji elektronų pora).

Alkanuose, alkadienuose, arenuose baziniu centru yra π -ryšio elektronai. Tai labai silpnos bazės, kadangi prisijungiančios protoną elektronų poros nėra laisvos:



Laisvąją elektronų porą turinčios bazės skirstomos į:

a) amonio

(bazinis centras - $-\ddot{\text{N}}<$, $=\ddot{\text{N}}-$, $\equiv\ddot{\text{N}}$) - pirminiai RNH_2 , antriniai R_2NH ir tretiniai R_3N alifatiniai ir aromatiniai aminai, nitrilai $\text{RC}\equiv\text{N}$, heterocikliniai azotą turintys junginiai;

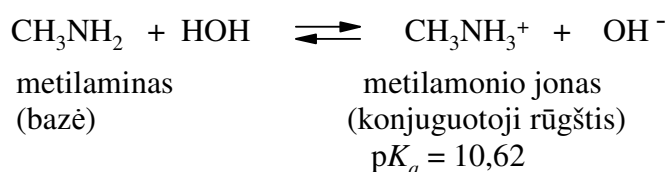
b) oksonio

(bazinis centras - $-\ddot{\text{O}}-$, $=\ddot{\text{O}}$) - alkoholiai ROH , eteriai ROR , aldehydai $\text{RC}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$, ketonai $\text{R}\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{matrix}=\text{O}$, funkciniai rūgščių dariniai $\text{RC}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{X} \end{matrix}$, kur $\text{X}=\text{OR}$, NH_2 , Hal;

c) sulfonio

(bazinis centras - $-\ddot{\text{S}}-$) - tioliai RSH , sulfidai RSR .

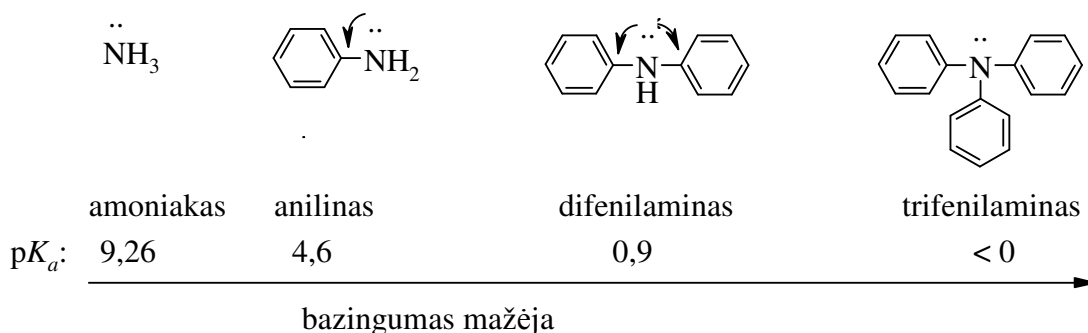
Bazingumo kiekybine charakteristika paprastai naudojama bazei B konjuguotosios rūgšties B^+H pK_a . Pvz., metilamino bazingumo matu bus metilamonio jono (konjuguotosios rūgšties) pK_a dydis:



Kuo didesnė pK_a reikšmė, tuo bazė stipresnė.

Bazių stiprumas priklauso nuo **bazinio centro atomo elektrinio neigiamumo**: kuo didesnis atomo elektrinis neigiamumas, tuo jis stipriau laiko laisvąją elektronų porą ir tuo bazė silpnesnė. Taigi, **oksonio bazės silpnesnės už amonio bazes. Sulfonio bazės silpnesnės negu oksonio**, nes dėl didesnio S atomo poliarizuojamumo (didesnių matmenų) laisvoji elektronų pora bus labiau delokalizuota (mažesnis tankis tūryje), todėl sunkiau prisijungs protoną. Taigi, gauname eilutę: $:\text{S}<:\text{O}<:\text{N}$.

Elektronų donoriniai pakaitai didina bazingumą, elektronų akceptoriniai – mažina.



Šiuo atveju aromatiniai radikalai, būdami elektronų akceptoriais, mažina bazingumą.

Visi dėsningumai, kurie stebimi neutralioms bazėms, tinka ir anijonams. Kaip taisyklė, anijonai būna stipresnės bazės, negu neutralios molekulės:

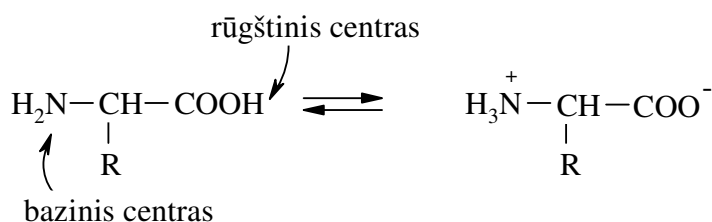
amido jonas NH_2^- > amoniakas NH_3 ,

alkoksido jonas RO^- > alkoholis ROH ,

alkilsulfido jonas RS^- > tiolis RSH ,

hidroksido jonas HO^- > vanduo H_2O .

Kai kurie organiniai junginiai pasižymi ir rūgštinėmis, ir bazinėmis savybėmis, t. y., yra **amfoteriniai**. Tokie junginiai gali egzistuoti vidinių druskų pavidalu, pvz., α -aminorūgštys:



6.2. Luiso rūgštys ir bazės

Bendresnė rūgščių ir bazių teorija yra **Luiso**.

Pagal Luiso teoriją junginių rūgštinės ir bazinės savybės apsprendžia jų sugebėjimas prisijungti arba atiduoti elektronų porą, susidarant ryšiams.

Luiso rūgštimi gali būti atomas, molekulė arba katijonas, turintis tuščiąją orbitalę ir galintis priimti laisvąją elektronų porą, susidarant kovalentiniam ryšiui. **Luiso rūgštys yra elektrofilai**.

Luiso rūgštys – tai BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2 , metalų katijonai, protonas.

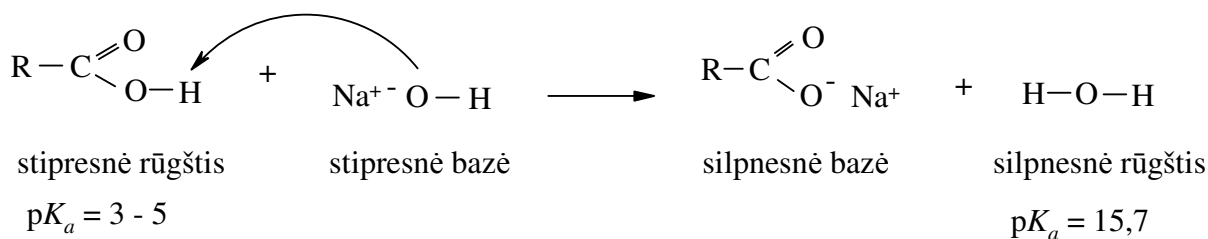
Luiso rūgštis – tai elektronų poros akceptorius, Luiso bazė – elektronų poros donoras.

Luiso bazė (atomas, molekulė ar anijonas) turi turėti mažiausiai vieną valentinių elektronų porą, kurią galėtų atiduoti kovalentinio ryšio sudarymui. Visos **Luiso bazės yra nukleofilai**. Joms priklauso aminai RNH_2 , alkoholiai ROH , eteriai ROR , tioliai RSH , sulfidai RSR , junginiai, turintys π ryšius bei konjuguotųjų π ryšių sistemas. Taigi, **Luiso bazės yra tapačios Brionstedo bazėms** – abejos jos yra elektronų porų donorai.

Rūgštingumas pagal Luisą turi kitą prasmę. Brionstedo teorija taikoma tik protoninėms rūgštims, o **Luiso rūgštys – tai bet kokie junginiai, turintys laisvąją orbitalę**.

Rūgščių ir bazių reakcijos vyksta, susidarant silpnesnei rūgščiai ir silpnesnei bazei. Rūgščių ir bazių reakcijos yra kontroliuojamos termodinamiškai, o tokios reakcijos vyksta, susidarant stabilesniam (mažesnės potencinės energijos) produktui. Silpnesnė rūgštis ir silpnesnė bazė yra stabilesni (mažesnė potencinė energija), negu stipresnė rūgštis ir stipresnė bazė.

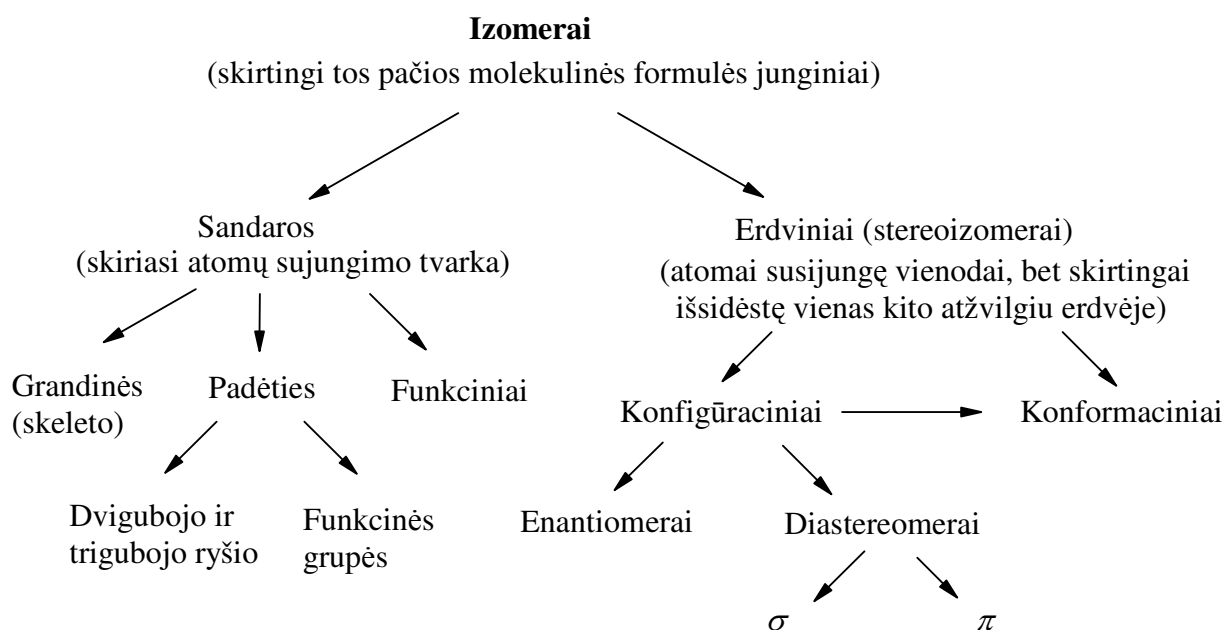
Remiantis šiuo principu, galima numatyti, kad karboksirūgštis (RCOOH) ir vandeninis NaOH tirpalas reaguos taip, kad susidarytų silpnesnė rūgštis (H_2O) ir silpnesnė bazė (RCOO^-):



7. Organinių molekulių erdvinė struktūra ir izomerijos rūšys

Organinių junginių erdvinę struktūrą tiria statinė ir dinaminė stereochemija. Nuo junginio erdvinės struktūros priklauso ne tik medžiagų fizikinės ir cheminės savybės, bet ir jų biologinis aktyvumas.

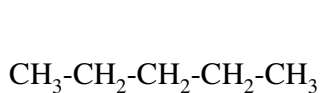
Izomerais vadinami tos pačios molekulinės formulės skirtingi junginiai. Jie skirstomi:



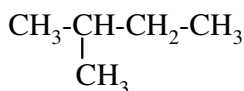
7.1. Sandaros izomeriai

Sandaros izomeriai skirstomi į šias grupes:

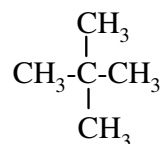
Grandinės (skeleto):



pentanas



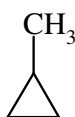
2-metilbutanas (izopentanas)



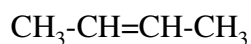
2,2-dimetilpropanas (neopentanas)



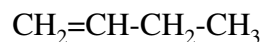
ciklobutanas



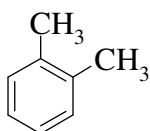
metilciklopropanas

Padėties:**a) dvigubojo ir trigubojo ryšio**

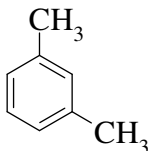
2-butenas



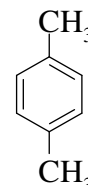
1-butenas

b) funkcinės grupės

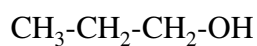
1,2-dimetilbenzenas



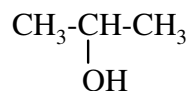
1,3-dimetilbenzenas



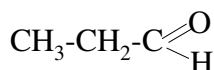
1,4-dimetilbenzenas



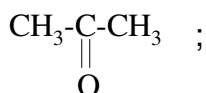
1-propanolis



2-propanolis

Funkciniai:

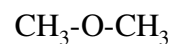
propanalis



propanonas



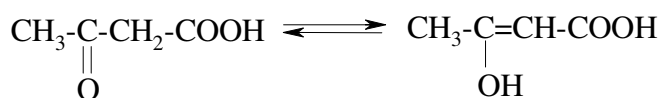
etanolis



metoksimetanas

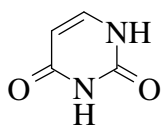
Ypatingi funkciniai izomerai yra **tautomerai** – tai dinaminėje pusiausvyroje esantys izomerai, galintys persigrupuoti vieni į kitus. Dažniausiai sutinkama **prototropinė tautomerija**, kai persigrupuojama, pernešant protoną H^+ .

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

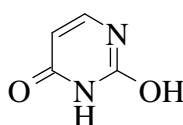
a) ketoenolinė tautomerija

ketoninė forma

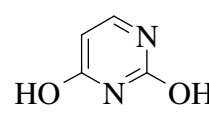
enolinė forma

b) laktamlaktiminė tautomerija

laktamas

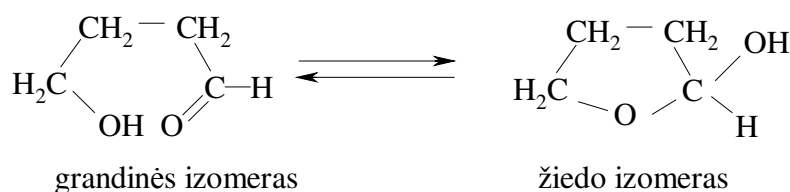


hemilaktamas



laktimas

c) žiedo-grandinės tautomerija



7.2. Erdviniai izomerai

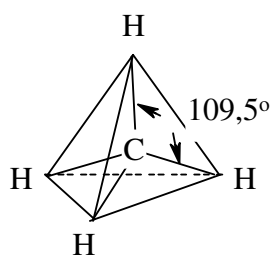
Erdviniai izomerai gali skirtis konfigūracija ir konformacija.

Konfigūracija – tai atomų išsidėstymo erdvėje tvarka, neatsižvelgiant į skirtumus, atsirandančius dėl sukimosi apie viengubą C–C ryšį.

Konformacija – tai įvairios molekulės geometrinės formos, atsirandančios dėl sukimosi apie viengubą σ -ryšį.

7.2.1. Konfigūraciniai izomerai

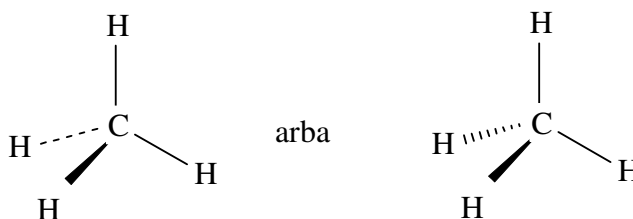
Keturvalentis anglies atomas gali prijungti keturis pakaitus. Visi jie erdvėje sudarys tetraedrą su C atomu tetraedro viduryje:



Jei visi pakaitai prie C atomo vienodi (pvz., H atomai, kaip yra metane), tai erdvinis modelis bus taisyklingas tetraedras, kur valentiniai kampai bus $109,5^\circ$.

Plokštumoje tetraedrinę konfigūraciją galima atvaizduoti **stereocheminių formulių** pagalba.

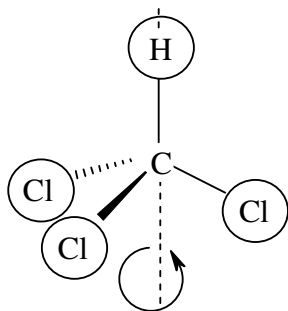
Šiose formulėse C atomas ir du jo ryšiai išdėstomi popieriaus plokštumoje ir grafiškai vaizduojami brūkšniais, kiti du ryšiai žymimi taip: nukreiptas į stebėtoją žymimas juoda paryškinta platiąjančia linija (pleištu), o esantis už plokštumos (nuo stebėtojo) – brūkšnine linija arba užbrūkšniuotu pleištu:



Molekulių simetrija ir chiralitetas

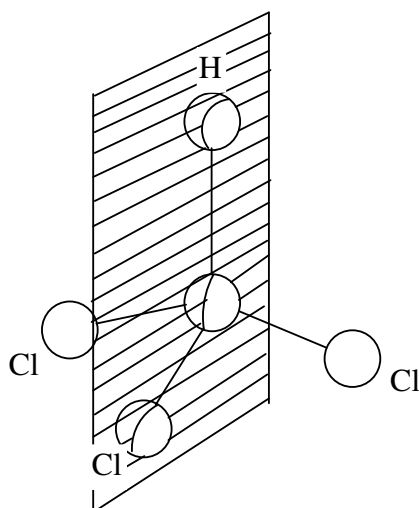
Stereocheminiu požiūriu molekulė – tai geometrinis kūnas trimatėje erdvėje. Pritaikant organinio junginio molekulei geometrinių kūnų simetrijos sąvokas, svarbiausiais simetrijos elementais būtų simetrijos **ašis**, **plokštuma** ir **centras**.

Jeigu sukant molekulę apie praeinančią per ją ašį $360^\circ/n$ kampu ji sutampa su pradine struktūra n kartų, tokia ašis vadinama n-tosios eilės **simetrijos ašimi**.



Pvz., trichlormetano molekulė turi trečios eilės simetrijos ašį, sutampančią su C–H ryšiu. Tai reiškia, kad pasukus šią molekulę apie ašį 120° kampu, ji sutampa su pirmine struktūra. Kuo aukštesnė simetrijos ašies eilė, tuo molekulė simetriškesnė.

Simetrijos plokštuma vadinama įsivaizduojama plokštuma, einanti per molekulę arba C atomą su jo pakaitais ir dalijanti molekulę į 2 lygias dalis. Molekulę, turinčią simetrijos plokštumą, galima sutapatinti su jos veidrodiniu atspindžiu. Pvz., trichlormetano molekulėje simetrijos plokštuma eina per H–C–Cl fragmentą:



Tačiau yra molekulių, kurios neturi simetrijos plokštumos, todėl negali būti sutapatintos su savo veidrodiniu atspindžiu. Tokios molekulės vadinamos **chiralinėmis**, o savybė – **chiralishkumu**.

Chiralishkumo sąvoka reiškia, kad dviejų daiktų santykis yra kaip kairės ir dešinės rankos (graikiškai „*cheir*“ – ranka), t.y., jie yra veidrodiniais atspindžiais, kurių negalima sutapatinti erdvėje. Norint nustatyti, ar molekulė yra chiralinė, reikia sukonstruoti jos pačios bei veidrodinio atspindžio modelius ir išsiaiškinti, ar galima juos sutapatinti erdvėje. Tikrovėje tai ne visada galima padaryti, todėl yra ir kitų molekulių chiralishkumo nustatymo būdų.

Jei molekulėje yra chiralinis centras, t. y., C, N, Si, Ge ir kt. atomas, turintis keturis skirtingus pakaitus, tokia molekulė yra chiralinė. Toks atomas dar vadinamas **stereogeniniu centru** (sutrumpintai stereocentru) ir pvz., anglies atveju žymimas *C.

Tačiau stereogeninio centro buvimas – ne vienintelė ir pakankama molekulių chiralishkumo sąlyga. Yra junginių, kurie turėdami du stereogeninius centrus, turi simetrijos plokštumą ir todėl yra achiraliniai.

Enantiomerija

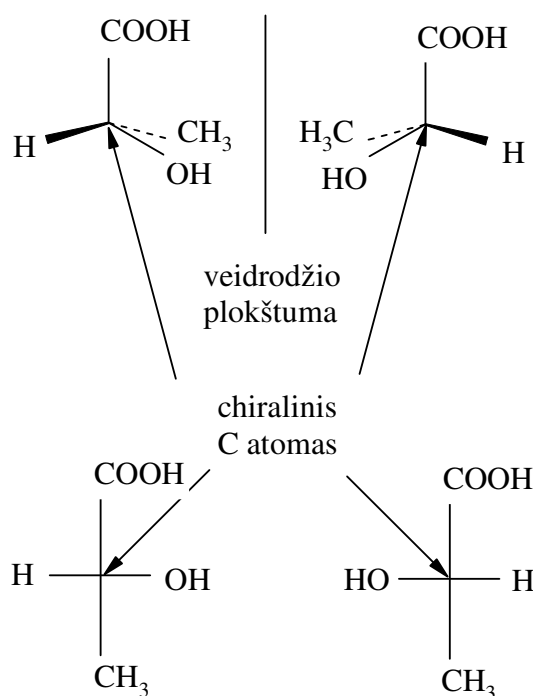
Dėl molekulių chiralškumo jos gali egzistuoti erdviųjų izomerų poros pavidalu.

Enantiomerai – tai nesutapatinami erdviniai izomerai, kurie yra vienas kito veidrodinis atspindys. Enantiomerų fizikinės ir cheminės savybės yra vienodos: vienodos lydymosi ir virimo temperatūros, tirpumas, reaktingumas. Juos atskirti galima tik naudojant kokį nors chiralinį faktorių, pvz., poliarizuotą šviesą. **Enantiomerai gali sukti poliarizuotos šviesos plokštumą**, t.y., **jie yra optiškai aktyvūs**. Vienas enantiomeras poliarizuotos šviesos plokštumą suka į dešinę (žymima + – dešiniojo sukimo), kitas – į kairę (- – kairiojo sukimo) tokio paties dydžio sukimo kampą α . Lygių kiekių enantiomerų mišinys vadinamas **racematu**, kuris nėra optiškai aktyvus.

Chiralinių junginių sukimo kampo dydžio ir ženklo negalima nuspėti. Jie nustatomi eksperimentiškai poliarimetrais (pastovus bangos ilgis) ir spektropoliarimetrais (kintantis bangos ilgis).

Projekcinės Fišerio formulės

Enantiomerų pavaizdavimui plokštumoje naudojamos **projekcinės Fišerio (Fischer) formulės**. Tetraedras projektuojamas popieriaus plokštumoje. Priklausomai nuo to, kaip jis pasuktas trimatėje erdvėje ir koku jį mato stebėtojas, tam pačiam junginiui galima gauti kelias projekcijas. Todėl vadovaujamesi tam tikromis taisyklėmis, pvz., pažiūrėkime, kaip jos taikomos 2-hidroksipropano (pieno) rūgšties $\text{CH}_3^*\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ enantiomerams užrašyti:



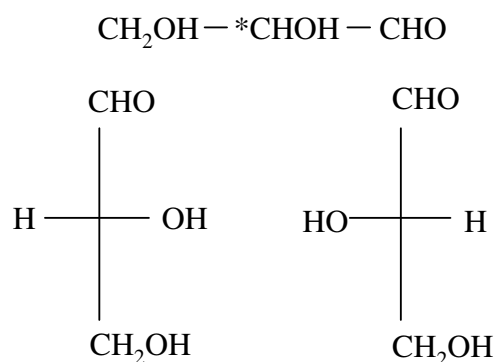
1. C atomų grandinė išdėstoma vertikaliai taip, kad viršuje būtų vyriausioji funkcinė grupė (šiuo atveju COOH), o apačioje – grandinės pabaiga.

2. Chiralinis C atomas, esantis tetraedro centre, vaizduojamas tašku vertikaliosios ir horizontaliosios linijos susikirtime ir simboliu nežymimas.
3. Likę pakaitai rašomi horizontaliojoje linijoje. Horizontaliojoje linijoje esantys pakaitai nukreipti į stebėtoją, vertikaliojoje – nuo stebėtojo, t.y., už popieriaus plokštumos.

Naudojantis Fišerio formulėmis reikia žinoti, kad, sukeitus pakaitus vietomis nelyginį skaičių kartų arba pasukus visą formulę popieriaus plokštumoje 90° kampu, **pasikeičia stereocheminė prasmė**, t. y., gauname kito enantiomero formulę. Sukeitus pakaitus lyginį skaičių kartų arba pasukus 180° kampu, **konfigūracija nesikeičia**.

Santykinė ir absoliuti konfigūracija

Nustatyti absoliučią konfigūraciją, t.y., tikrąjį pakaitų išsidėstymą erdvėje apie chiralinį centrą pakankamai sudėtinga (naudojama rentgenostruktūrinė analizė bei BMR spektroskopija), todėl, nustačius kelių etaloninių junginių absoliučią konfigūraciją ir palyginus su tiriamųjų junginių konfigūracija, nustatoma **santykinė konfigūracija**. Standartu konfigūracijos nustatymui naudojamas glicerolio aldehidas:



D(+)-glicerolio aldehidas L(-)-glicerolio aldehidas

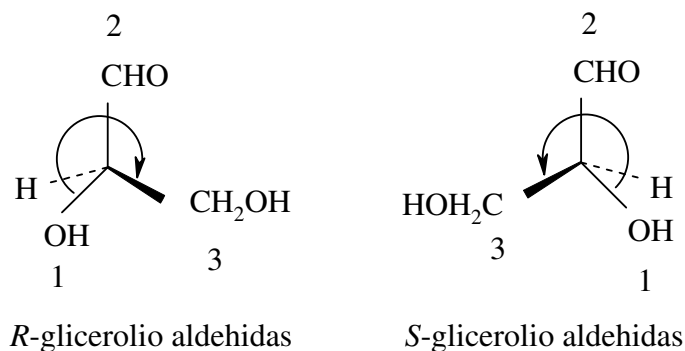
Jo kairiojo ir dešiniojo sukimo enantiomerams buvo priskirtos tam tikros konfigūracijos, žymimos D(+)- ir L(-)-glicerolio aldehidais. Vėliau D ir L raidės tapo stereocheminės nomenklatūros simboliais.

D stereocheminei eilei priskiriami D-glicerolio aldehidui giminingi junginiai su analogiška chiralinio centro konfigūracija. Šiuose junginiuose funkcinės grupės (OH, NH₂, halogenai) Fišerio projekcinėse formulėse išsidėsto dešinėje vertikaliosios linijos pusėje. **L eilei** priskiriami priešingos konfigūracijos junginiai.

R,S-nomenklatūra

Stereocheminiuose pavadinimuose D ir L simboliai vis dažniau keičiami R ir S simboliais pagal Kano, Ingoldo ir Prelogo (Cahn-Ingold-Prelog) nomenklatūrą, kurioje atsižvelgiama į pakaitų, esančių prie chiralinio centro, vyresniškumą. Pakaitų vyresniškumas nustatomas pagal elemento, susijungusio su chiraliniu centru, atominio numerio dydį: Br > Cl > O > N > C > H. Molekulės modelis išdėstomas taip, kad mažiausio vyresniškumo pakaitas (paprastai H atomas) būtų labiausiai nutolęs nuo stebėtojo.

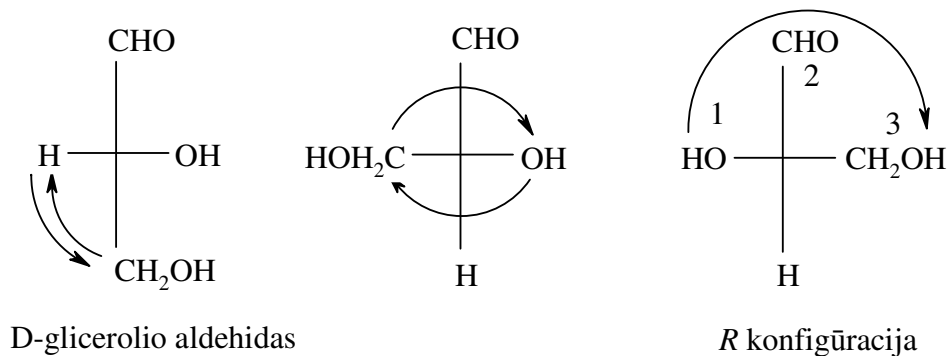
Į molekulę žiūrint iš priešingos pusės mažiausio vyresniškumo pakaitui, nustatoma likusių pakaitų vyresniškumo mažėjimo kryptis. Jei pakaitų vyresniškumas mažėja laikrodžio rodyklės kryptimi, tai junginio konfigūraciją žymime raide **R** („rectus“ – lotyniškai dešinytis), o jei grupių vyresniškumas mažėja prieš laikrodžio rodyklę, tai konfigūracija žymima raide **S** („sinister“ – lotyniškai kairysis):



Pakaitų vyresniškumo eilė:

$H < CH_3 < CH_2CH_3 < CH=CH_2 < C\equiv CH < C_6H_5 < C\equiv N < CH_2OH < CHO < COOH < NH_2 < OH < OCH_3 < F < Cl < Br < I$.

Konfigūracijos nusakymui patogiau yra naudotis Fišerio projekcinėmis formulėmis. Jos perstatomos taip, kad mažiausio vyresniškumo pakaitas (paprastai H atomas) būtų apačioje. Kad nepasikeistų junginio konfigūracija, pakaitus prie chiralinio C atomo reikia sukeisti lyginį skaičių kartų:



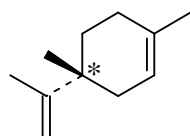
1 sukeitimas – H sukeičiamas su hidroksimetilgrupe.

2 – galima sukeisti vietomis bet kurias kitas dvi grupes (paprastai sukeičiamos grupės, esančios horizontaliojoje linijoje).

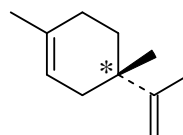
Po to nustatoma pakaitų vyresniškumo mažėjimo tvarka: $OH > CHO > CH_2OH$. Šiuo atveju tai vyksta pagal laikrodžio rodyklę, reiškia, tai *R*-konfigūracija.

Chiraliskumas gamtoje bei chiraliniai vaistai

Gamtinės molekulės – baltymai, angliavandeniai – yra chiraliniai junginiai, todėl kitų chiralinių junginių enantiomerai su jomis sąveikauja skirtingai, tuo iššaukdami skirtingus biologinius atsakus. Todėl chiralinių molekulių enantiomerai pasižymi skirtingomis biologinėmis savybėmis. Pvz., limoneno (+)-enantiomeras suteikia kvapą apelsinams, o (-)-enantiomeras – citrinoms:

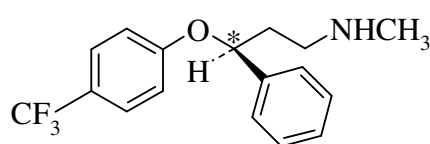


(+)-limonenas
(apelsinuose)

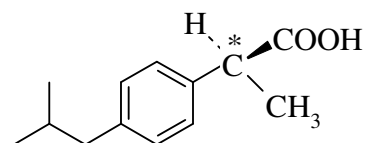


(-)-limonenas
(citrinose)

Taip pat gali skirtis ir enantiomerų vaistinės savybės. Pvz., raceminis fluoksetinas (enantiomerų mišinys, vaistas *Prozac*) yra efektyvus antidepresantas, tačiau neslopina migrenos. Grynas *S*-enantiomeras pasižymi priešmigreniniu poveikiu. Priešuždegiminis preparatas ibuprofenas taip pat yra *S*-enantiomeras, kurio *R*-enantiomeras neaktyvus.



(*S*)-fluoksetinas



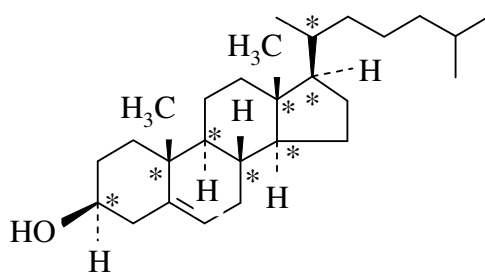
(*S*)-ibuprofenas

σ - ir π -diastereomerai

Stereoizomerai, nesantys enantiomerais, t. y., vienas kito veidrodiniais atspindžiais, vadinami **diastereomerais**. Jie skirstomi į σ - ir π -diastereomerus.

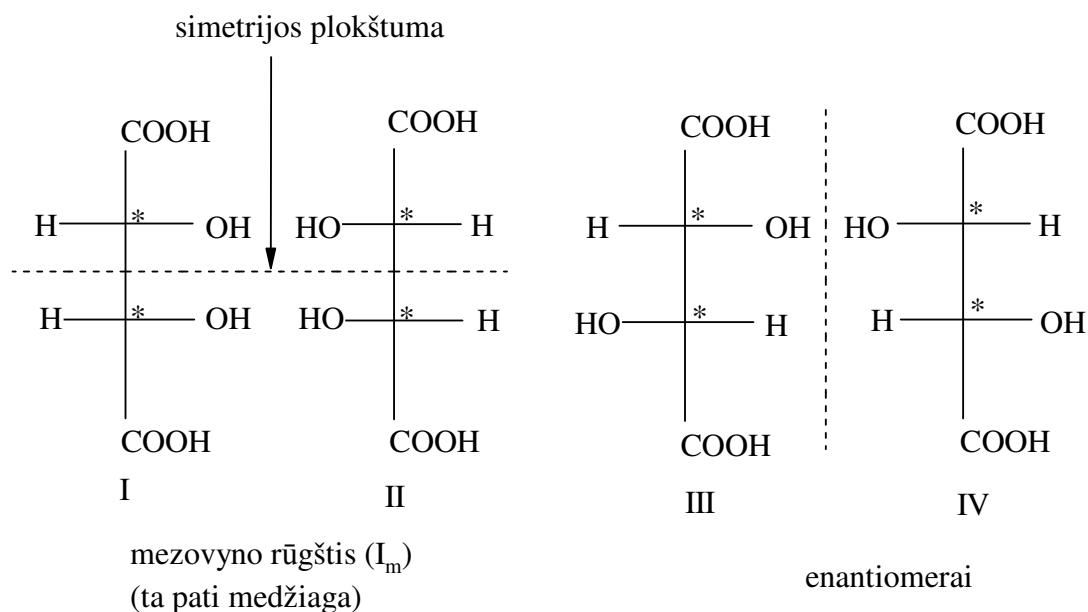
σ -Diastereomerai

Molekulė turinti n stereogeninių centrų (chiralinių centrų), gali turėti 2^n stereoizomerų (2^{n-1} enantiomerų porų). Pvz., cholesterolio molekulė turi 8 chiralinius centrus:



Taigi, galimi $2^8 = 256$ cholesterolio stereoizomerai (128 enantiomerų poros), tačiau dauguma jų negali egzistuoti, o gamtoje sutinkamas tik vienas.

Jeigu du chiraliniai C atomai molekulėje yra vienodos struktūros (kiekvienas iš jų sujungtas su vienodais pakaitais), tai tuo atveju stereoizomerų skaičius sumažėja, pvz., vyno rūgštis (2,3-dihidroksibutano dirūgštis) $\text{HOOC}-*\text{CHOH}-*\text{CHOH}-\text{COOH}$:



Vyno rūgštis atveju stereoizomerų bus ne keturi, o mažiau, nes dvi formulės yra vienodos. Pasukdami I formulę 180° kampų, gausime II, o pasukę II gausime I. Reiškia, I ir II formulės atitinka tą patį junginį. Tai mezovyno rūgštis. Šios rūgštis molekulė turi simetrijos plokštumą, todėl ji nėra optiškai aktyvi.

Kiti du vyno rūgštis stereoizomerai (III ir IV) yra enantiomerai.

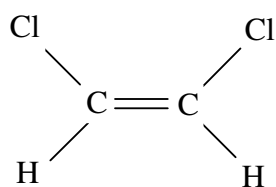
Stereoizomerai I_m nėra stereoizomerų III ir IV veidrodinis atspindys. Todėl stereoizomerai I_m ir III bei I_m ir IV vienas kito atžvilgiu yra **diastereomerai**. Jie vadinami **σ -diastereomerais**, nes pakaitai su chiraliniu centru sujungti σ ryšiais. **σ -Diastereomerų vieno chiralinių centrų konfigūracija yra vienoda, kitų – priešinga.**

π -Diastereomerai

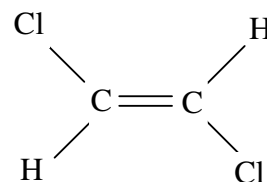
π -Diastereomerai – stereoizomerai, turintys π -ryšį. Ši diastereomerijos rūšis būdinga alkenams. π -Diastereomerai – tai *cis-trans*-izomerai. Ši izomerijos rūšis atsiranda **dėl negalimo sukimosi apie dvigubąjį ryšį.**

Cis-izomerai – tai tokie izomerai, kuriuose vienodi pakaitai, esantys prie skirtingų anglies atomų, yra vienoje dvigubąjo π -ryšio plokštumos pusėje.

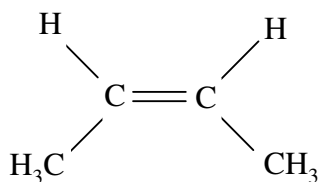
Trans-izomerai – tai tokie izomerai, kuriuose vienodi pakaitai, esantys prie skirtingų anglies atomų, yra priešingose dvigubąjo π -ryšio plokštumos pusėse.



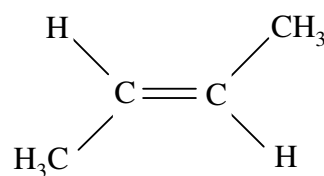
cis-1,2-dichloretenas



trans-1,2-dichloretenas

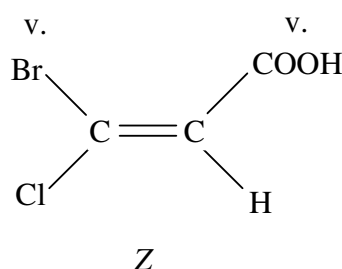
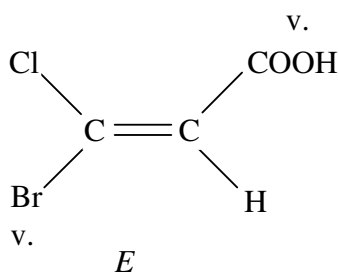


cis-2-butenas

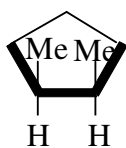


trans-2-butenas

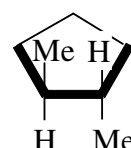
Tačiau ne visada π -diastereomerus galima vadinti *cis-trans*-izomerais. Kai pakaitai prie dvigubąjo ryšio yra skirtingi, geriau naudoti *Z/E* sistemą, kur žiūrima, kurioje π -ryšio plokštumos pusėje yra vyresnieji pakaitai: jei toje pačioje – bus *Z* izomeras („zusammen“ vokiškai – kartu), jei priešingose – *E* izomeras („entgegen“ vokiškai – priešais):



Cis,trans-izomerija būdinga cikloalkanams. Pvz., 1,2-dimetilciklopentanas gali būti dviejų diastereomerų – *cis* ir *trans* – pavidalu:



cis-1,2-dimetilciklopentanas



trans-1,2-dimetilciklopentanas

7.2.2. Konformaciniai izomerai

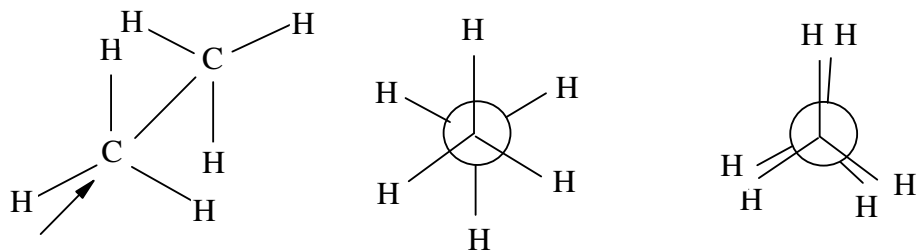
Molekulių konformacijos

Molekulės konformacijos – tai įvairios jos geometrinės formos, atsirandančios dėl sukimosi apie viengubąjį σ -ryšį. Taigi, konformaciniais izomerais vadinami tokie stereoizomerai, skirtumai tarp kurių atsiranda dėl atskirų molekulės dalių sukimosi apie viengubąjį ryšį. Perėjimai iš vienos konformacijos į kitą vyksta, nesuyrant ryšiams. Nors konformacijų gali atsirasti daugybė, išskiriamos 6, t. y., vienai grupei kitos atžvilgiu pasisukus 60° kampu.

Konformacijoms pavaizduoti naudojamos **projekcinės Njumeno** (Newmann) **formulės**, gaunamos projektuojant molekulę plokštumoje išilgai C–C ryšio.

Alkanų konformacijos

Etano konformerų Njumeno projekcinės formulės atrodytų taip:



sustabdytoji konformacija užstotoji konformacija

Arčiausiai stebėtojo esantis C atomas žymimas tašku apskritimo centre; apskritimas žymi tolimesnį C atomą. Kiekvieno atomo trys ryšiai žymimi linijomis, einančiomis iš apskritimo centro artimesniajam C atomui arba iš už apskritimo tolimesniajam atomui.

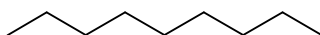
Konformacijos skiriasi savo energetiniu lygmeniu. Santykinai didžiausią vidinę energiją turi konformacijos, kuriose pakaitai yra arčiausiai vienas kito. Tokios konformacijos vadinamos **užstotosiomis**. Konformacijos, kuriose pakaitai yra labiausiai vienas nuo kito nutolę erdvėje, vadinami **sustabdytosiomis**. Jų vidinė energija santykinai mažiausia. Konformacijų energijų skirtumas sudaro energetinį sukimosi barjerą (etanui jis yra 12 kJ/mol), kuris atsiranda dėl atostūmio jėgų, pasireiškiančių tarp C–H σ -ryšių elektronų, kai šie ryšiai suartėja užstotosiose konformacijose. **Įtemptis, atsirandanti dėl vienas prieš kitą esančių ryšių sąveikos, vadinama torsine arba Picerio įtemptimi.**

Apsisukant 360° kampu, kiekvienas C–H ryšys etane 3 k. susiduria su priešais esančiu C–H ryšiu, taigi, energetinis barjeras įveikiamas 3 k. Lygiai tiek pat kartų etano molekulė patenka į mažiausiai energijos reikalaujančią padėtį.

Kadangi etane energetinis sukimosi barjeras nedidelis, tai įprastinėmis sąlygomis viena konformacija lengvai pereina į kitą, taigi, etaną sudaro įvairių konformacijų pusiausvyrinis mišinys.

Pakeitus vandenilio atomus alkilradikalais bei kitais atomais ar jų grupėmis, atsiranda taip vadinamos **van der Valso atostūmio jėgos**, kas padidina sistemos vidinę energiją ir padaro ją mažiau patvarią. Todėl butano sukimosi apie C₂–C₃ ryšį energetinis barjeras yra 25,5 kJ/mol.

Ilgose angliavandenilių grandinėse gali vykti sukimasis apie kelis C–C ryšius, todėl anglies atomų grandinė gali įgauti įvairias formas, iš kurių energetiškai naudingiausia yra zigzago:



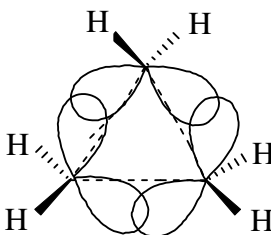
Pvz., palmitino C₁₅H₃₁COOH ir stearino C₁₇H₃₅COOH rūgštys zigzago konformacijoje įeina į ląstelių membranų lipidų sudėtį.

Ciklinių angliavandenilių konformacijos

Ciklopropanas

Savo geometrine forma ciklopropano molekulė yra lygiakraštis trikampis su 60° vidiniais valentiniais kampais. Visi H atomai yra **užstotosiose padėtyse**, bet, nepaisant didelės įtępties, ši sistema yra tokia „kieta“, kad **sukimasis apie σ -ryšius negalimas, ir ciklopropanas neturi konformerų**. Ciklopropanas – vienintelis plokščias ciklas ir dėl didelės įtępties – nestabilus, todėl dauguma ciklopropano cheminių reakcijų vyksta, atsiveriant žiedui. Tai yra susiję ir su jo elektroninės sandaros ypatybėmis.

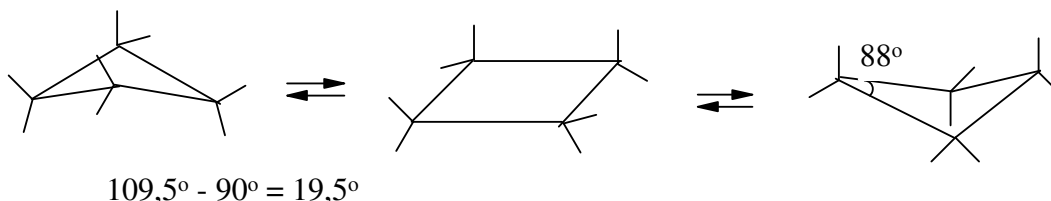
Dėl atostūmio C atomų orbitalės maksimaliai susineria ne ciklo plokštumoje, o už jos, t. y., ne tiesėje, jungiančioje atomų branduolius. **Įtęptis, kuri atsiranda cikluose dėl valentinių kampų tarp anglies atomų nukrypimo nuo normalių reikšmių, vadinama kampine arba Bajerio įtęptimi**. Kadangi sp^3 hibridizacijos valentiniai kampai yra $109,5^\circ$, tai ciklopropanui šis nuokrypis bus $109,5^\circ - 60^\circ = 49,5^\circ$.



Šiuo atveju C–C ryšiai yra tarpiniai tarp σ - ir π -ryšių (tarp ašinio ir šoninio susinėrimo) ir vadinami „bananiniais“ arba τ -ryšiais.

Ciklobutanas

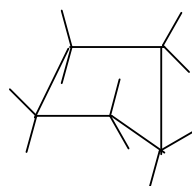
Ciklobutano žiedas nėra visiškai plokščias – dėl metilengrupių pasisukimo apie C–C ryšį du C atomai išsidėsto aukščiau ar žemiau plokštumos, kurioje yra kiti du C atomai:



Šių tarpusavio perėjimų energetinis barjeras yra labai žemas, todėl ciklobutano žiedas laikomas beveik plokščiu.

Ciklopentanas

Ciklopentano žiedo įtampa sumažėja dėl jo galimo perėjimo į neplokščią **voko** konformaciją:



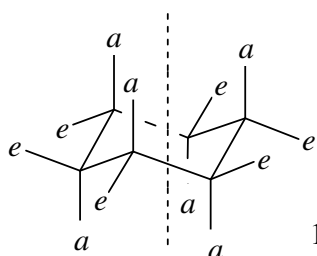
$$109,5^\circ - 108^\circ = 1,5^\circ$$

Šioje konformacijoje vienas iš C atomų atsiduria už žiedo plokštumos, kurioje yra kiti keturi C atomai. Kadangi taip gali atsitikti su kiekvienu iš penkių C atomų, šis ciklas visą laiką juda – pulsuoja. Ciklopentano žiedas yra patvarus.

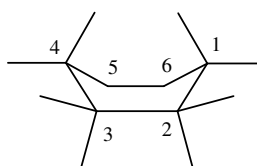
Cikloheksanas

Šešianaris ciklas negali būti plokščias, nes plokščiam cikle vidiniai valentiniai kampai būtų lygūs 120° , o visi H atomai būtų užstotosiose konformacijose – toks ciklas būtų labai įtemptas.

Dėl C atomų posūkio apie σ -ryšius cikloheksanas yra mažiau įtemptose neplokščiose konformacijose, iš kurių patvariausios yra kėdės ir valtys:



$$120^\circ - 109,5^\circ = 10,5^\circ$$



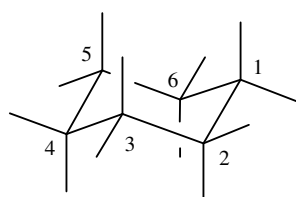
Kėdės konformacijoje nėra užstotųjų H ir C konformacijų, todėl jos energija mažiausia

Valties konformacijoje H atomai, esantys prie 2 ir 3 bei 5 ir 6 C atomų, yra užstotosiose konformacijose, dėl ko valtys energija 35 kJ/mol didesnė, negu kėdės. Kambario temperatūroje 99,99 % cikloheksano molekulių yra kėdės konformacijos.

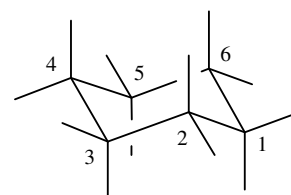
Šiose konformacijose nėra kampinės įtępties, nes kampai jose yra $109,5^\circ$.

Šeši C–H ryšiai, lygiagretūs kėdės formos cikloheksano molekulės simetrijos ašiai ir nukreipti paeiliui į viršų ir žemyn, vadinami **ašininiais** (simbolis *a*). Kiti šeši C–H ryšiai išsidėstę $109,5^\circ$ kampu šios ašies atžvilgiu ir taip pat nukreipti paeiliui į viršų ir žemyn. Jie vadinami **ekvatoriniais** ir žymimi simboliu *e*. Taigi, kiekvieno C atomo vienas ryšys su vandeniliu yra ašinis, kitas – ekvatorinis.

Cikloheksano molekulei galimos dvi energetiškai vienodos kėdės konformacijos:



kėdė

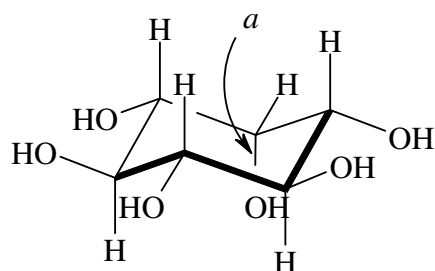


kėdė

Pereinant joms vienai į kitą, ašiniai ryšiai virsta ekvatoriniais, o ekvatoriniai – ašiniai. Toks procesas vadinamas **ciklo inversija**.

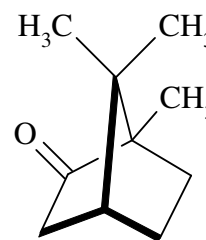
Cikloheksano darinių su vienu pakaitu yra dvi konformacinės formos: vienoje jų pakaitas yra ašinėje, kitoje – ekvatorinėje padėtyje. Ekvatorinė padėtis stabilesnė, nes jos energija mažesnė už ašinės padėties energiją, todėl, pvz., pusiausviraime metilcikloheksano mišinys vyrauja molekulės su metilpakaitu ekvatorinėje padėtyje (95 %), nes jų energija 7,5 kJ/mol mažesnė.

Cikloheksano žiedas įeina į daugelį biologiškai svarbių junginių – mioinozitolio (vitamino B₈), steroidų ir kt. junginių – sudėtį. Daugumoje gamtinių junginių jis yra kėdės formos, tik kai kuriuose, pvz., kampare – valtys:



vitaminas B₈

1,2,3,4,5,6-cikloheksanheksaolis
(5 OH gr. - e, 1 OH gr. - a)

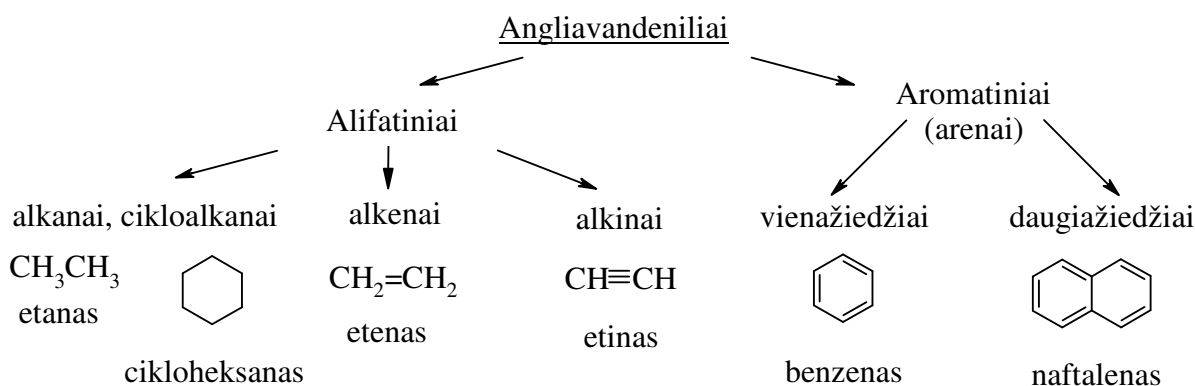


kamparas

8. Angliavandeniliai

Angliavandeniliai – organiniai junginiai, sudaryti iš C ir H atomų.

Klasifikacija ir nomenklatūra



8.1. Alkanai

Alkanai – tai angliavandeniliai, kuriems būdinga atvira anglies atomų grandinė ir σ -ryšiai tarp anglies atomų. Bendra jų formulė – C_nH_{2n+2} . Patys paprasčiausi yra šie: CH_4 – metanas, CH_3CH_3 – etanas, $CH_3CH_2CH_3$ – propanas, $CH_3CH_2CH_2CH_3$ – butanas (dujos), $C_5 - C_{16}$ – skysčiai, nuo C_{17} – kietos medžiagos.

Alkanuose yra tik sp^3 hibridizuoti C atomai. Jiems būdingi nepoliniai $C_{sp^3} - C_{sp^3}$ σ -ryšiai ir beveik nepoliniai $C_{sp^3} - H$ σ -ryšiai, kurie yra pakankamai tvirti ir nelinkę veikiant elektrofiliniams ar nukleofiliniams reagentams heteroliziškai skilti. Dėl to alkanai inertiški daugumoje heterolizinių reakcijų.

Jiems būdingos radikalinės reakcijos, kuriose dalyvauja reaktingos didelės energijos radikalinės dalelės.

Analogiškai elgiasi ir neįtempti sotieji cikliniai junginiai: ciklopentanas, cikloheksanas, cikloheptanas.

Radikalai gali būti generuojami trim pagrindiniais būdais:

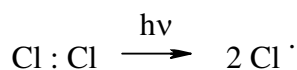
1. Kovalentinio ryšio suardymas šilumine energija (termolizė, $t > 500$ °C).
2. Ryšio suardymas naudojant šviesos (matomos ar UV) energiją (fotolizė).
3. Radikalų susidarymas oksidacinių-redukcinių procesų metu.

Halogeninimas

Viena iš tipiškesnių alkanų cheminių reakcijų, vykstančių pagal radikalinį pakaitų S_R mechanizmą, yra halogeninimas. Ši reakcija yra grandininė, susidedanti iš 3 stadijų: pradžios, grandinės augimo ir jos nutrūkimo.

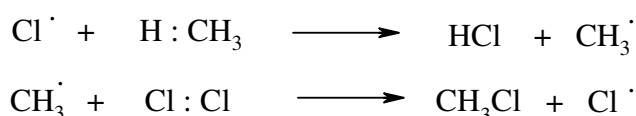
Panagrinėkime metano chlorinimą.

1. Grandinės pradžia (iniciacija). Šioje stadijoje šviesos energijos sužadinta chloro molekulė suskyla į laisvuosius radikalus – atomus:

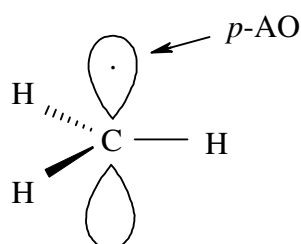


2. Grandinės augimas.

Chloro radikalas atakuoja metano molekulę, kurioje homoliziškai skyla C–H ryšys – susidaro metilradikalas ir vandenilio chloridas. Metilradikalas toliau reaguoja su kita chloro molekule, vėl išskirdamas chloro radikalą ir sudarydamas chlormetaną:

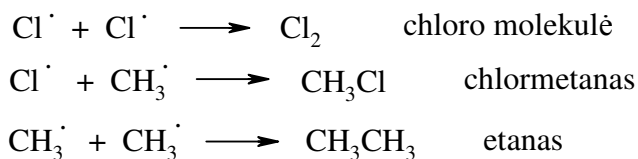


Metilradikalas $\text{CH}_3 \cdot$ – pats paprasčiausias organinis radikalas. Jis yra plokščias ir labai reaktingas. C atomas jame yra sp^2 hibridizuotas, o laisvas elektronas yra nehibridizuotoje $2p$ orbitalėje:

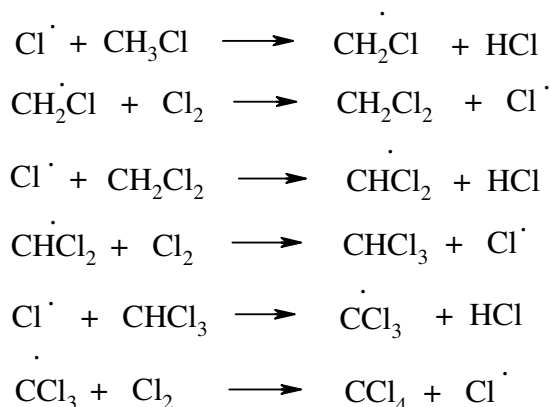


Jo didelis reaktingumas aiškinamas siekimu užpildyti išorinį elektronų sluoksnį iki patvaraus okteto.

3. Grandinės nutrūkimas. Ciklas kartojasi tol, kol, sureagavus radikalams vienu iš šių būdų, grandinė nutrūksta:

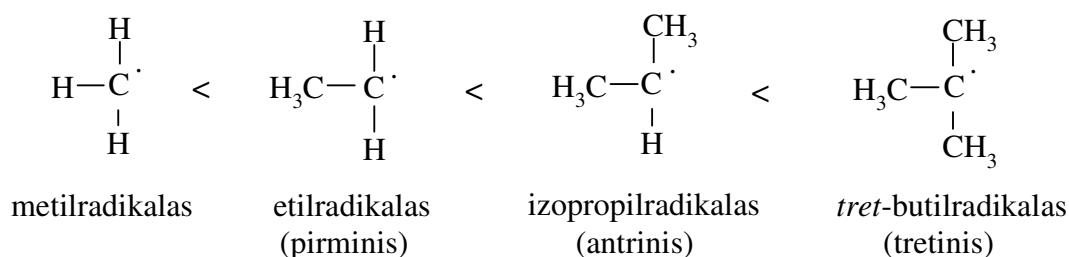


Reakcijos metu gali susidaryti di-, tri- ir tetrachlormetanoi:



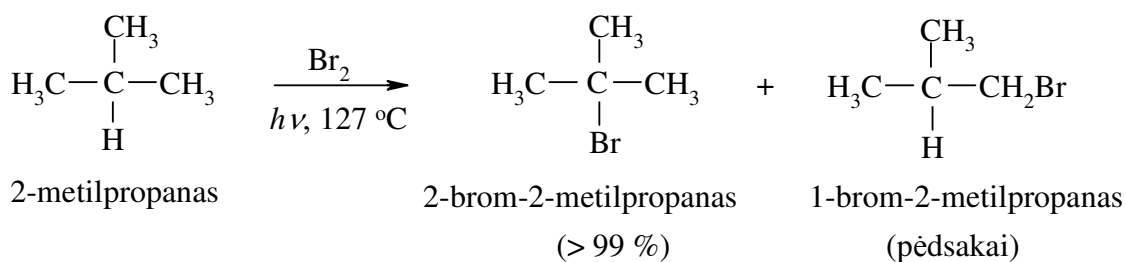
Halogenų reakcijų su metanu greitis kinta taip: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2$.

Halogeninant ilgesnės C atomų grandinės alkanus su neekvivalentiniais vandenilio atomais, gaunami izomerinių junginių mišiniai, kurių susidarymo greičiai priklauso ne tik nuo halogeno prigimties, bet ir nuo alkano struktūros. Radikalinėse pakaitų reakcijose santykinis alkanų C–H ryšio aktyvumas kinta taip: pirminis < antrinis < tretinis. Tai susiję su atitinkamų radikalų (reakcijos tarpinių dalelių) stabilumu:

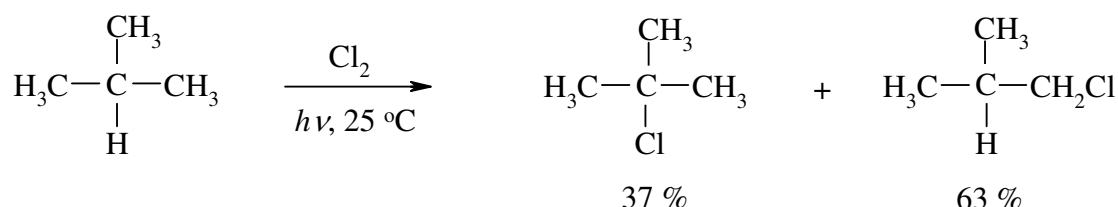


Dėl erdvinių faktorių stabiliausias *tret*-butylradikalas: kuo radikalas sunkiau erdviškai prieinamas, tuo stabilesnis. Dar radikalus stabilizuoja konjugacija – ja aiškinamas nesočiųjų ir aromatinių radikalų stabilumas.

Radikalinėse chlorinimo reakcijose beveik vienodu greičiu pakeičiami pirminio, antrinio ir tretinio C atomo vandeniliai. Mažiau aktyvus bromas greičiausiai pakeičia tretinio anglies atomo vandenilius:



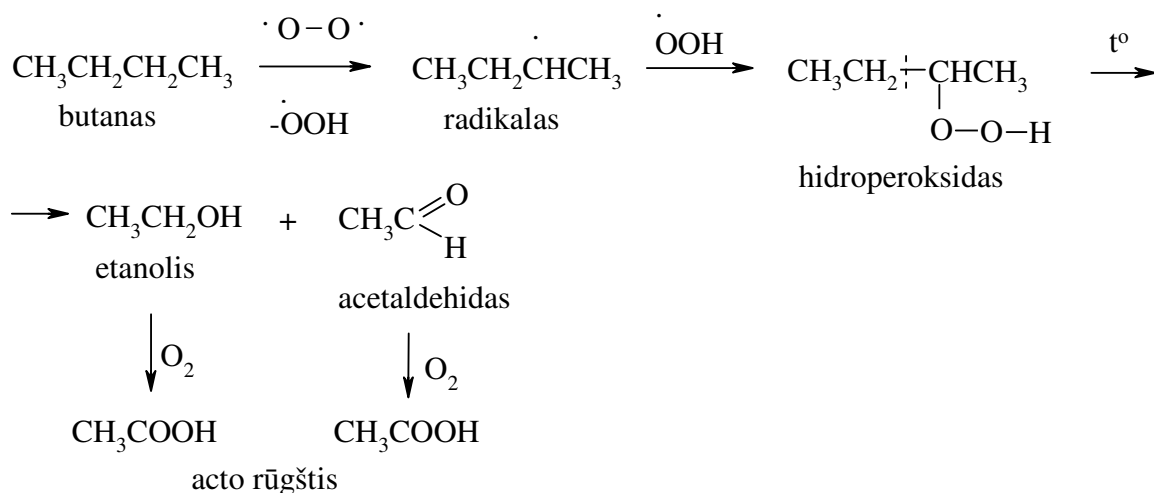
Visai kitaip su 2-metilpropanu reaguoja chloras:



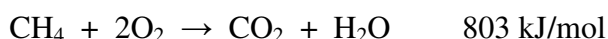
Taigi, reakcijose su alkanais chloras yra aktyvesnis, o bromas – selektyvesnis, dėl to brominimo reakcijose susidaro daugiau to izomero, kurio susidarymo greitis didesnis (stabilesnis tarpinis radikalas).

Oksidacija

Oksiduojant alkanus (t° , katalizatorius) oro deguonimi (O_2 molekulė – biradikalas $\cdot\text{O}-\text{O}\cdot$) garų ar skystoje fazėje, skyla tik dalis C–C ryšių ir susidaro alkoholiai, aldehidai ir rūgštys. Tarpiniai alkanų oksidacijos produktai yra alkilų radikalai ir hidroperoksidai:



Pilna sočiųjų alkanų oksidacija iki CO_2 ir H_2O (degimas) yra egzoterminis procesas, todėl alkanai vartojami kaip kuras:

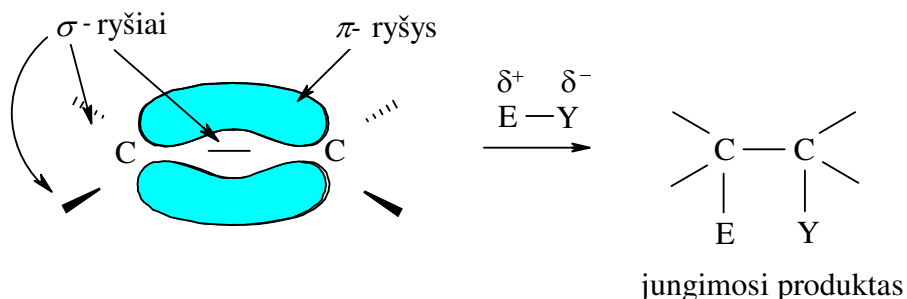


8.2. Nesotieji angliavandeniliai

Nesotieji angliavandeniliai, turėdami nesočiuosius π -ryšius, yra aktyvūs junginiai ir linkę dalyvauti jungimosi reakcijose, kurių metu mažiau patvarūs π -ryšiai virsta patvaresniais σ -ryšiais.

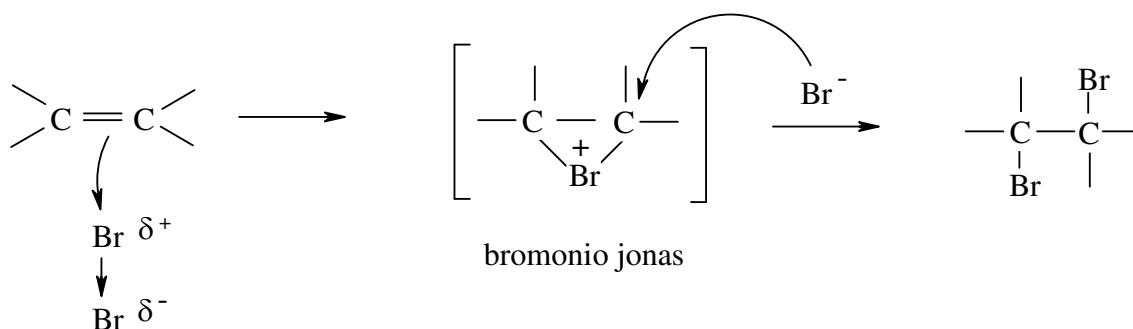
8.2.1. Alkenų reakcijos

Dėl π -elektronų buvimo alkenų molekulėse yra gana plati neigiamo krūvio sritis, todėl alkenai yra nukleofilai ir juos gali atakuoti elektrofiliniai reagentai. Taigi, alkenams būdingos elektrofilinio jungimosi A_E reakcijos:



Halogenų prijungimas

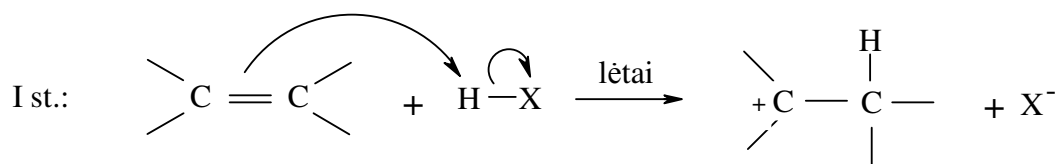
Normaliose sąlygose nepoliniuose tirpikliuose (pvz., CCl_4), bromas lengvai jungiasi prie alkenų. Bromo vandens spalvos išnykimas yra kokybinė dvigubą ryšio reakcija. Chloras jungiasi dar lengviau.



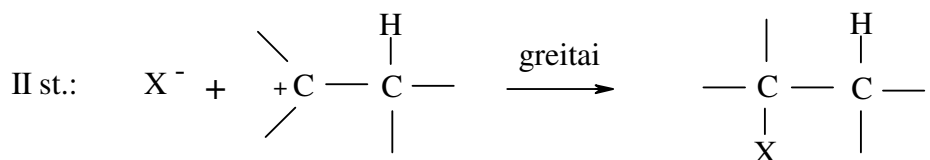
Artėdama prie dvigubą ryšio, bromo molekulė poliarizuojasi. Jos teigiamą bromo atomą atakuoja alkeno π -elektronai, susidarant bromonio jonui, kurį po to iš kitos pusės (*anti*-ataka) atakuoja bromido jonas. Atsiveriant žiedui, susidaro vicinaliniai (turintys pakaitus prie gretimų atomų) dibromalkanai.

Vandenilio halogenidų ir jiems giminingų junginių prijungimas

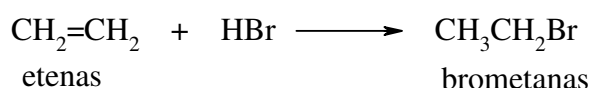
Bendros formulės HX junginiai, galintys disocijuoti į H^+ ir X^- (vandenilio halogenidai, sieros rūgštis, vanduo, esant mineralinių rūgščių) švelniomis sąlygomis jungiasi prie alkenų ir cikloalkenų:



alkeno dvigubąjį ryšį π -elektronai sudaro ryšį su protonu – susidaro karbokatijonas ir anijonas



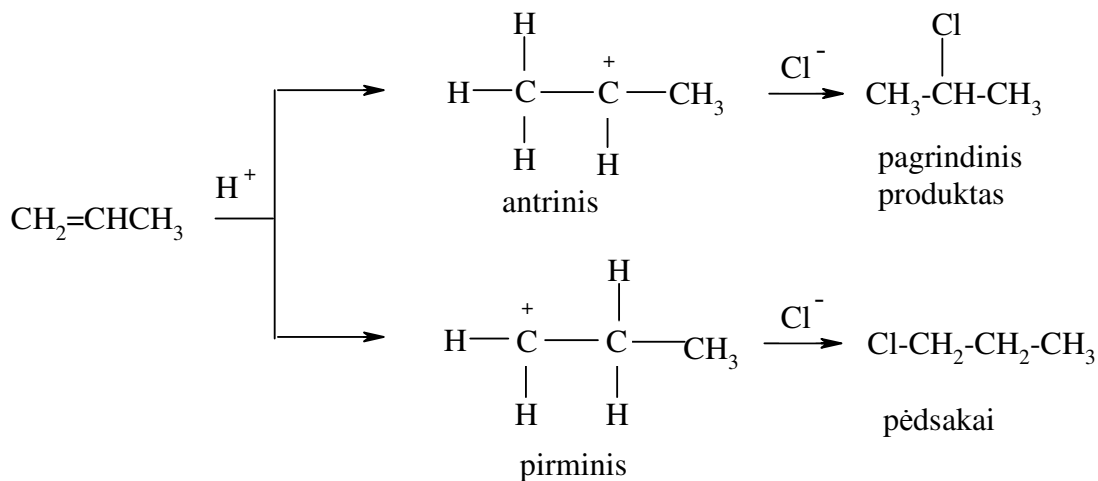
anijonas reaguoja su karbokatijonu, atiduodamas elektronų porą – susidaro alkilhalogenidas, pvz.:



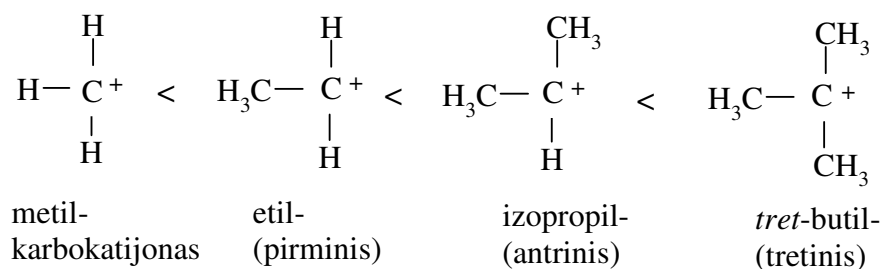
Prisijungimo lengvumas priklauso nuo rūgšties stiprumo: $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$.

Lengviausiai jungiasi vandenilio jodidas.

Reaguojant nesimetrinės struktūros alkenams, pirmojoje reakcijos stadijoje, prisijungus protonui, gali susidaryti keli karbokatijonai. Tuo atveju vyraujantis reakcijos produktas bus tas, kurio tarpinis karbokatijonas stabiliausias:



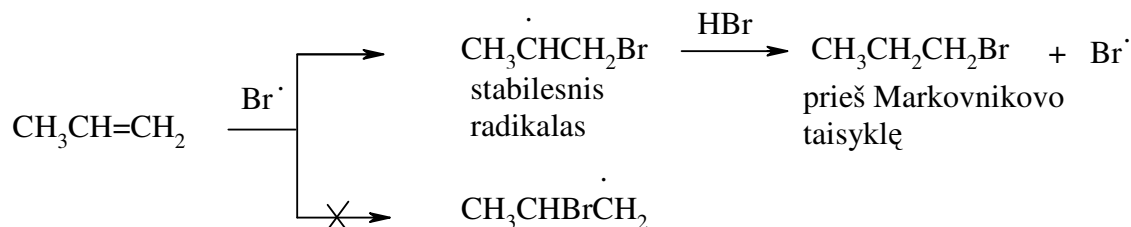
Karbokatijonų stabilumas didėja taip:



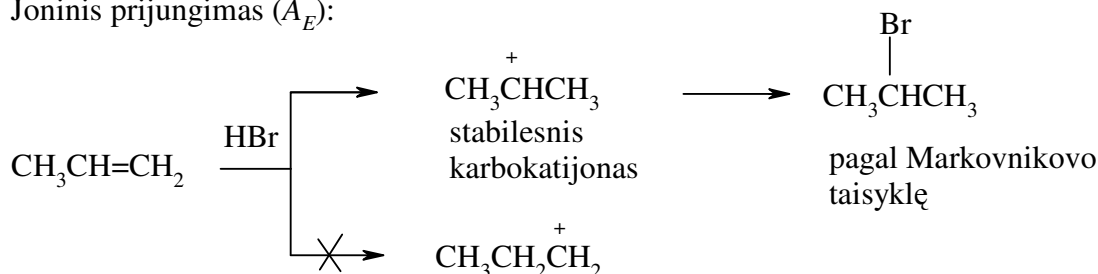
Karbokatijonus stabilizuoja elektronų donorinės grupės, šiuo atveju teigiamas metilgrupių indukcinis efektas.

Prisijungimo prie nesimetrinių alkenų kryptį nusako **Markovnikovo** taisyklė: vandenilio atomas jungiasi prie daugiau vandenilio atomų turinčio anglies atomo, halogenas – prie mažiau vandenilio atomų turinčio anglies atomo. Esant reakcijos terpėje peroksidų, vandenilio bromidas jungiasi prieš Markovnikovo taisyklę (radikalinis prijungimas):

Radikalinis prijungimas (A_R):

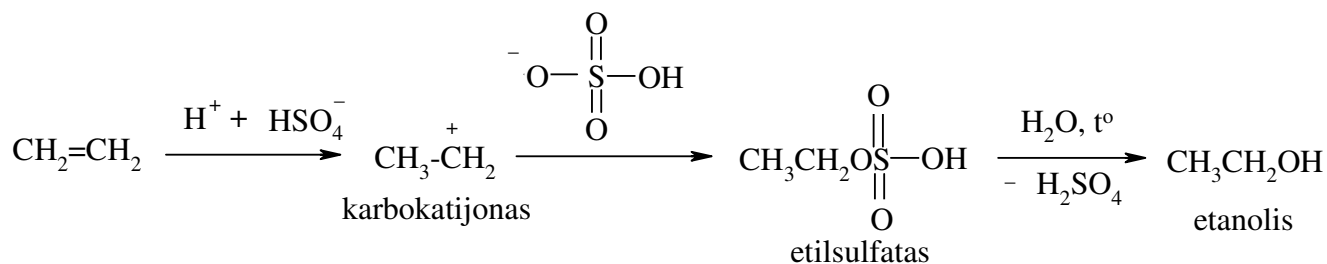


Joninis prijungimas (A_E):

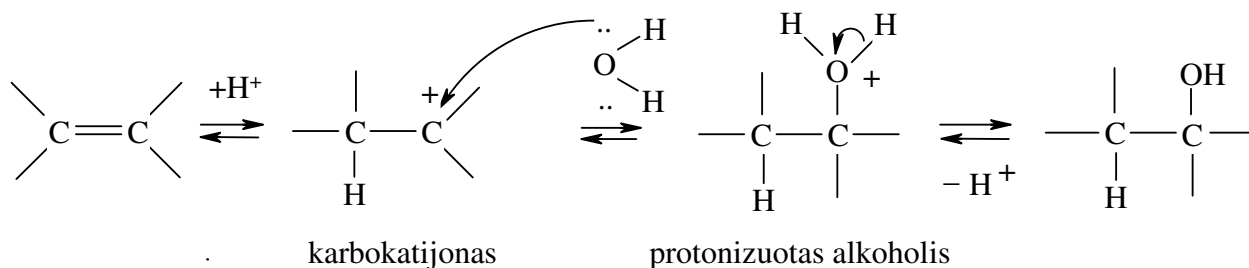


Peroksidų efektas būdingas tik vandenilio bromido prijungimui.

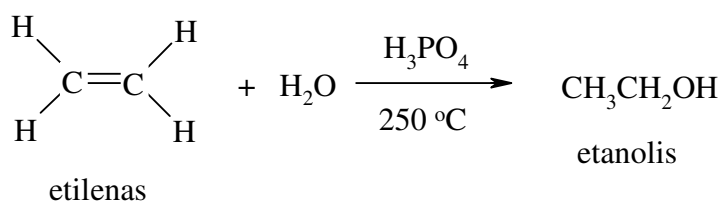
Konc. sieros rūgštis, reaguodama su alkenais, iš pradžių sudaro rūgščiųsiais alkilsulfatus, kurie kaitinami vandenyje hidrolizuojasi į alkoholius:



Vanduo jungiasi prie alkenų tik esant katalizatoriams (sieros, azoto, fosforo rūgštims). Tai bendras alkoholių sintezės būdas:

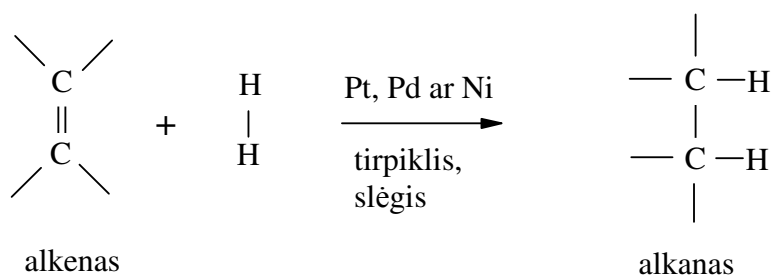


Šiuo būdu JAV per metus pagaminama virš 300.000 t etanolio:



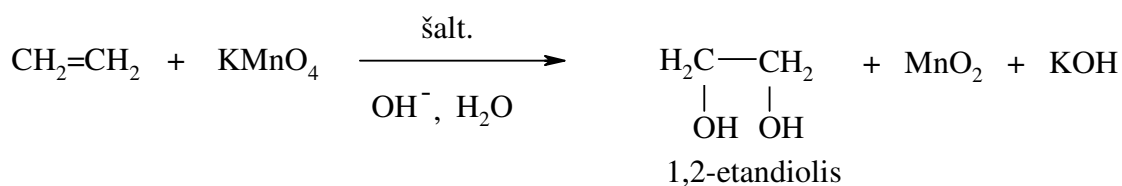
Alkenų hidrinimas

Hidrinimas taip pat yra laikomas jungimosi reakcija. Jo metu iš alkenų gaunami alkanai:



Alkenų oksidacija

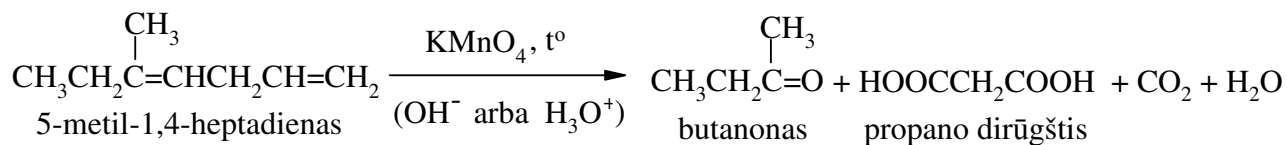
Kalio permanganatas, osmio tetraoksidas ir kiti reagentai šarminėje terpėje žemoje temperatūroje oksiduoja alkenus į 1,2-diolius (glikolius):



Oksiduojantis alkenui, išnyksta violetinė KMnO_4 spalva (Mn redukuojasi į MnO_2), todėl tai yra dvigubą ryšio kokybinė reakcija.

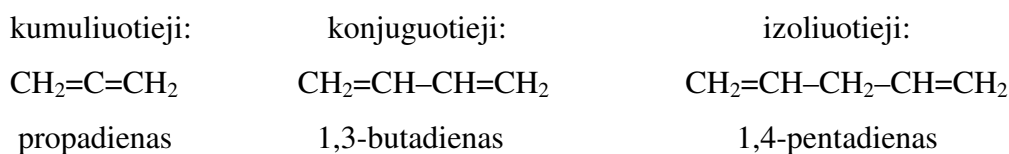
Griežtesnėmis sąlygomis arba rūgščioje terpėje vyksta alkenų oksidacinis skilimas:

- a) alkenai su monopakeistu C atomu skyla ir oksiduoja į rūgštis;
- b) galinė 1-alkenų CH_2 grupė atskildama oksiduoja į CO_2 ir H_2O ;
- c) dipakeistas C atomas prie dvigubą ryšio oksiduoja į karbonilgrupę – susidaro ketonas:



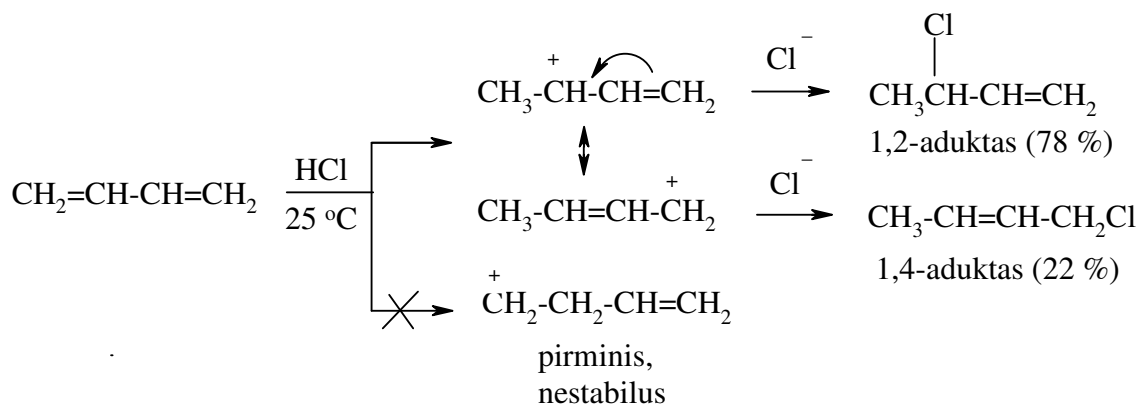
8.2.2. Junginiais prie dieninių angliavandenilių

Dieniniai angliavandeniliai, priklausomai nuo dvigubų ryšių tarpusavio išsidėstymo, skirstomi į angliavandenilius su kumuliuotaisiais, konjuguotaisiais ir izoliuotaisiais dvigubaisiais ryšiais:



Kumuliuoteji dienai sutinkami retai. Izoliuotuosiuose dienuose kiekvienas dvigubasis ryšys reaguoja kaip dvigubasis ryšys paprastuose alkenuose.

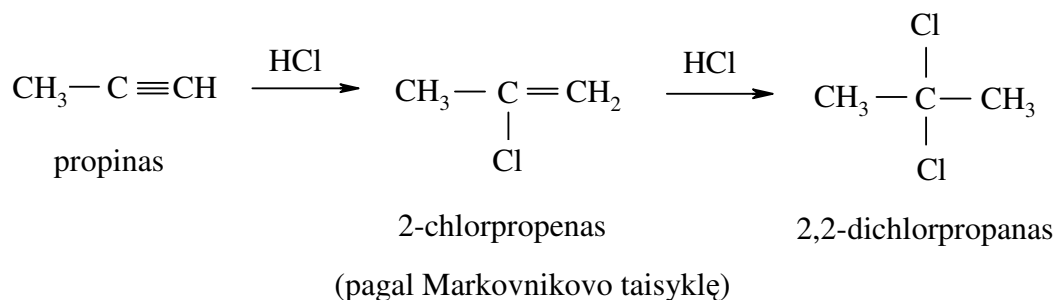
Konjuguotieji dienai pasižymi didesniu termodinaminiu stabilumu, lyginant su kitais dienais. Jungimosi reakcijose jie sudaro ne tik įprastinius 1,2-aduktus, bet ir 1,4-jungimosi produktus. Jų santykis priklauso nuo eksperimento sąlygų:



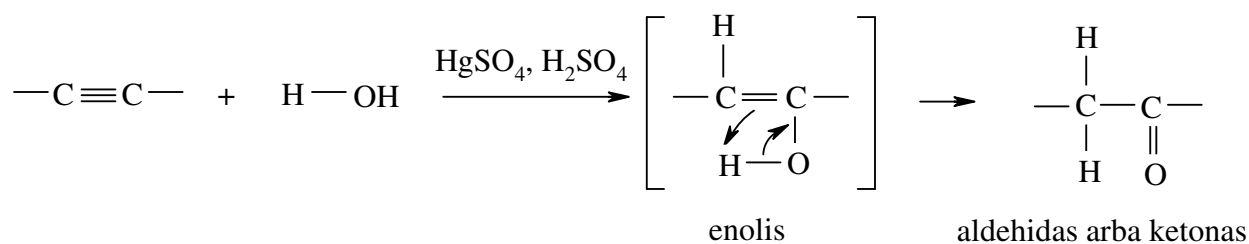
Šios reakcijos tarpinės dalelės – pakankamai stabilūs aliltipo katijonai, stabilizuojami mezomerijos ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ alilradikalas).

8.2.3. Jungimasis prie alkinų

Alkinams taip pat būdingos A_E (elektrofilinio jungimosi) reakcijos. Šių reakcijų mechanizmas analogiškas alkenų atitinkamų reakcijų mechanizmams. Skirtumas tik toks, kad alkinas, priklausomai nuo sąlygų, gali prijungti vieną arba dvi halogeno arba vandenilio halogenido molekules:

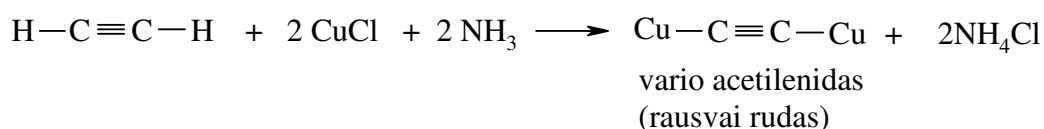
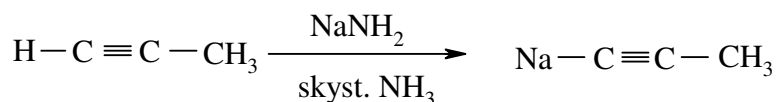


Alkinų hidratacija (H_2O prijungimas) vyksta, esant gyvsidabrio druskų. Pirmojoje proceso stadijoje susidaro nepatvarūs enoliai, kurie greitai izomerizuojasi į aldehidus arba ketonus:



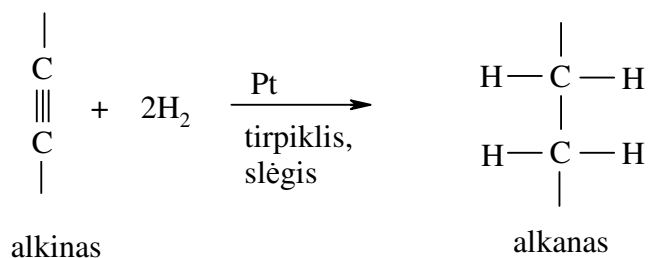
Hidratuojantis pakeistiems alkinams, visada susidaro ketonai, o aldehidus susidaro vieninteliu atveju – jungiantis vandeniui prie nepakeisto alkino etino.

Elektrofilinio jungimosi reakcijose alkinai mažiau aktyvūs, negu alkenai: sp hibridinių C atomų elektrinis neigiamumas didesnis, negu sp^2 hibridinių, todėl jie stipriau traukia π -elektronus. Šie kompaktiškiau išsidėsto erdvėje apie C atomus, negu dvigubą ryšio π -elektronai ir todėl sunkiau reaguoja su elektrofile dalele. Dėl tos pačios priežasties – didesnio sp hibridinio C atomo elektroneigiamumo (arba hibridizacijos efekto) alkinų H atomas, esantis prie C atomo su trigubuoju ryšiu, gali būti pakeistas metalu. Taigi, alkinai pasižymi rūgštinėmis savybėmis ir sudaro metalų organinius junginius:

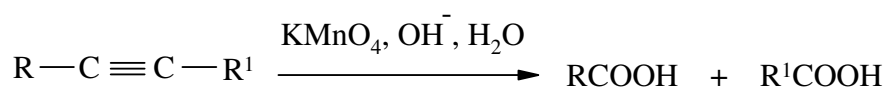


Ši reakcija nebūdinga alkenams ir naudojama alkinams, turintiems galinę (terminalinę) $\equiv\text{CH}$ grupę, atpažinti.

Alkinai, kaip ir alkenai, hidrinasi, virsdami alkanais:

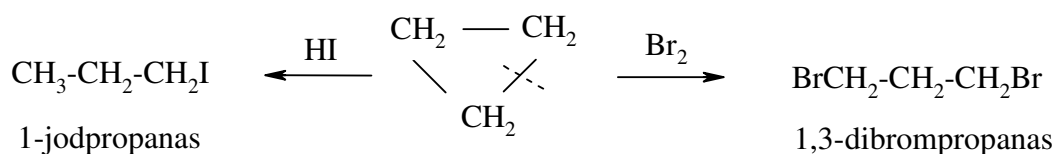


Alkinai oksiduojami šarminiu KMnO_4 tirpalu arba ozonu skyla per trigubąjį ryšį ir oksiduojasi į rūgštis:



8.3. Mažųjų ciklų elektrofilinių reakcijų ypatybės

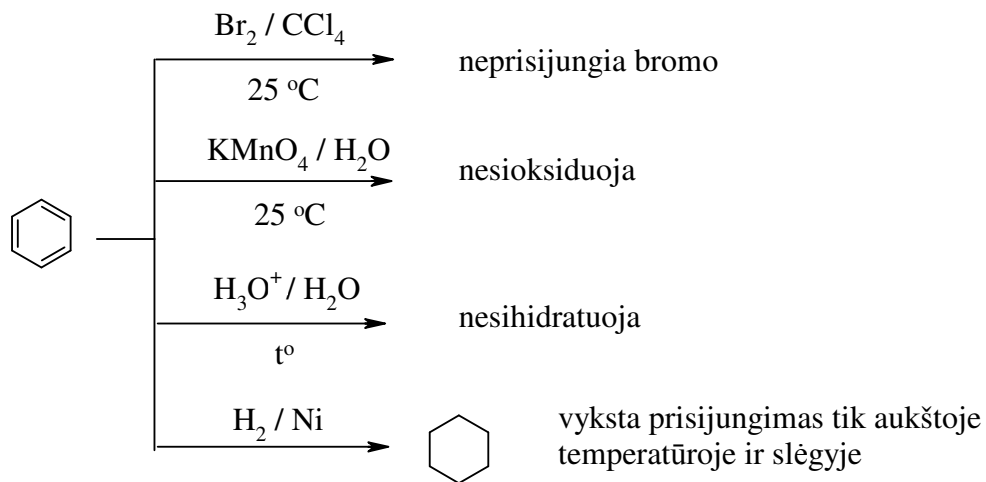
Cikloalkanai su įtemptais trinariais ir keturnariais ciklais savo reakingumu skiriasi nuo įprastų cikloalkanų ir primena nesočiuosius junginius. Pvz., ciklopropanas net žemoje temperatūroje reaguoja su halogenais ir vandenilio halogenidais atsiveriant trinariam ciklui:



Ciklobutanas stabilesnis, negu ciklopropanas, bet ir jam žinomos žiedo atsivėrimo reakcijos.

8.4. Aromatiniai angliavandeniliai (arenai)

Benzenas yra nesotusis junginys, tačiau, skirtingai negu kitiems atviros grandinės nesotiesiems junginiams, jam nebūdingos prisijungimo reakcijos:

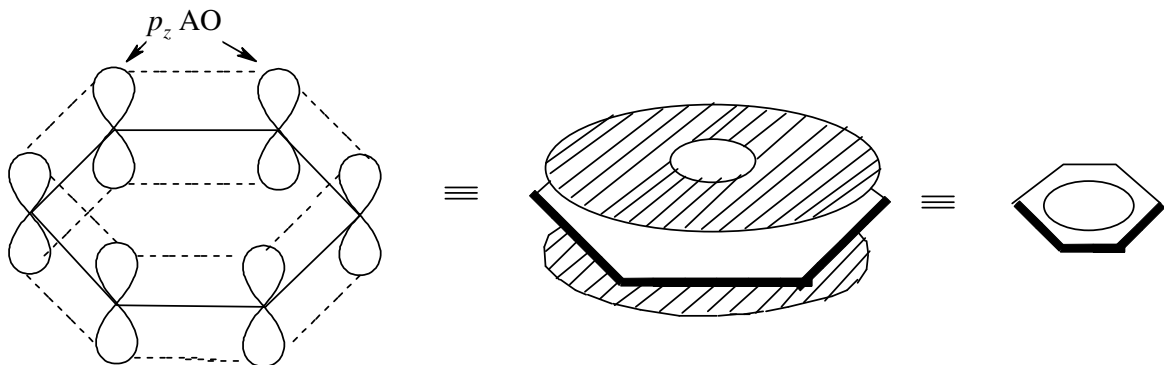


Benzenas reaguoja su bromu tik esant katalizatoriui Luiso rūgščiai, pvz., FeBr_3 , tačiau šiuo atveju vyksta ne prijungimo, o pakaitų reakcija.

Benzeno polinkis dalyvauti ne prisijungimo prie dvigubą ryšio, bet H pakeitimo reakcijose, aiškinamas jo **aromatiškumu**.

8.4.1. Benzeno molekulės elektroninė sandara, aromatiškumas

Benzenas – konjuguota uždaro grandinės sistema. Jo žiedas plokščias, simetriškas pagal ryšių ilgį, kampus ir elektronų tankį šešiakampis ciklas. Jo šeši C atomai turi po tris sp^2 hibridines orbitales, kurios sudaro σ -ryšius tarp C–C ir C–H atomų. Visi σ -ryšiai yra vienoje plokštumoje. Nehibridizuotos šešios p_z atominės orbitalės išsidėstę statmenai molekulės plokštumai ir lygiagrečiai viena kitai, dėl ko kiekviena p_z AO gali sąveikauti su dviem kaimyninėmis p_z AO. Susidaro delokalizuota π -sistema, kur didžiausias elektronų tankis yra virš ir po žiedo σ -skeleto plokštuma ir apima visus žiedo C atomus, o π -elektronų tankis tolygiai pasiskirsto po visą ciklinę sistemą.



Benzeno molekulei būdingas didelis termodinaminis stabilumas.

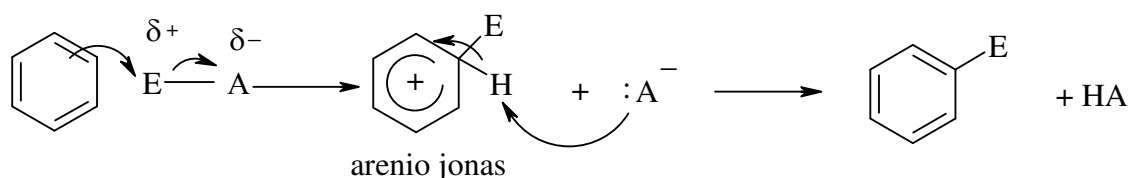
Vokiečių fizikas Hiukelis (Hückel) nustatė (1931 m.), kad tokio tipo molekulė yra termodinamiškai stabili, kai plokščia ciklinė sistema turi $(4n + 2)$ π -elektronus, kur n – bet kuris natūrinis skaičius: 1, 2, 3 ir t.t. Junginiai, tenkinantys šią sąlygą, vadinami **aromatiniais**, o pati savybė – **aromatiškumu**.

Junginiai yra aromatiniai, jei jie turi plokščią uždara ciklą ir konjuguotą π -elektronų sistemą, apimančią visus ciklo atomus ir turinčią $(4n + 2)$ π -elektronus.

8.4.2. Elektrofilinės pakaitų (S_E) reakcijos

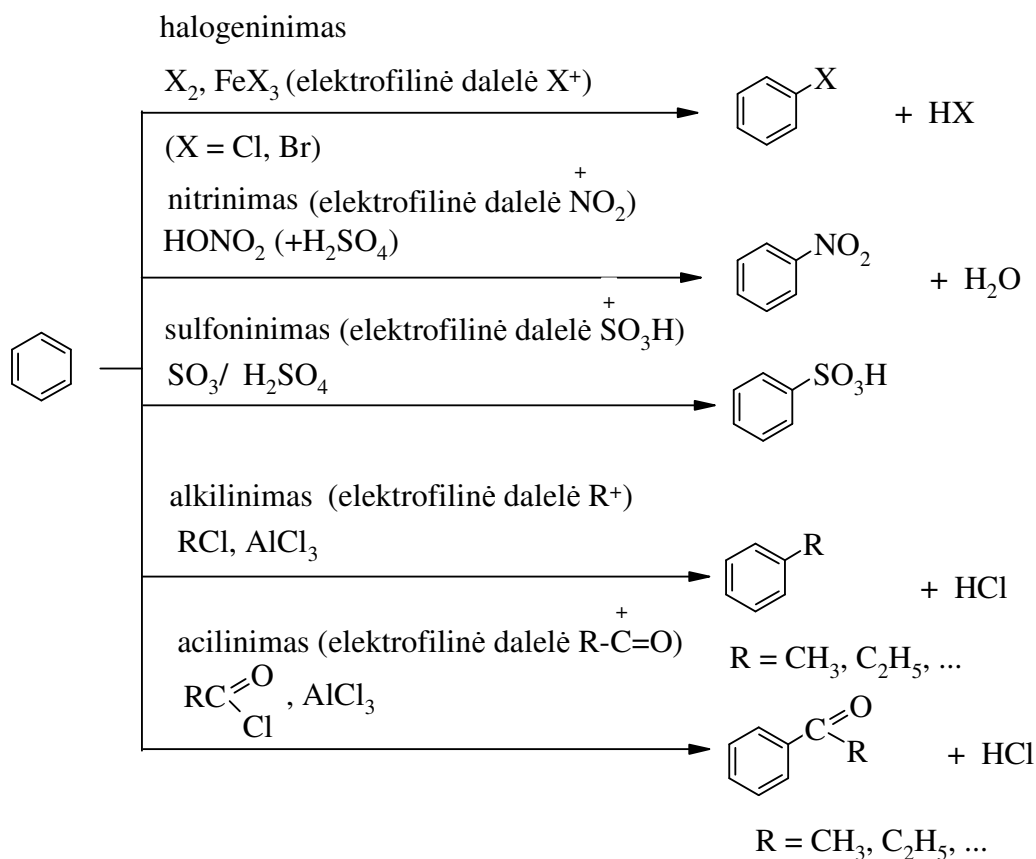
Aromatinių junginių charakteringas bruožas – jų polinkis dalyvauti reakcijose, nesuardančiose aromatinės sistemos – pakaitų reakcijose.

Tai, kad benzeno eilės aromatinių angliavandenilių (arenu) π -elektronai yra abiejose plokščio aromatinio ciklo pusėse nulemia jų nukleofiliškumą ir todėl juos gali atakuoti elektrofilai. Tokių reakcijų metu vandenilio atomas lengvai pakeičiamas elektrofilu. Šios reakcijos vadinamos **elektrofilinėmis pakaitų** (S_E) reakcijomis. Jų mechanizmas būtų toks:

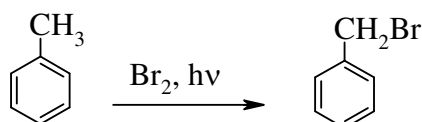


Aromatinio žiedo dvigubosio ryšio π -elektronai atakuoja elektrofilinę dalelę – susidaro nearomatinis karbokatijonas (arenio jonas, σ -kompleksas), kuriame penki C atomai yra sp^2 hibridizuoti, vienas – sp^3 . Likę keturi π -elektronai yra delokalizuoti penkiose p orbitalėse. Toliau nukleofilas atplėšia protoną, kurio ryšio su C elektronai pasiskirsto po π -sistemą – ji atgauna aromatiškumą.

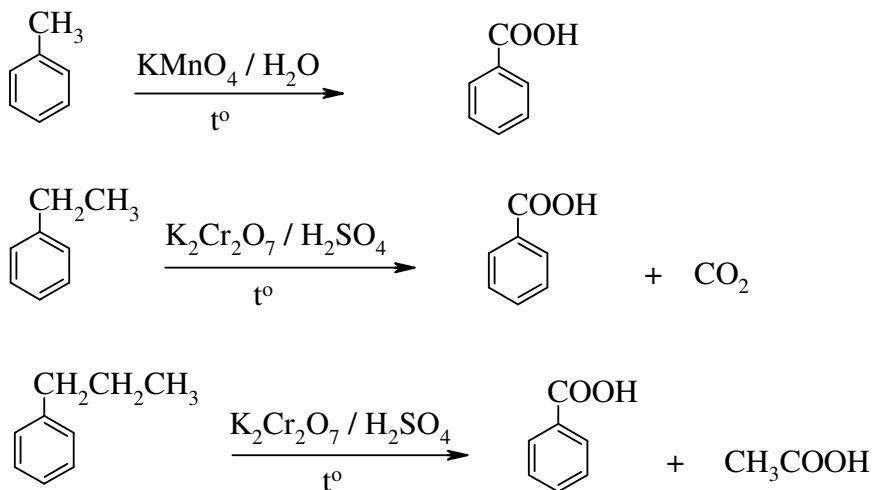
Pagal tokį mechanizmą vyksta šios reakcijos:



Be šių S_E reakcijų aromatinuose junginiuose, turinčiuose pakaitus, gali vykti įvairūs šiems pakaitams būdingi kitimai, pvz., toluenas gali brominis S_R reakcijos sąlygomis:



Šoninei alkilgrandinei būdinga ir oksidacijos reakcija. Oksidatoriais dažniausiai naudojami $KMnO_4$ arba $K_2Cr_2O_7$ rūgščioje terpėje. Įdomu pastebėti, kad nepriklausomai nuo anglies atomų grandinės ilgio, ji oksiduojasi į karboksigrupę:



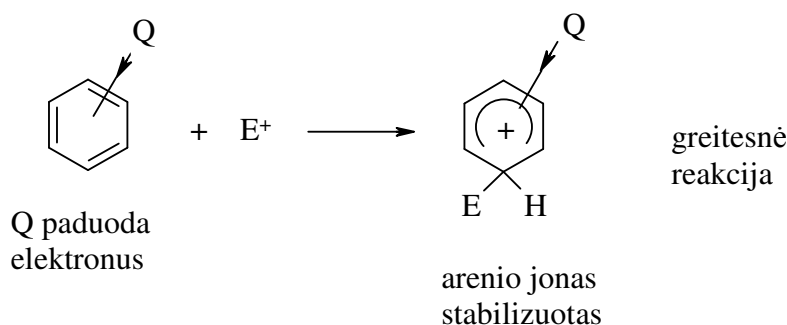
Toluenas mažiau toksiškas už benzeną, nes organizme (*in vivo*) oksiduojasi į benzenkarboksirūgštį.

8.4.3. Pakaitų kreipiamasis veikimas S_E reakcijose

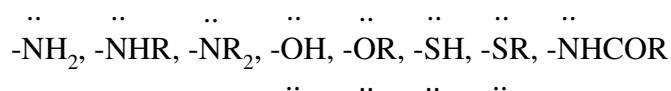
Pakaitai, jau esantys aromatiniame žiede, įtakoja S_E reakcijos kryptį. Pagal įtaką S_E reakcijai pakaitai skirstomi į 2 grupes:

1. **Pirmos eilės pakaitai** (orientantai) nukreipia kitas grupes į 2 (*orto-*) ir 4 (*para-*) padėtis (***o-*, *p-* orientantai**). Dauguma šių pakaitų yra **elektronų donoriniai** (ED).

Jei aromatiniame žiede yra elektronų donorinės grupės, jos, paduodamos savo elektronus į aromatinį žiedą, didina jame elektronų tankį, t. y., jį aktyvuoja ir lengviau gali vykti elektrofilo ataka. Iš kitos pusės, elektronų donorinės grupės stabilizuoja tarpinį arenio katijoną ir dėl to reakcija pagreitėja:

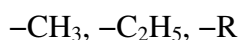


Pirmos eilės pakaitai arba *orto-para* orientantai yra visų pirma **grupės, kurių atomas, tiesiogiai susijungęs su aromatinio žiedo anglies atomu, turi laisvas elektronų poras**:



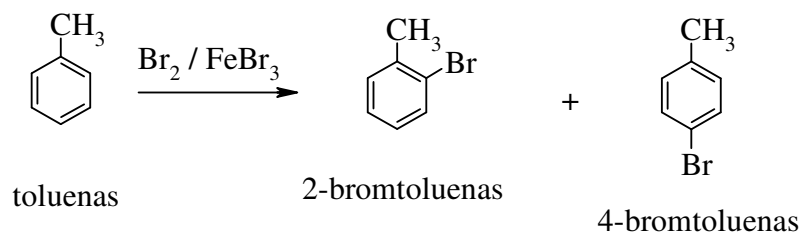
Tokios grupės pasižymi teigiamu mezomerijos efektu ir visiškai suprantama, kad jos aktyvuoja aromatinį žiedą.

Pirmos eilės pakaitai taip pat yra **alkilradikalai**:

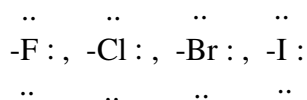


Jie pasižymi teigiamu indukcijos efektu, todėl taip pat didina elektronų tankį aromatiniame žiede, silpnai jį aktyvuodami.

Pvz.:



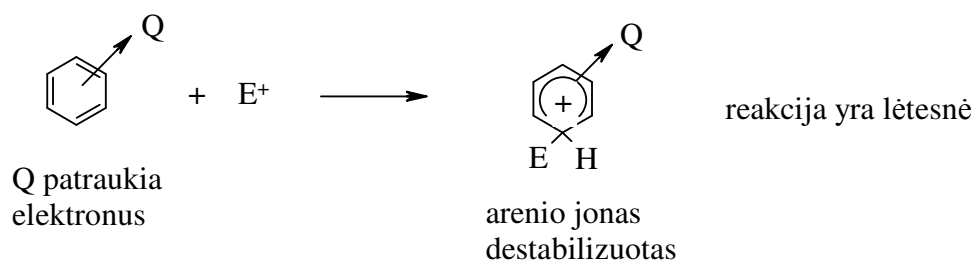
Dar viena *orto-para* orientantų grupė – **halogenų atomai**:



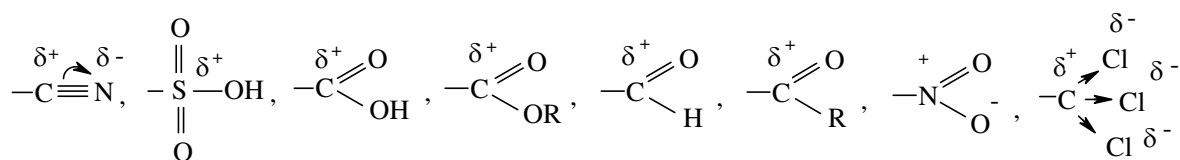
Jie turi laisvas elektronų poras, kaip ir pirmoji pakaitų grupė, tačiau tai yra **elektronų akceptorinės (EA) grupės**. Jos pasižymi neigiamu indukciniu efektu, stipresniu už jų teigiamą mezomerijos efektą, dėl ko silpnai dezaktyvuoja aromatinį žiedą, ir apsunkina elektrofilinę ataką.

2. **Antros eilės pakaitai (orientantai)** nukreipia kitas grupes į 3 (*meta*-) padėtį (***m*-orientantai**). Tai elektronų akceptoriniai (EA) pakaitai.

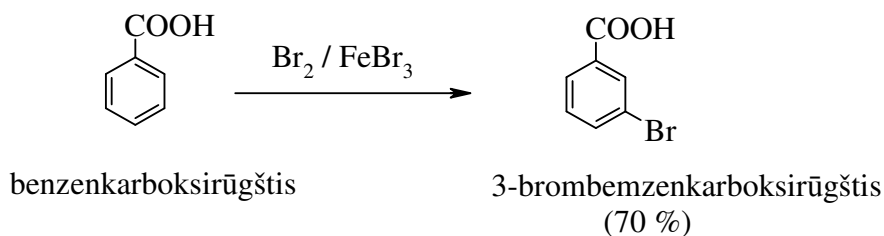
Elektronų akceptorinės grupės, patraukdamos elektronus į save, mažina elektronų tankį aromatiniam žiede, t. y., jį dezaktyvuoja ir apsunkina elektrofilinę ataką. Iš kitos pusės, elektronų akceptorinės grupės destabilizuoja tarpinį arenio katijoną ir dėl to reakcija sulėtėja:



Antros eilės pakaitai arba *meta*-orientantai yra grupės, kurių atomas, tiesiogiai susijungęs su aromatinio žiedo anglies atomu, turi dalinį arba pilną teigiamą krūvį, dėl ko jos ir traukia į save žiedo elektronus:



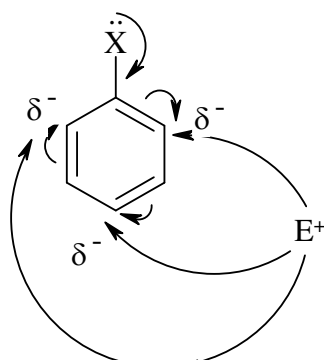
Pvz.:



Norint suprasti, kodėl pakaitai orientuoja būtent taip, reikia panagrinėti visų galimų arenio jonų rezonansinių struktūrų stabilumą (dinaminis faktorius – jis lemia reakcijos kryptį). Kuo krūvis labiau delokalizuotas, tuo arenio jonas stabilesnis.

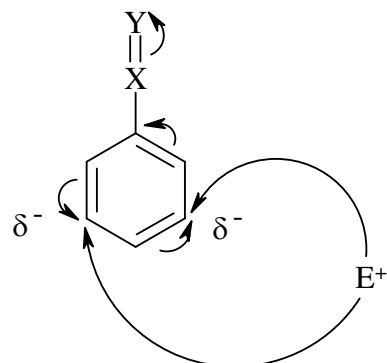
Krūvių pasiskirstymas nereaguojančioje molekulėje (statisis faktorius), kurį lemia pakaitų elektroniniai efektai, taip pat gali paaiškinti S_E reakcijų kryptį:

ED pakaitai:



ED pakaitai didina elektronų tankį *o*- ir *p*-padėtyse, todėl jas lengviau atakuoja elektrofily

EA pakaitai:

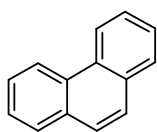


EA pakaitų atveju elektronų tankis santykinai didesnis *m*-padėtyse, todėl jas ir atakuoja elektrofily

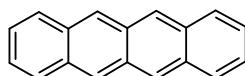
8.4.4. Daugiažiedžiai (policikliniai) arenai

Kondensuotieji arenai, lyginant su benzeno eilės, mažiau stabilūs, todėl jų S_E reakcijos vyksta švelnesnėse sąlygose. Be to, jie pakankamai aktyvūs jungimosi ir oksidacijos reakcijose.

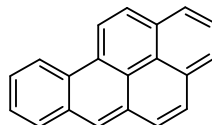
Kondensuotieji arenai ir jų dariniai savo struktūra artimi daugeliui gamtinių biologiškai svarbių junginių ir todėl plačiai taikomi jų analogų – vaistinių preparatų – sintezėje. Pvz., fenantrenas įeina į steroidų ir morfinų eilės alkaloidų sudėtį, naftacenas – tetraciklinų antibiotikų. 3,4-Benzpirenas, randamas tabako dūmuose, ir metilcholantrenas, galintis susidaryti iš cholesterolio, yra stiprūs kancerogenai:



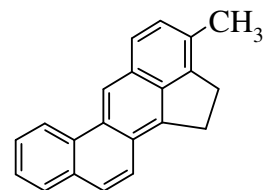
fenantrenas



naftacenas



3,4-benzpirenas

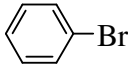


metilcholantracenas

9. Angliavandenilių halogendariniai

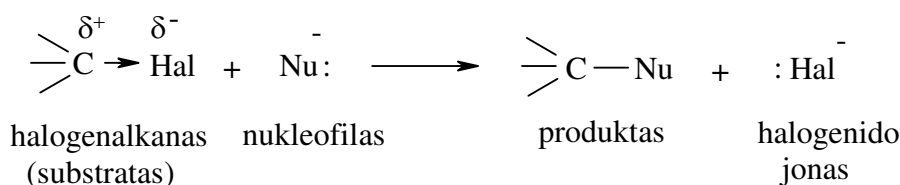
Angliavandenilių dariniai, kuriuose vienas arba keli vandenilio atomai pakeisti halogenais, vadinami halogendariniais. Bendra formulė $RHal$ arba RX , kur $X=F, Cl, Br, I$.

Priklausomai nuo radikalo tipo, jie gali būti skirstomi į tam tikras grupes, iš kurių svarbiausios yra:

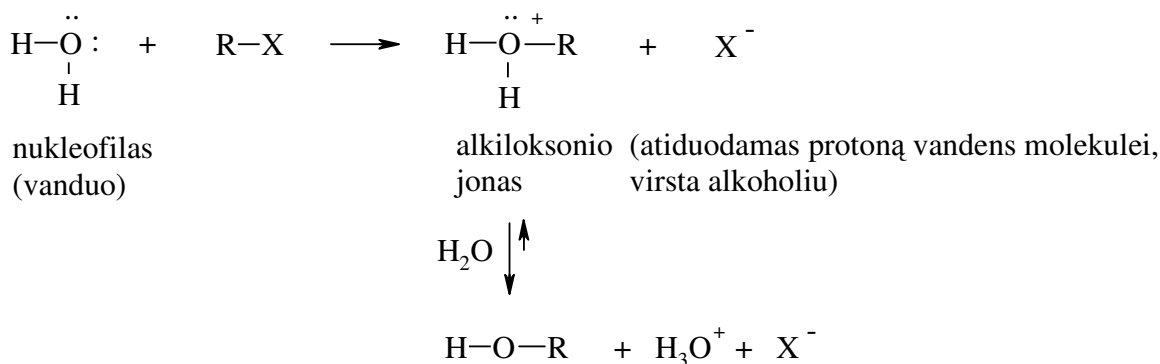
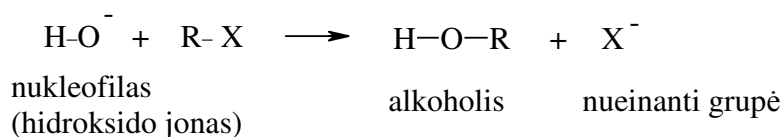
halogenalkanai	halogenalkenai	halogenarenai
ICH_2CH_3	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	
jodetas	chloretenas	brombenzenas

9.1. Halogenalkanai

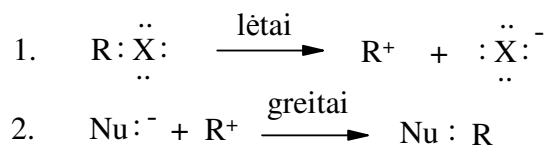
Skirtingai nuo alkanų, halogenalkanų molekulės yra polinės. Tai sąlygoja didelis halogenų atomų elektrinis neigiamumas, lyginant su C atomu. Dėl didelio C–Hal ryšio poliškumo ir poliarizuojamumo jis gali heterolitiškai skilti ir dalyvauti nukleofilinio halogeno pakeitimo S_N reakcijose:



Nukleofilais šiose reakcijose gali būti tiek anijonai, tiek neutralios molekulės, turinčios laisvą elektronų porą:

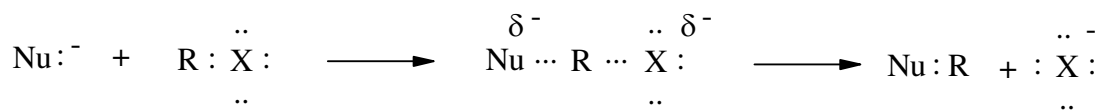


Šios reakcijos gali vykti pagal du mechanizmus: S_N1 ir S_N2 . Pirmuoju atveju pakaitų reakcija vyksta dviem stadijomis: iš pradžių halogenalkano molekulė lėtai disocijuoja į alkilkatijoną ir halogeno anijoną (reakcijos greitį limituojanti stadija), o antroje stadijoje prie susidariusio katijono jungiasi (greitai) anijonas:



Kadangi reakcijos produkto susidarymo greitis priklauso tik nuo halogenalkano koncentracijos ir nepriklauso nuo nukleofilo, tokio tipo reakcijos vadinamos **monomolekulinėmis dviųjų stadijų reakcijomis ir žymimos simboliu S_N1** .

Antruoju atveju reakcija yra vienos stadijos. Naujas C–Nu ryšys susidaro ir senasis C–X skyla vienu metu, sinchroniškai, susidarant tarpiniam kompleksui:



Tokios vienstadijinės reakcijos greitis priklauso nuo abiejų reaguojančių medžiagų koncentracijos. Šios reakcijos vadinamos **bimolekulinėmis ir žymimos simboliu S_N2** .

Kiekvienu konkrečiu atveju nukleofilinis pakeitimas vyksta pagal abu mechanizmus, bet reakcijų greičiai gali labai smarkiai skirtis. Koks mechanizmas vyrauja, priklauso nuo daugelio faktorių, iš kurių svarbiausi yra šie:

1. Substrato struktūra.
2. Nukleofilo koncentracija ir reakingumas (tik bimolekulinėms reakcijoms).
3. Tirpiklis.
4. Nueinančios grupės prigimtis.

1. S_N1 mechanizmas vyrauja, esant santykinai stabiliam tarpiniam karbokatijonui /pvz., *tert*-butil- $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ /. Ir atvirkščiai – esant nestabiliam tarpiniam karbokatijonui (pvz., metil- CH_3^+), vyrauja S_N2 mechanizmas.

2. Didėjant nukleofilo koncentracijai ir reakingumui, didėja S_N2 reakcijos dalis. Nukleofilo stiprumas koreliuoja su dviem jo struktūros ypatybėmis:

1) neigiamą krūvį turintis nukleofilas visada yra reakingesnis, negu jo konjuguotoji rūgštis. Taigi, HO^- yra stipresnis nukleofilas, negu H_2O ir RO^- – negu ROH .

2) nukleofilų su tuo pačiu nukleofiliniu atomu nukleofiliškumas sutampa su bazingumu. Deguonies junginiai pagal reakingumą rikiuojasi taip: $\text{RO}^- > \text{HO}^- \gg \text{RCOO}^- > \text{ROH} > \text{H}_2\text{O}$.

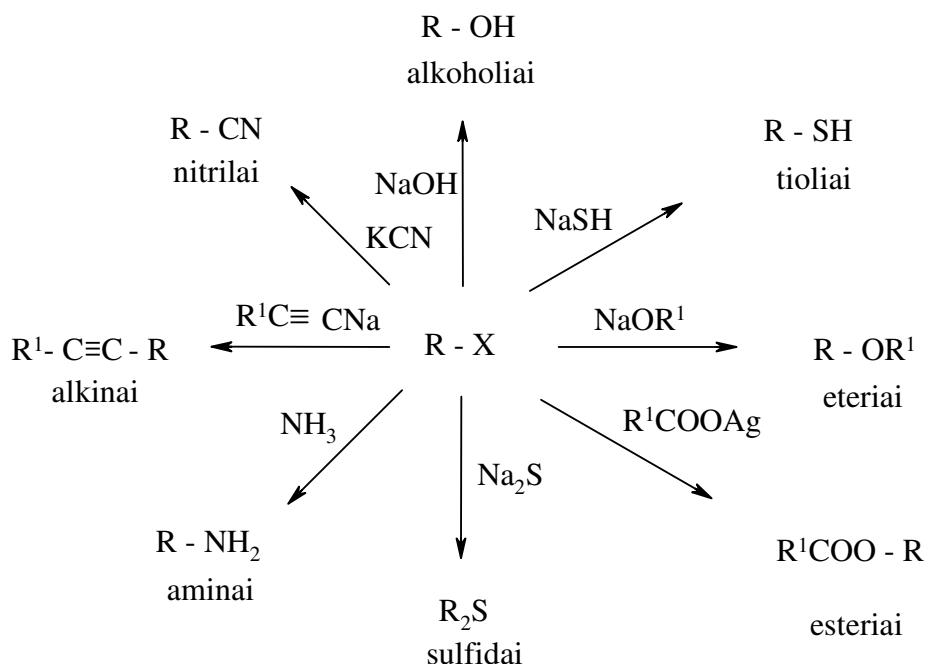
3. Poliniai protoniniai tirpikliai (alkoholiai, vanduo) skatina S_N1 reakcijas, poliniai aprotoniniai – dimetilsulfoksidai $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, dimetilformamidai $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, acetonitrilas CH_3CN – S_N2 .

4. Lengviausiai nueinančios grupės yra tos, kurių neigiamas krūvis labiausiai stabilizuotas (delokaliziuotas), t. y., silpnesnės bazės.

S_N reakcijose lengviausiai reaguoja jodidai, o fluoridai sunkiausiai: $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl} > \text{RF}$.

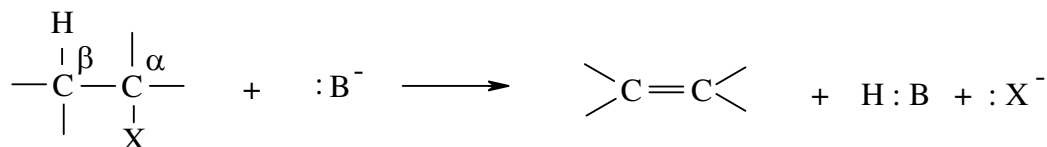
Halogenalkanų nukleofilinės pakaitų reakcijos naudojamos įvairių klasių organinių junginių sintezėje:

Halogenalkanų S_N reakcijos



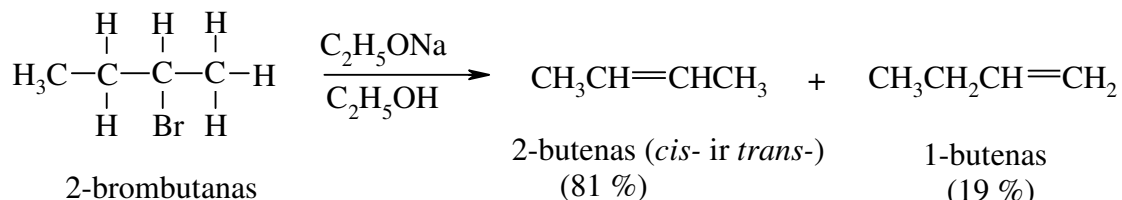
Halogenalkanų eliminavimo reakcijos

Kartu su nukleofilinėmis pakaitų (S_N) visada vyksta ir eliminavimo (E) reakcijos, kurių metu susidaro nesotieji junginiai. Halogenalkanų atveju tai **dehidrohalogeninimo** reakcijos, nes jų metu atsiskyla vandenilio halogenidai:



Šiuo atveju nukleofilas reaguoja kaip stipri bazė, atplėšdamas iš β -padėties protoną.

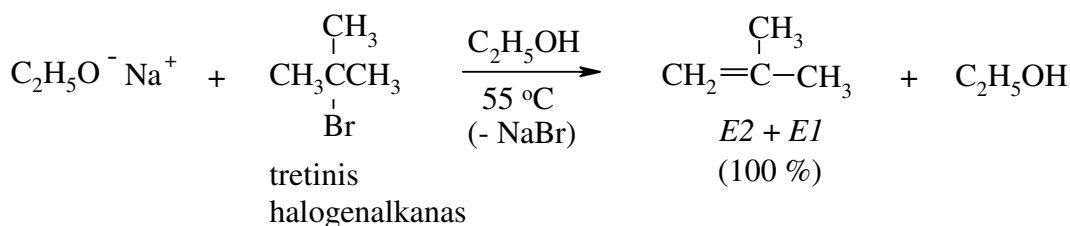
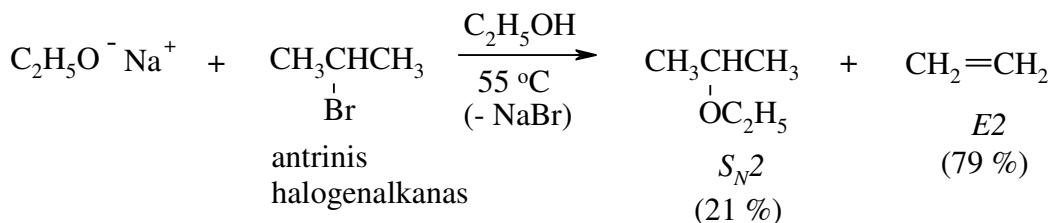
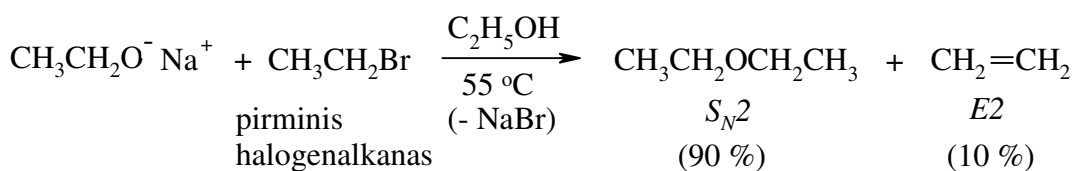
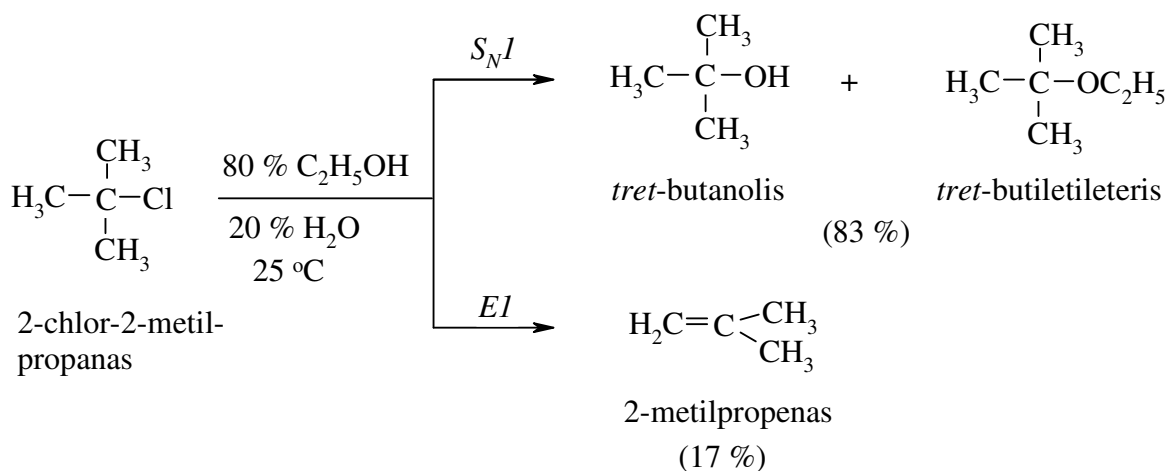
Jeigu eliminavimo reakcijos metu gali susidaryti keletas izomerinių alkenų, tai vyrauja tas, kuris turi daugiau alkilgrupių prie dvigubąjo ryšio (Zaicevo taisyklė) (vandenilio atomas atsiskyla nuo gretimo mažiausiai vandenilių turinčio C atomo):



Kaip ir pakaitų reakcijos, eliminavimo reakcijos taip pat gali būti monomolekulinės (simbolis $E1$) ir bimolekulinės (simbolis $E2$).

Kokios reakcijos – pakeitimo (S_N) ar eliminavimo (E) – vyraus, priklauso nuo konkretaus substrato struktūros ir reakcijos sąlygų: tretiniams halogenalkanams būdingos S_N1 ir $E1$ reakcijos, pirminiems –

S_N2 ir $E2$. Didėjant nukleofilo stiprumui, auga S_N2 ir $E2$ reakcijų dalis, o poliniai tirpikliai skatina S_N1 ir $E1$ reakcijas:



Pirminiams halogenalkanams būdingesnės S_N , o tretiniams – E reakcijos.

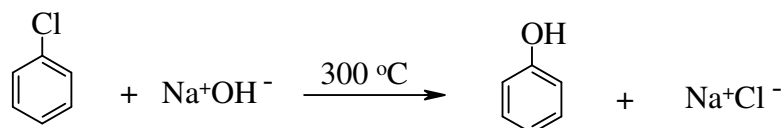
9.2. Halogenalkenai ir halogenarenai

Skirtingai nuo halogenalkanų, halogenarenų ArHal ir halogenalkenų $\text{RCH}=\text{CHHal}$ halogeno atomas sunkiai keičiamas. Dėl halogeno atomo laisvos elektronų poros sąveikos su arenų ir alkenų dvigubaisiais ryšiais ryšys $\text{C}-\text{Hal}$ tampa trumpesnis ir tvirtesnis, negu halogenalkanų molekulėse:

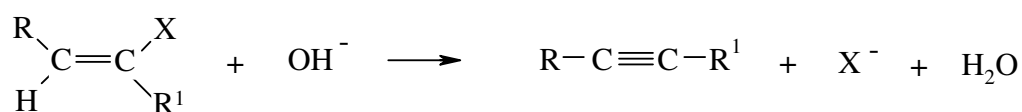


Kad vyktų halogenalkenų ir halogenarenų reakcijos su nukleofilais, reikalingos griežtesnės reakcijų sąlygos, dažniausiai aukštesnė temperatūra. Tačiau tada (100 – 200 °C) nevyksta halogenalkenų S_N reakcijos, o vyrauja pašalinės – eliminavimo, prisijungimo, polimerizacijos.

Halogenarenai su nukleofilais sąveikauja aukštesnėje negu 200 °C temperatūroje. Taip iš chlorbenzeno galima susintetinti fenolį:



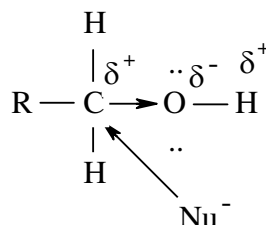
Halogenalkenai su H atomu prie dvigubą C=C ryšio, veikiami koncentruotais šarmų tirpalais, atskelia vandenilio halogenidą ir virsta alkinais:



10. Alkoholiai

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

Dėl didesnio O atomo elektrinio neigiamumo C–O ryšys alkoholiuose yra polinis:



C atomas, turėdamas dalinį teigiamą krūvį, t. y., būdamas elektrofilinis, gali būti atakuojamas nukleofilinių reagentų, t. y., gali vykti nukleofilinio pakeitimo (S_N) reakcijos. Kadangi su šio tipo reakcijomis dažnai konkuruoja eliminavimo (E) reakcijos, alkoholiams būdingos ir pastarosios.

Iš kitos pusės, alkoholiai nukleofilinio pakeitimo (S_N) reakcijose gali būti ir nukleofiliniais reagentais, kadangi O atomas turi laisvą elektronų porą.

Dėl O–H ryšio poliškumo H įgauna dalinį teigiamą krūvį, dėl ko alkoholiai yra silpnos rūgštys.

Taigi, alkoholiai turi elektrofilinį C ir nukleofilinį O atomą, kas apsprendžia jų cheminių reakcijų įvairovę. Be to, jie pasižymi silpnomis rūgštinėmis savybėmis, o taip pat reakcijose gali dalyvauti ir angliavandenilio radikalas R.

Taigi, alkoholiams būdingos:

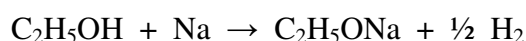
1. S_N reakcijos prie C atomo.
2. E reakcijos.

3. S_N reakcijos, kur nukleofilas – alkoholis.
4. Rūgštinės savybės (silpna OH rūgštis).
5. Radikalo R reakcijos.

10.1. Sotieji monohidroksiliai alkoholiai bei jų reakcijos

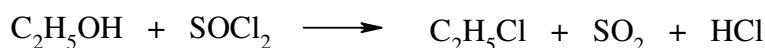
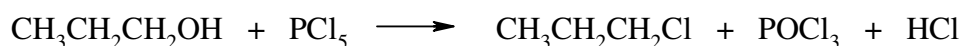
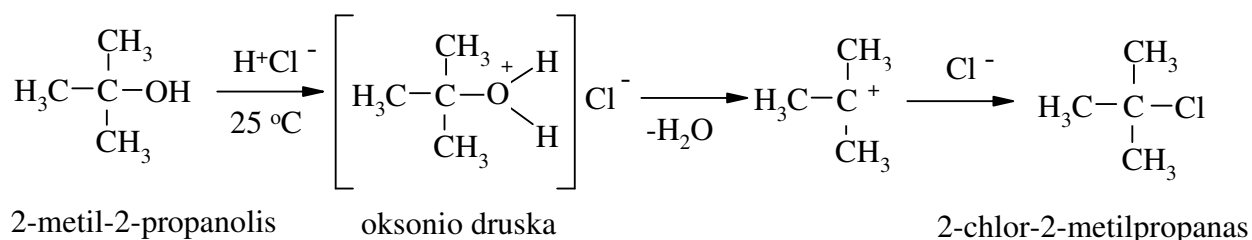
Bendra jų formulė – $C_nH_{2n+1}OH$. Hidroksigrupė pavadinimuose žymima priesaga -olis, o C atomas, prie kurio ji prisijungusi, pažymima skaičiumi: metanolis, etanolis, 2-propanolis.

1. Alkoholiai su šarminiais ir žemės šarminiais metalais reaguoja kaip rūgštys, susidarant alkoksidadams (alkoholiatams) (**rūgštinės savybės**):

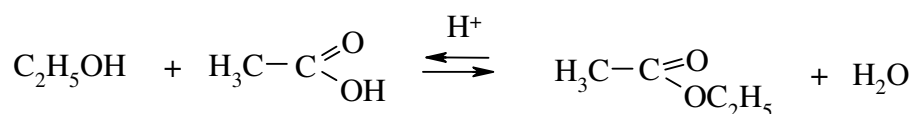


Alkoksidadai naudojami organinėse reakcijose, kaip stipresnės už HO^- bazės.

2. Reaguoja su vandenilio bei fosforo halogenidais bei sulfinilchloridu, sudarydami halogenalkanus (**S_N reakcija**):



3. Reaguodami su mineralinėmis bei karboksirūgštimis, esant rūgštiniais katalizatoriams, sudaro esterius (**S_N – esterinimo – reakcija**):



4. Alkoholių dehidracija (H_2O eliminavimas).

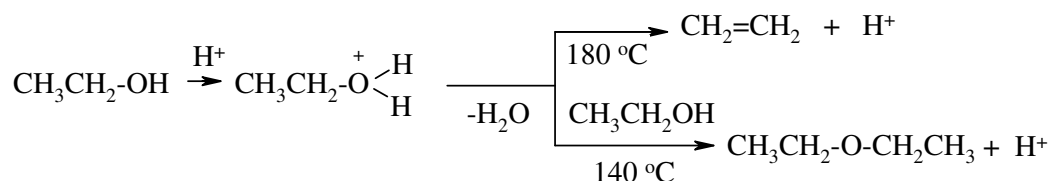
Ji gali būti 2 tipų:

1) **intramolekulinė** dehidracija (vidinė molekulinė), kai H_2O atskyla iš vienos alkoholio molekulės – susidaro alkenai (*E* reakcija).

2) **intermolekulinė** (tarpmolekulinė) dehidracija, kai H_2O atskyla iš dviejų alkoholio molekulių – susidaro eteriai (S_N reakcija).

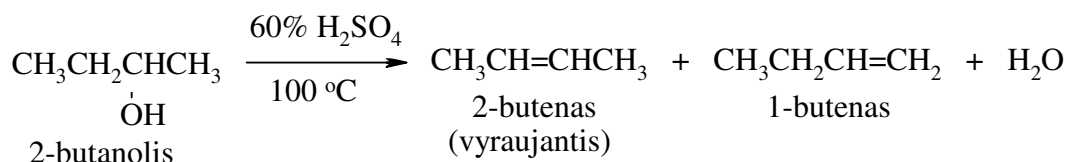
Dažniausiai dehidratavimui naudojama sieros arba fosforo rūgštys (H_2SO_4 arba H_3PO_4). Kas susidarys – alkanas ar eteris – priklauso nuo alkoholio ir rūgšties santykio, reakcijos temperatūros, alkoholio tipo (1° , 2° ar 3°).

Eteriai susidaro dehidratuojantis tik pirminiams alkoholiams. Ši reakcija vyksta šiek tiek žemesnėje temperatūroje, negu alkenų susidarymas:



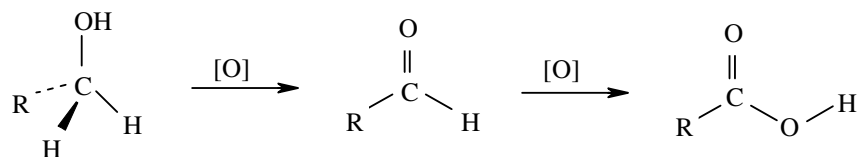
Lengviau už pirminius dehidratuojasi antriniai alkoholiai, dar lengviau – tretiniai, kurių tarpinis karbokatijonas yra stabiliausias).

Jei dehidratuojantis alkoholiui gali susidaryti keli izomeriniai alkenai, tai vyrauja tas, kuris turi daugiau alkilgrupei prie dvigubąjį ryšio (protonas atskyla nuo gretimo hidroksigrūpei mažiausiai vandenilių turinčio C atomo) – **Zaicevo** taisyklė:

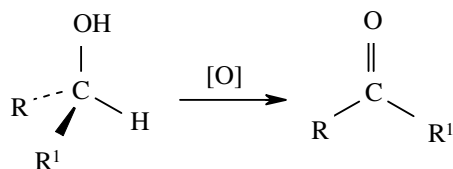


5. Alkoholių oksidacija.

Pirminiai alkoholiai oksiduojasi į aldehidus arba rūgštis:

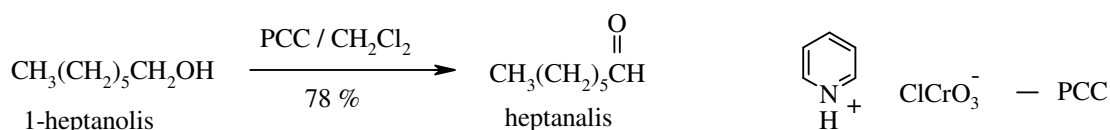


Antriniai alkoholiai oksiduojasi į ketonus:

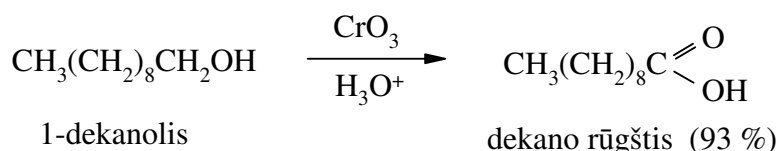


Tretiniai alkoholiai atsparūs oksidacijai, bet, veikiant stipriems oksidatoriams, nutrūksta C–C ryšiai ir susidaro ketonų bei rūgščių mišiniai.

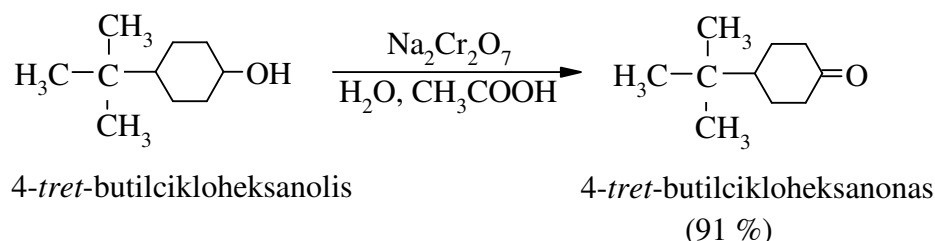
Pirminiai alkoholiai oksiduojasi į aldehidus ar rūgštis priklausomai nuo naudojamo reagento. Laboratorinėmis sąlygomis pirminių alkoholių oksidacijai į aldehidus naudojamas piridinio chlorchromatas $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+\text{CrO}_3\text{Cl}^-$ (PCC) dichloretane:



Dauguma oksidatorių, taip pat ir CrO_3 bei $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, vandeniniame rūgščiame tirpale oksiduoja pirminius alkoholius į karboksirūgštis. Šių reakcijų tarpiniai produktai yra aldehidai, bet jie neišskiriami, nes reakcija vyksta toliau:

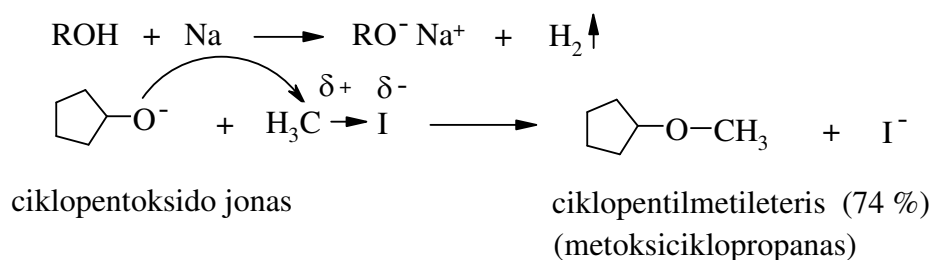


Antriniai alkoholiai į ketonus oksiduojasi visais atvejais, nepriklausomai nuo oksidatoriaus (PCC ar $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$):

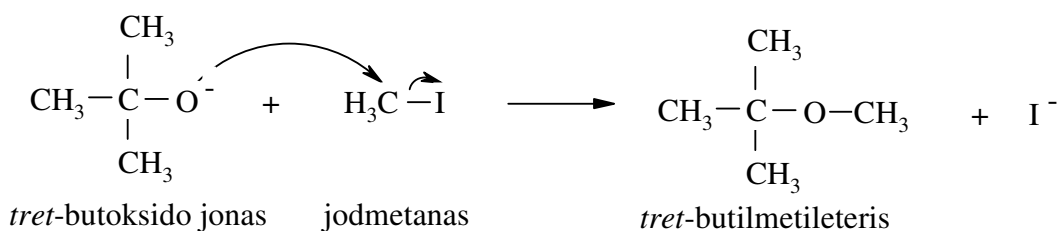


6. Eterių gavimas.

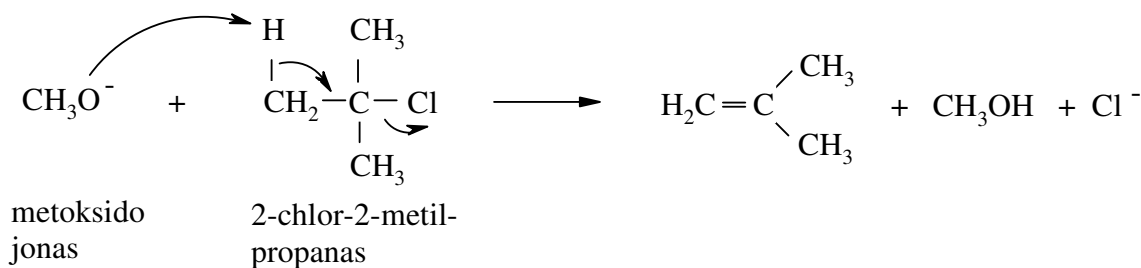
Alkoholiai gali būti paversti eteriais, atitinkamo alkoksido jonui reaguojant su alkilhalogenidu. Ši reakcija vadinama Viljamsono (Williamson) eterių sinteze:



Nesimetrinius eterius geriau sintetinti iš šakotesnio alkoksido ir mažiau šakoto alkilhalogenido. Pvz., *tret*-butilmetileterį geriau sintetinti taip:



negu taip:

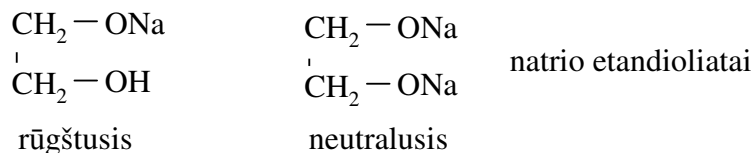


Antruoju atveju vyraujanti būtų ne S_N , o E reakcija, kur metoksido jonas reaguoja kaip bazė, atplėšdamas iš β -padėties protoną.

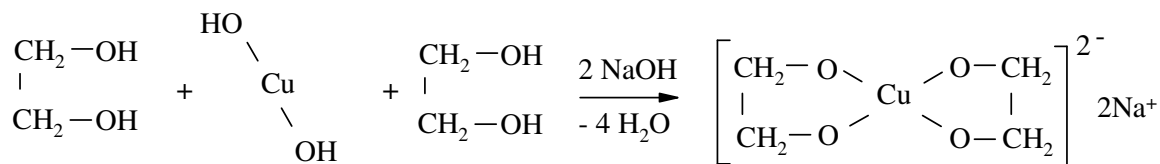
10.2. Daugiahidroksiliai alkoholiai (polioliai)

Tai alifatiniai junginiai, turintys savo molekulėse dvi ar daugiau hidroksigrupių.

Daugeliu atvejų jie reaguoja kaip tipiški alkoholiai, sudarydami rūgščiuosius ir neutraliuosius alkoksidas (alkoholiatas), eterius, esterius, halogendarinius, pvz.:

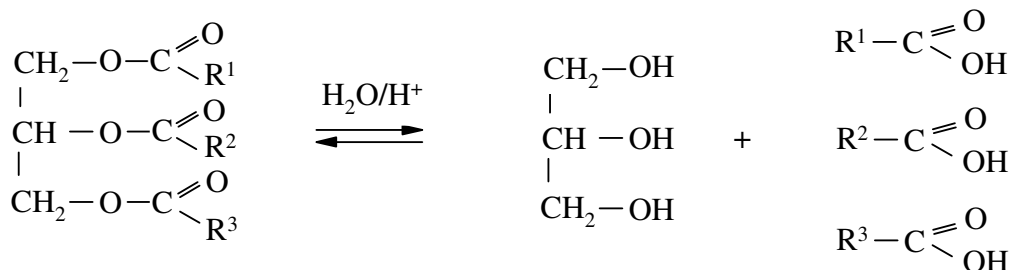


Dėl -I efekto vienos ar kelių hidroksigrupių kitų atžvilgiu polioliai yra stipresnės rūgštys, negu monohidroksiliai alkoholiai, dėl ko reaguoja ne tik su šarminiais ir žemės šarminiais metalais, bet ir su netirpiais sunkiųjų metalų hidroksidais – poliolių greta esančių hidroksigrupių O atomai gali sudaryti koordinacinius ryšius su sunkiųjų metalų katijonais. Pvz., etandiolis su vario hidroksidu šarminėje terpėje sudaro vandenyje tirpų mėlynos spalvos kompleksinį vario etandioliatą:

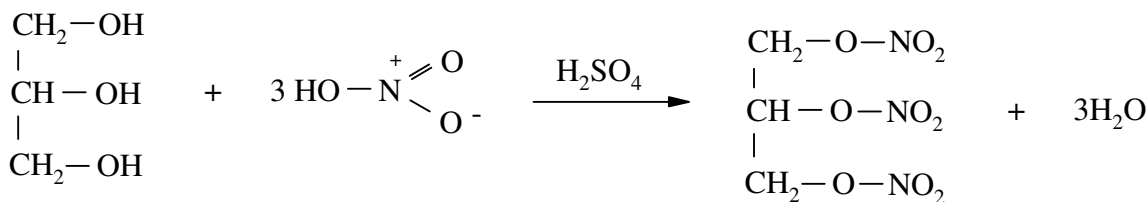


Tai polihidroksilių alkoholių, turinčių prie gretimų anglies atomų hidroksigrupes, atpažinimo reakcija.

Labai svarbus šios klasės junginys yra trihidroksilis alkoholis glicerolis (1,2,3-propantriolis). Jis paplitęs visuose gyvuosiuose audiniuose ir susidaro, hidrolizuojantis lipidams (riebalams ir aliejams), kurie yra aukštesniųjų riebalų rūgščių ir glicerolio esteriai:

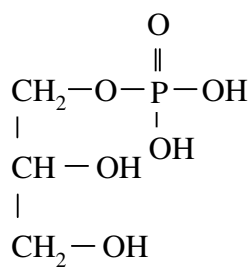


Su azoto rūgštimi glicerolis sudaro esterį – glicerolio trinitratą (nitrogliceriną):

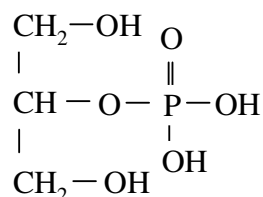


Glicerolio trinitratas naudojamas medicinoje stenokardijos priepuolių metu kaip greitai kraujagysles praplečianti medžiaga.

Glicerolis sudaro esterius ir su fosforo rūgštimi. Biologinėse sistemose labai svarbūs du jo monoesteriai – α - ir β -glicerolfosfatai:



α -glicerolfosfatas



β -glicerolfosfatas

Šių junginių yra fosfolipidų lecitinų sudėtyje, kurių daug yra smegenyse, kepenyse, kiaušinio trynyje, augalų sėklose, aliejuose.

11. Fenoliai

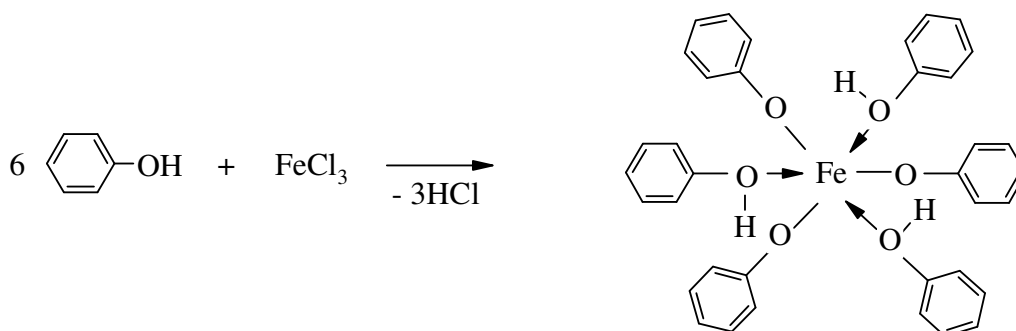
Fenoliuose hidroksigrupė yra sujungta su aromatinio žiedo sp^2 hibridizuotu anglies atomu.

Fenoliai yra stipresnės rūgštys, negu alkoholiai. Disocijavus fenoliui, susidaro patvarus fenoliato jonas, kuriame neigiamas krūvis yra delokalizuotas aromatiniame žiede:



Dėl tos pačios priežasties (neigiamas krūvis nesusikoncentravęs ant deguonies atomo) fenoliato jonas sunkiau prisijungia protoną, todėl yra silpnesnė bazė, negu alkoholiato.

Fenoliai su trivalentės geležies chlorido tirpalu sudaro spalvotus kompleksinius fenoliatų:

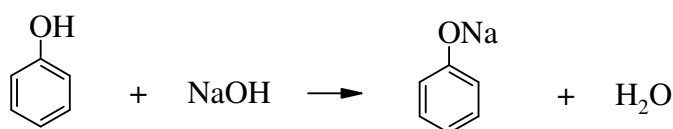


Fenoliai sudaro violetinės spalvos kompleksinį junginį, krezoliai – mėlynos. Ši reakcija naudojama kokybinei fenolių analizei.

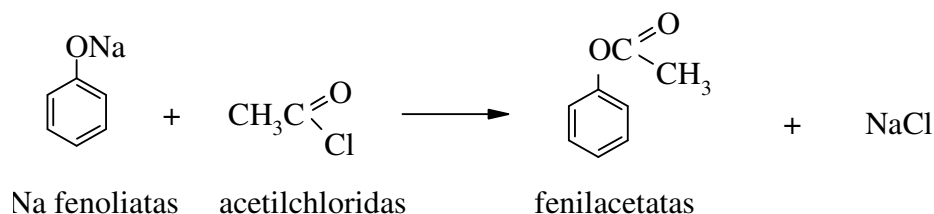
Fenoliuose hidroksigrupė ir benzeno žiedas labai veikia vienas kitą, kas lemia fenolių savybių specifiškumą.

Fenolių reakcijos, kurių metu nutrūksta O–H ryšys, yra analogiškos alkoholių reakcijoms:

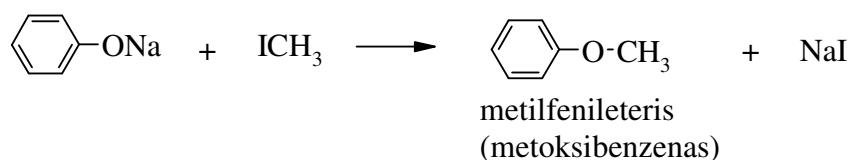
1. Dėl stipresnių rūgštinių savybių fenoliai sudaro fenoliatų ne tik su aktyviais metalais, bet ir su šarmais vandeniniuose tirpaluose:



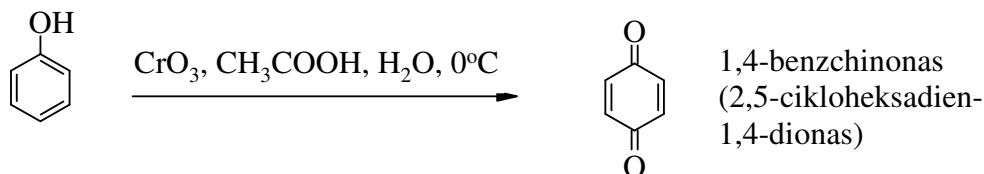
2. Esterių susidarymas. Fenoliai sunkiau reaguoja su rūgštimis, negu alkoholiai. Jų esteriai gaunami, veikiant fenoliatus rūgščių halogenanhidridais:



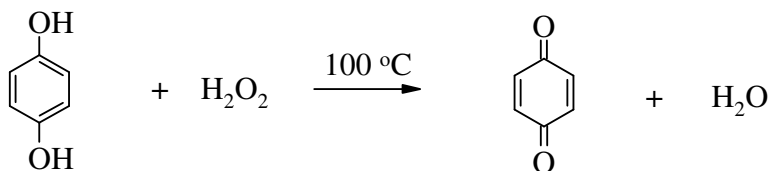
3. Fenolių eteriai. Jie gaunami, veikiant fenoliatus alifatinių arba aromatinių angliavandenilių halogendariniais:



4. Fenolių oksidacija. Oksiduojantis fenoliams rūgščioje terpėje, susidaro chinonai:



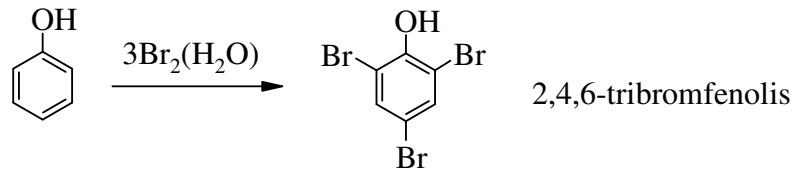
Įdomu, kad šios reakcijos taikymo pavyzdžių yra gyvojoje gamtoje. Štai kai kurie *Brachynus* šeimos vabalai yra tikri „artilristai“. Pasinaudodami šia reakcija, jie „apšaudė“ vorus ir net varles bei peles karštu benzchinono tirpalu. Šie vorai turi tam tikras hidrochinono ir vandenilio peroksido „saugyklas“. Kilus pavojui, šie reagentai specialiose ertmėse sumaišomi – vyksta cheminė reakcija, kurios metu reakcijos mišinys išyla iki 100 °C temperatūros ir jis išpurškiamas į užpuoliką:



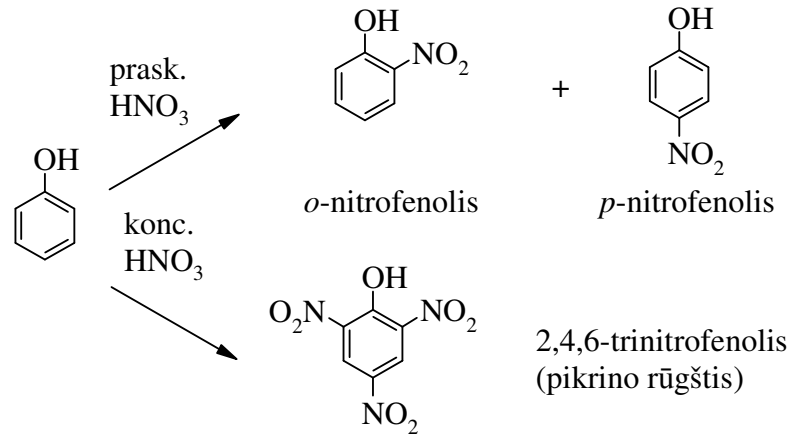
Kadangi chinonas pasižymi dirginančiomis savybėmis, tai toks karštas tirpalas, patekęs į užpuoliko akis, gali sukelti negrįžtamus pažeidimus.

5. Fenoliams būdingos elektrofilinės pakaitų (S_E) reakcijos, kuriose jie gerokai aktyvesni už benzeną (–OH grupė – elektronų donorinė, todėl aktyvuoja aromatinį žiedą):

a) brominti galima net bromo vandeniu:

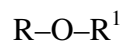


b) nitrinti galima ir praskiesta, ir koncentruota azoto rūgštimi:



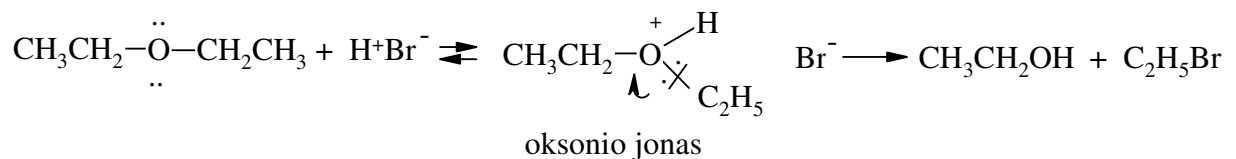
12. Eteriai

Eteriais vadinami junginiai, kuriuose du vienvalenčiai angliavandenilių radikalai yra susijungę deguonies atomu:



Eterių molekulėje aktyvus yra $-\text{O}-$ atomas.

Kaitinant dialkileterius su labai stipriomis rūgštimis (HI, HBr, H_2SO_4), skyla $\text{C}-\text{O}$ ryšys ir susidaro atitinkamas halogenalkanas ir alkoholis:



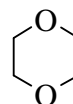
Jeigu eteryje yra tik pirminės ir antrinės alkilgrupės, tai O atomas pasilieka prie šakotesnio radikalo, o jei eteryje yra tretinės alkilgrupės, tai prie šakotesnio radikalo jungiasi halogenas.

Cikliniai eteriai: epoksidai

Dauguma ciklinių eterių savo cheminėmis savybėmis nesiskiria nuo aciklinių: jie yra taip pat inertiški daugumos reagentų atžvilgiu, todėl naudojami kaip tirpikliai, pvz.,



tetrahidrofuranas

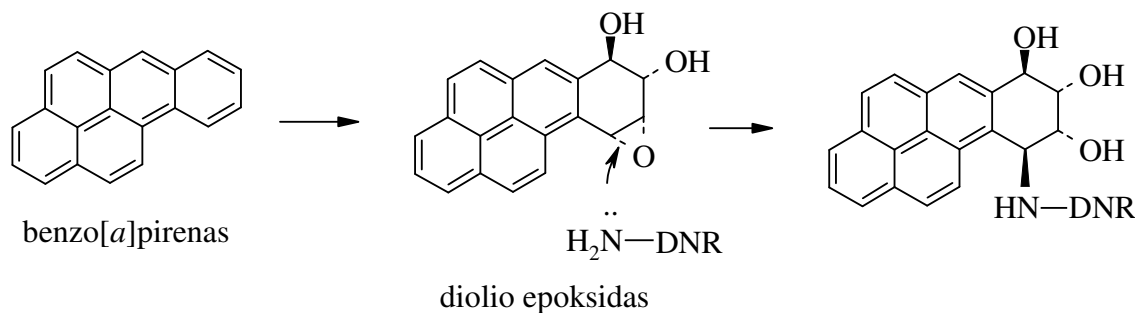


dioksanas

Bet yra ciklinių eterių grupė, kuri skiriasi savo cheminėmis savybėmis nuo kitų eterių – tai trinariai cikliniai eteriai, vadinami epoksidais arba oksiranais:



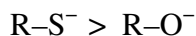
Šie junginiai yra labai reakingi, linkę gana švelniomis sąlygomis, atsiveriant žiedui, dalyvauti prijungimo reakcijose. Šia trinario žiedo savybe aiškinamas ir policiklinių angliavandenilių kancerogeniškumas:



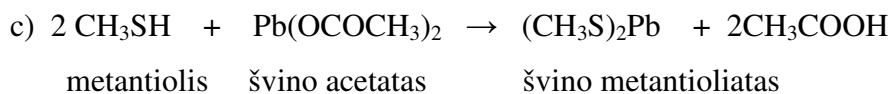
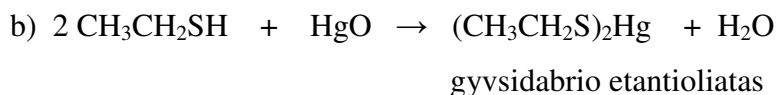
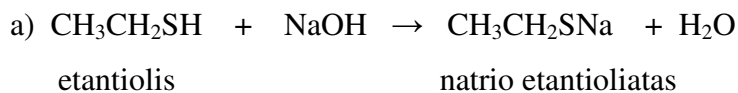
Vykstant metabolitinei oksidacijai, benzpirenas arba kiti policikliniai angliavandeniliai, kurių yra, pvz., cigarečių dūmuose, virsta diolio epoksidu, kuris reaguoja su ląstelių DNR aminogrupėmis. Dėl to DNR pakinta ir negali normaliai atlikti savo funkcijų.

13. Tioliai (tioalkoholiai)

Tai junginiai, kurių molekulėse yra merkaptų ($-\text{SH}$) grupė. Bendra jų formulė – $\text{R}-\text{SH}$. Tai analogiški alkoholiams sieros dariniai, pasižymintys stipresnėmis rūgštinėmis savybėmis, negu atitinkami alkoholiai, nes alkilsulfido jonai yra stabilesni už alkoksido jonus (sieros atomo spindulys yra didesnis už deguonies ir dėl to neigiamas krūvis efektyviau delokalizuojasi ant sieros atomo):



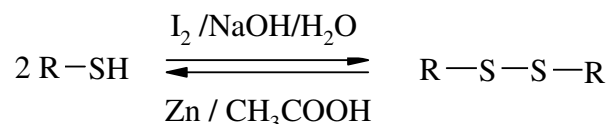
Tioliai, skirtingai nuo alkoholių, reaguoja ne tik su šarminiais bei žemės šarminiais metalais, bet ir su šarmais, sunkiųjų metalų oksidais bei druskomis:



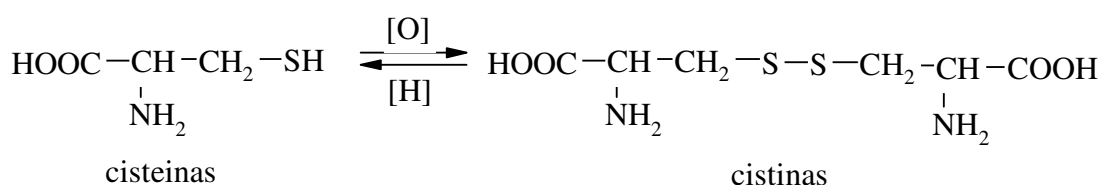
Sunkiųjų metalų druskos (gyvsidabrio, švino, kadmio, stibio) vadinamos tiolių nuodais, nes, patekusios į organizmą, reaguoja su fermentų merkaptogrupėmis ir juos pasyvuoja, dėl ko šie negali

atlikti savo funkcijų. Todėl priešnuodžiai, apsinuodijus šiais sunkiaisiais metalais, yra junginiai, turintys merkaptogrupes, pvz., apsinuodijus gyvsidabriu, arsenu – 2,3-dimerkapto-1-propanolis.

Oksiduojant tiolius silpnais oksidatoriais (jodu šarminėje terpėje, geležies trichloridu, vandenilio peroksidu), gaunami disulfidai, kurie lengvai redukuojasi į tiolius:



Disulfidų lengvas redukavimasis ir tiolių oksidavimasis labai svarbus gyvuosiuose organizmuose vykstančiose oksidacijos-redukcijos reakcijose. Pvz., lengvas aminorūgšties cisteino virtimas cistitu turi įtakos tretinės baltymų struktūros palaikymui:

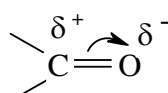


S-S tiltelis palaiko tretinę baltymų struktūrą

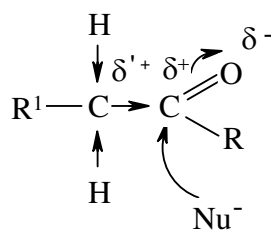
Labiausiai organizme paplitęs tiolis – kofermentas A, žymimas KoA-SH. Jis yra labai svarbus organizme vykstančiuose apykaitos procesuose, aktyvuoja karboksirūgštis, paversdamas jas esteriais (acilinimo kofermentas).

14. Aldehidai ir ketonai

Aldehidai ir ketonai savo struktūroje turi aktyvią polinę karbonilgrupę, kuri ir lemia šių junginių savybes:



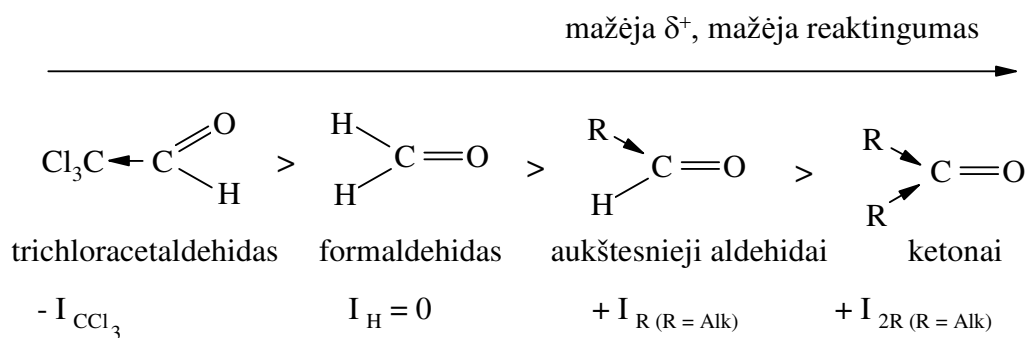
Karbonilgrupės sp^2 hibridizuotas C atomas sudaro tris σ -ryšius, esančius vienoje plokštumoje, ir π -ryšį su deguonimi, kuris susidaro, persiklojant nehibridizuotai C atomo p atominei orbitalei su deguonies p atomine orbitale. Dėl skirtingo C ir O atomų elektrinio neigiamumo π -ryšys, esantis tarp jų, smarkiai poliarizuotas. Dėl to karbonilgrupės C atomas turi dalinį teigiamą krūvį δ^+ , o O atomas – dalinį neigiamą krūvį δ^- . Kadangi C atomas elektronodeficitinis, jį gali atakuoti nukleofilai. α -Padėties C atomas taip pat turi dalinį teigiamą krūvį δ^+ , dėl ko jis patraukia į save C-H ryšio elektronus, ir vandenilis tampa judriu:



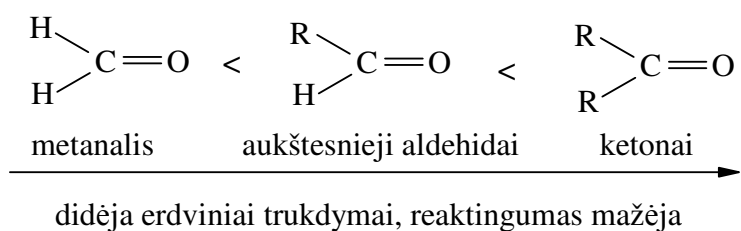
Karbonilgrupės C atomo nukleofilinės atakos lengvumas priklauso nuo šių faktorių:

- 1) C atomo dalinio teigiamo krūvio δ^+ dydžio,
- 2) jo prieinamumo (erdvinių trukdymų),
- 3) terpės rūgštinių-bazinių savybių.

Dalinio teigiamo krūvio dydis ant karbonilinio C atomo priklauso nuo su juo susijusių grupių elektroninių efektų. Atsižvelgiant į šiuos efektus, teigiamas C atomo krūvis aldehiduose ir ketonuose mažėja taip:

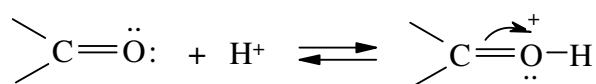


Keičiant H atomą didesnės apimties organiniais radikalais, C atomas tampa sunkiau prieinamas nukleofilams, dėl ko reaktingumas mažėja:



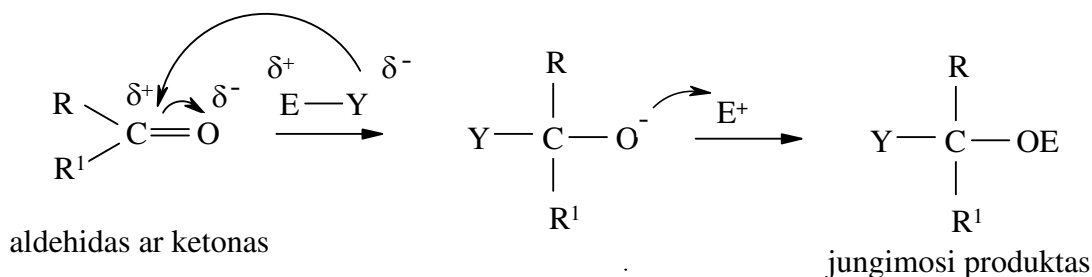
Taigi, ir dėl dalinio teigiamo krūvio ant karbonilinio C atomo dydžio, ir dėl erdvinių trukdžių aldehidai lengviau reaguoja su nukleofilais, negu ketonai.

Rūgščioje terpėje karbonilgrupės aktyvumas padidėja dėl deguonies atomo protonizacijos:



Teigiamo krūvio deguonies atomas dar stipriau patraukia link savęs π -ryšio elektronus, dėl ko padidėja C atomo dalinis teigiamas krūvis.

Aldehidams ir ketonams būdingos nukleofilinio prisijungimo A_N reakcijos, kuriose aldehidai yra reaktingesni, negu ketonai. Bendra proceso schema atrodo taip:



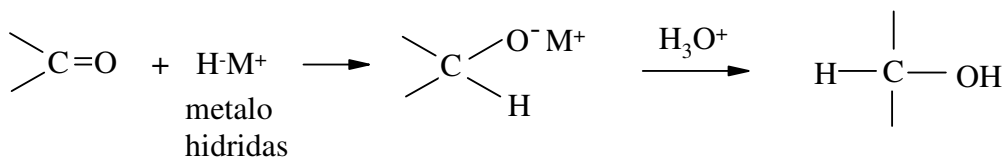
Iš pradžių nukleofilas atakuoja karbonilinį C atomą, o po to prie deguonies atomo jungiasi elektrofilas.

Kartais A_N reakcijas lydi eliminavimas.

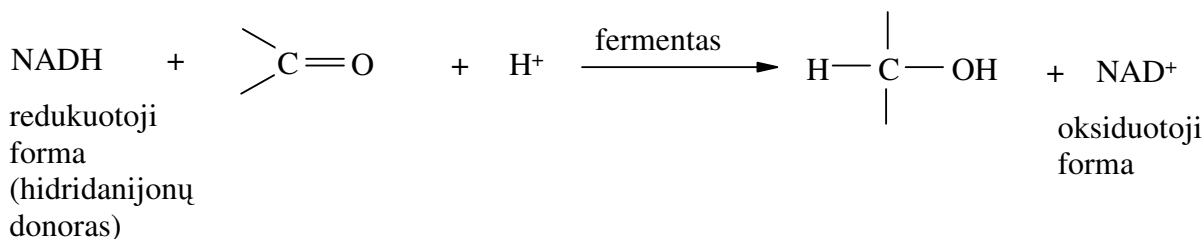
1. Nukleofilinio prijungimo (A_N) prie karbonilgrupės reakcijos:

a) Metalų hidridų (LiH , NaH , $LiAlH_4$, $NaBH_4$) jungimasis (redukcija).

Čia hidrido jonas H^- nukleofiliškai atakuoja karbonilinį C atomą. Hidrolizuojantis susidariusiam produktui, gaunami pirminiai (iš aldehydų) arba antriniai (iš ketonų) alkoholiai:

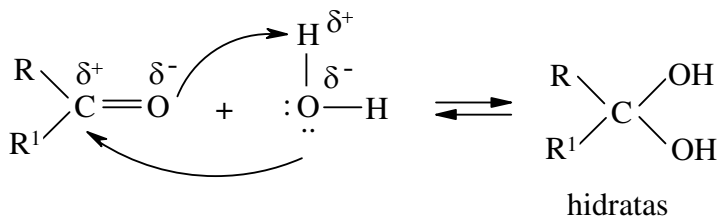


Analogiškai karbonilgrupė redukuojama ir organizme:

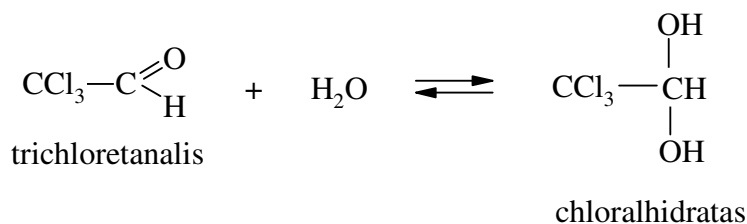


b) Vandens prijungimas.

Aldehydai ir ketonai prijungia vandenį, sudarydami hidratas:

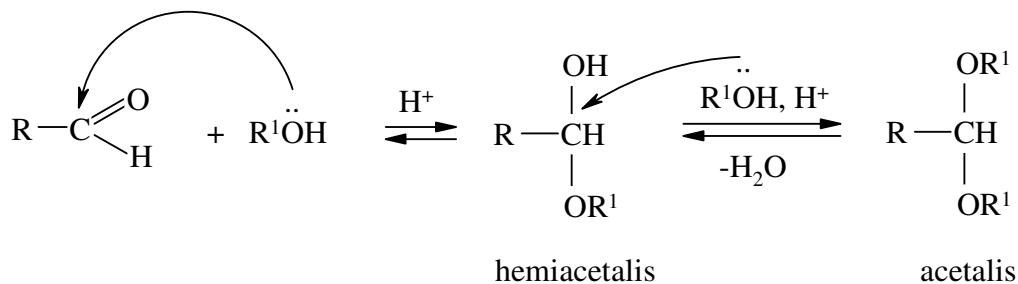


Dauguma jų yra napatvarūs ir egzistuoja tik vandeniniuose tirpaluose. Kai aldehydų molekulėje α -padėtyje yra elektronų akceptorinė grupė, susidaro patvarūs hidratatai, pvz., chloralhidratas – vienas pirmųjų migdomųjų vaistų:

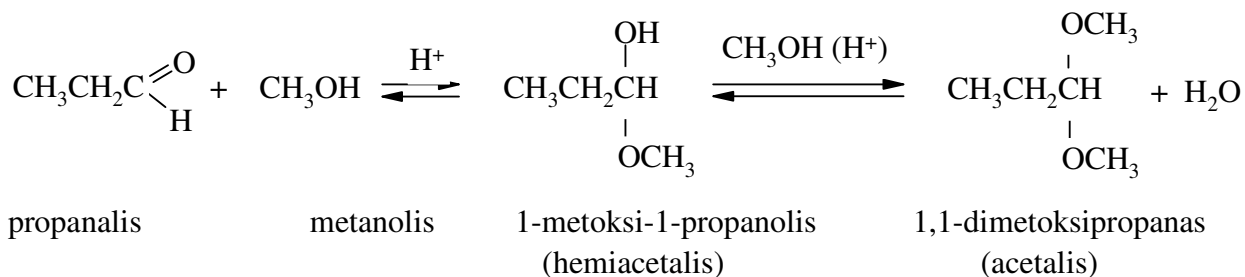


c) *Alkoholių prijungimas.*

Aldehidai ir ketonai rūgščioje terpėje prijungia alkoholio molekulę – susidaro hemiacetaliai, kurie, prijungdami dar vieną alkoholio molekulę, virsta acetaliais:



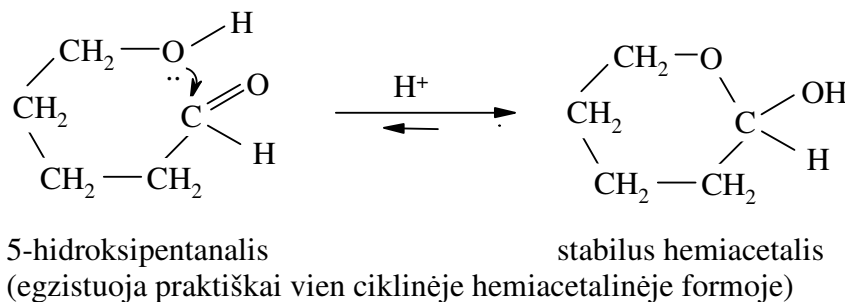
Pvz., taip reaguoja propanalis su metanoliu:



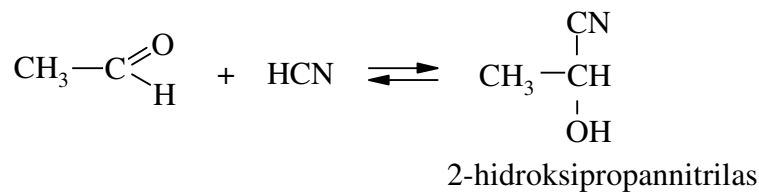
Acetaliai yra malonaus gėlių kvapo.

Kadangi acetaliai lengvai susidaro ir skyla, ši reakcija atliekama, kai reikia apsaugoti karbonilgrupę.

Jei hidroksi- ir formilgrupės yra vienoje molekulėje, gali vykti intramolekulinė ciklizacija, susidarant hemiacetaliams:



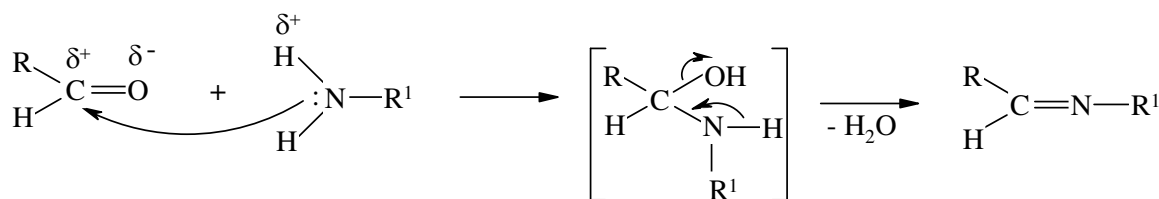
d) *Vandenilio cianido prijungimas:*



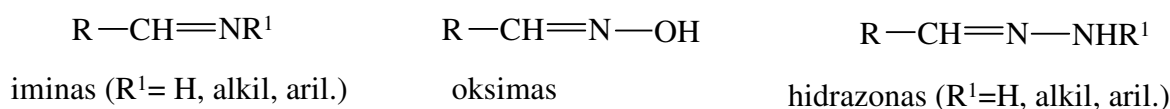
Hidroksinitrilai (arba cianhidrinai) lengvai virsta hidroksirūgštimis, aminorūgštimis, aminorūgštimis.

2. Nukleofilinio prijungimo prie karbonilgrupės reakcijos, kurias lydi eliminavimas.

N-nukleofilams (amoniakui NH_3 ir pirminiams aminams R-NH_2 , hidroksilaminui HO-NH_2 , hidrazinui $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ ir jo dariniams R-NH-NH_2) reaguojant su aldehidais ir ketonais, pirmiausiai susidaro nukleofilinio prijungimo prie C=O grupės produktai (A_N reakcija), vėliau atskykla vanduo (E reakcija):



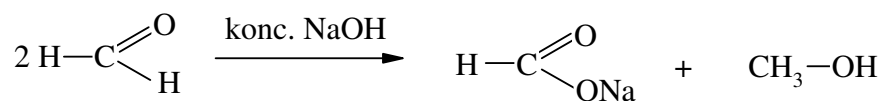
Reaguodami su amoniaku ir pirminiais aminais, aldehidai ir ketonai sudaro iminus ($\text{R}^1=\text{H}$, alkilas), su hidroksilaminu – oksimus ($\text{R}^1=\text{OH}$), o su hidraziniais – hidrazonus ($\text{R}^1=\text{NH}_2$, NHR^2):



3. Oksidacijos-redukcijos reakcijos (tik aldehidams):

a) *Disproporcijos, dismutacijos, Kanicaro (Cannizzaro) reakcija.*

Metanalis bei kiti aldehidai, neturintys α -padėtyse H atomų, veikiami koncentruotų šarmų tirpalų dismutuojasi, t. y., viena aldehido molekulė oksiduojasi į rūgštį (šarminėje terpėje ji virsta atitinkama druska), kita redukuojasi į alkoholį:



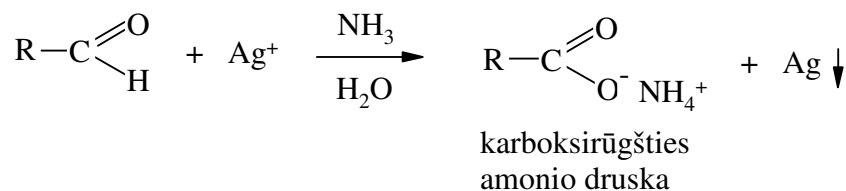
Su ketonais ši reakcija nevyksta.

Dismutacijos reakcija būdinga biologiniams procesams.

b) *Sidabro veidrodžio reakcija (Tolens testas).*

Aldehidai oksiduojasi į rūgštis. Oksiduoti aldehidus galima tiek stipriais oksidatoriais (chromo rūgštimi H_2CrO_4 , kalio permanganatu KMnO_4 , azoto rūgštimi HNO_3), tiek silpnais (šarminiais divalenčio vario ir sidabro junginiais). Net oro deguonis gali juos oksiduoti į rūgštis. Aldehidų oksidacija šarminėje terpėje silpnais oksidatoriais pagrįstos jų atpažinimo reakcijos.

Reaguodami su sidabro oksido amoniakiniu tirpalu, aldehidai redukuoja vienvalentį sidabrą į laisvą, o jis, išsiskyręs ant mėgintuvėlio sienelių, sudaro sidabro veidrodį:

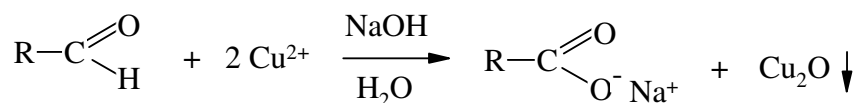


Taigi, aldehidai yra reduktoriai.

Su ketonais sidabro veidrodžio reakcija nevyksta.

c) *Reakcija su divalenčio vario hidroksidu (Fellingio testas).*

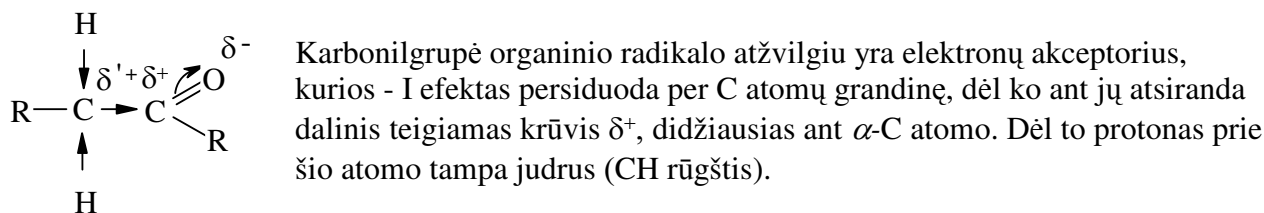
Šildomi su divalenčio vario hidroksido šarminiais tirpalais, aldehidai redukuoja varį iki vienvalenčio ir susidaro raudonos vienvalenčio vario oksido nuosėdos:



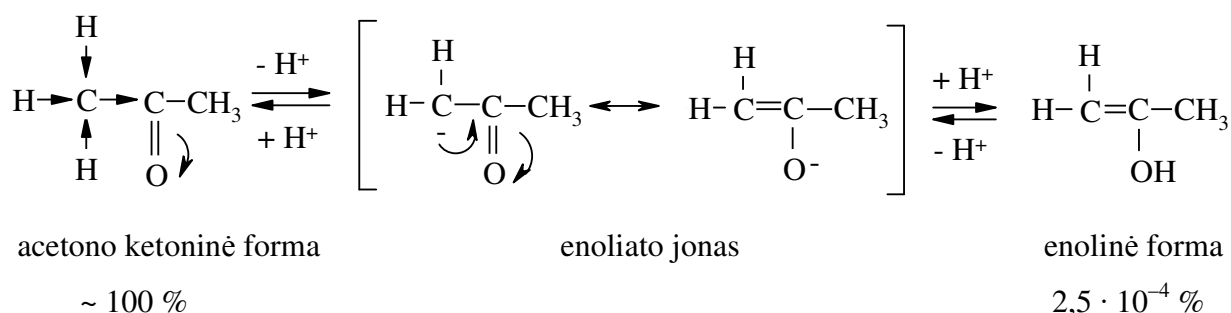
Metanalis redukuoja varį į laisvą metalą, kuris išsiskiria ant mėgintuvėlio sienelių (varinis veidrodis).

4. Reakcijos prie α -anglies atomo:

Karbonilinių junginių α -padėčių H atomai yra jūdri:



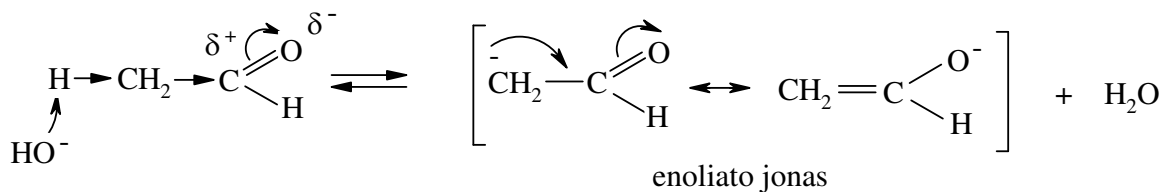
Jūdrius protonas atskilęs gali jungtis prie C=O grupės O atomo – susidaro nesotusis alkoholis su hidroksigrupe prie dvigubojo ryšio – enolis. Toks procesas vadinamas enolizacija:



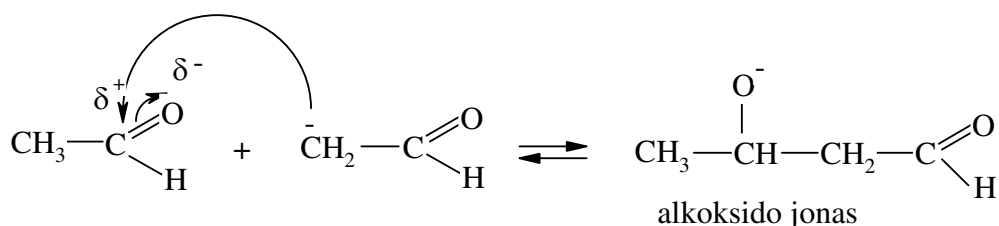
Taigi, acetonas yra pusiausvyrinis viena į kitą virstančių formų mišinys (vyrauja ketoninė forma). Toks reiškinys vadinamas tautomerija, o tos formos – tautomerinėmis.

a) *Aldolinis prisijungimas ir krotoninė kondensacija.*

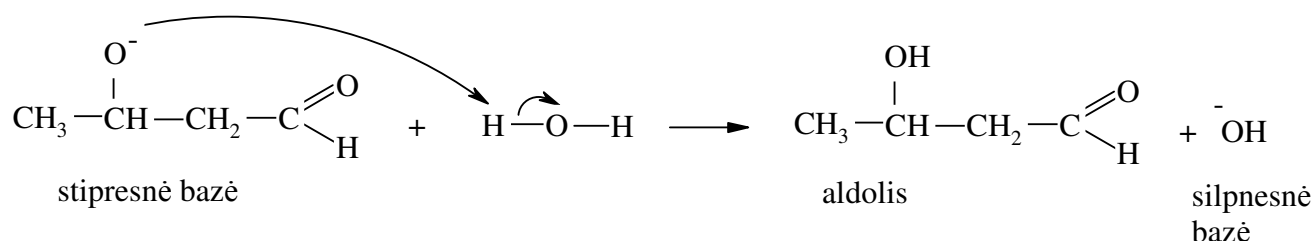
Aldehidai ir ketonai, turintys α -padėtyse H atomus, katalizuojami praskiestų šarmų, gali jungtis tarpusavyje:



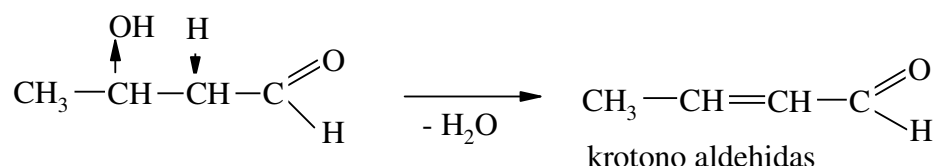
Bazė atplėšia protoną iš acetaldehido molekulės α -padėties C atomo, susidarant rezonanso stabilizuojamam enoliato jonui, kuris reaguoja kaip nukleofilas ir atakuoja kitos acetaldehido molekulės karbonilinį C atomą, susidarant alkoksido jonui:



Alkoksido jonas atplėšia protoną iš H_2O molekulės – susidaro aldolis:



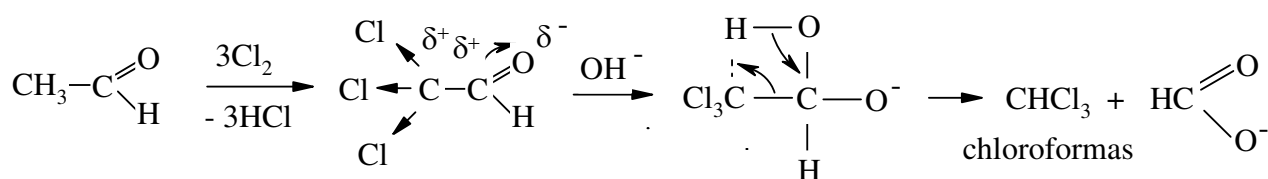
Nuo aldolio pavadinimo tokios reakcijos vadinamos **aldoliniu prisijungimu**. Šildomas aldolis lengvai atskelia vandenį ir virsta krotano aldehidu:



Griežtesnėmis sąlygomis (aukštesnė temperatūra ir pan.) iš acetaldehido iš karto gaunamas krotano aldehidas, todėl tokia reakcija vadinama **krotonine kondensacija**.

b) Reakcijos su halogenais.

Aldehidus ir ketonus veikiant halogenais, jų α -padėties H atomus lengvai pakeičia halogenas. Šarminėje terpėje tokios reakcijos vyksta iki trihalogenmetilkarbonilinių junginių susidarymo, kurie, veikiami šarmų, virsta atitinkamais haloformais (chloroformu, jodoformu, bromoformu):

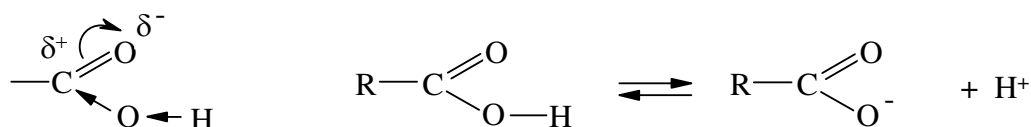


Haloforminėje reakcijoje dalyvauja aldehidai ir ketonai, turintys savo struktūroje acetilgrupę, o taip pat alkoholiai, kurie gali oksiduotis į junginius su šia grupe. Trihalogenmetilkarboniliniuose junginiuose tarpusavyje susijungę C atomai turi dalinius teigiamus krūvius, o tai labai palengvina C–C ryšio skilimą. Ypač tai lengvai vyksta šarminėje terpėje.

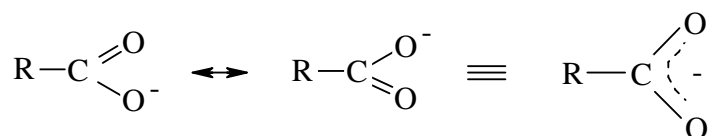
15. Karboksirūgštys ir jų dariniai

Karboksirūgštys – tai organiniai junginiai, kurių struktūroje yra karboksigrupė –COOH. Ji sudaryta iš dviejų atskirų funkcinų grupių – karbonil- >C=O ir hidroksi- –OH, tačiau karboksigrupė nėra paprastas šių dviejų grupių suminis darinys. Tai nauja funkcinė grupė, išsiskirianti savo specifinėmis savybėmis ir suteikianti junginiams rūgštinių savybių.

Karboksigrupės dvigubojo C=O ryšio π elektronai yra pasislinkę elektronų akceptorius, t. y., O atomo link, todėl didesnis elektronų tankis susidaro ties karboksigrupės O atomu (δ^-) ir atitinkamai sumažėja prie C atomo (δ^+), kuris patraukia link savęs hidroksigrupės elektronus, dėl ko susilpnėja vandenilio-deguonies ryšys, ir –OH grupės vandenilis gali atsiskirti, t. y., rūgštis gali disocijuoti:

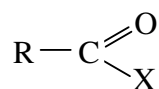


Susidariusio karboksilataniijono neigiamas krūvis delokalizuotas, t. y., pasiskirstęs tarp abiejų O atomų, ką galima pavaizduoti šiomis rezonansinėmis formulėmis:

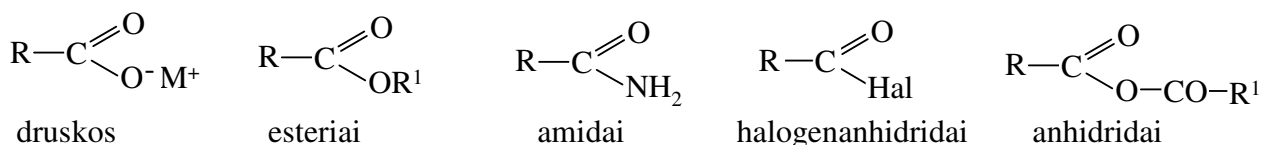


dėl ko jis yra pakankamai stabilus, todėl karboksirūgščių rūgštinės savybės stipresnės, negu alkoholių.

Junginiai, kurių struktūroje yra modifikuota karboksigrupė, priskiriami karboksirūgščių dariniams. Bendra jų formulė yra

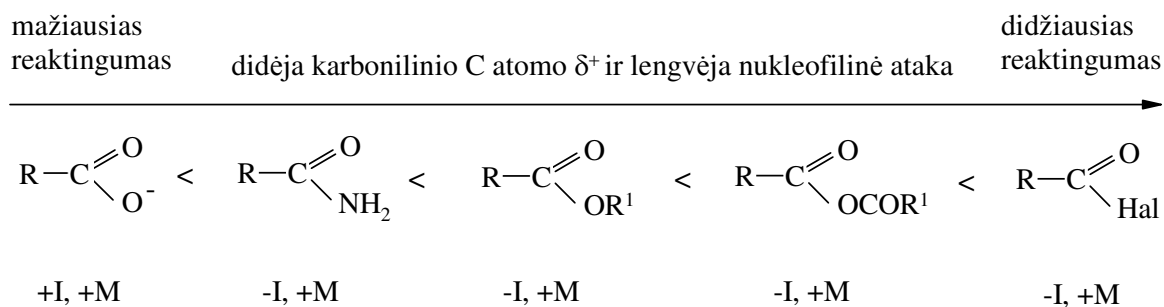


Svarbiausi iš jų yra šie:



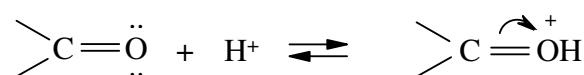
Visų šių junginių hidrolizės produktai – karboksirūgštys. Pagal šį požymį karboksirūgščių funkciniam dariniams galima priskirti ir nitrilus $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$.

Karboksirūgštys ir jų dariniai, kaip aldehidai ir ketonai, turi savo struktūroje karbonilgrupę $>C=O$, tačiau juose C atomo δ^+ yra mažesnis dėl pakaitų X elektronų donorinių savybių ir kinta taip:



C atomo δ^+ didėja, didėjant pakaito -I efektui ir mažėja, didėjant jo +M efektui (arba δ^+ mažėja, didėjant pakaito elektronų donorinėms savybėms).

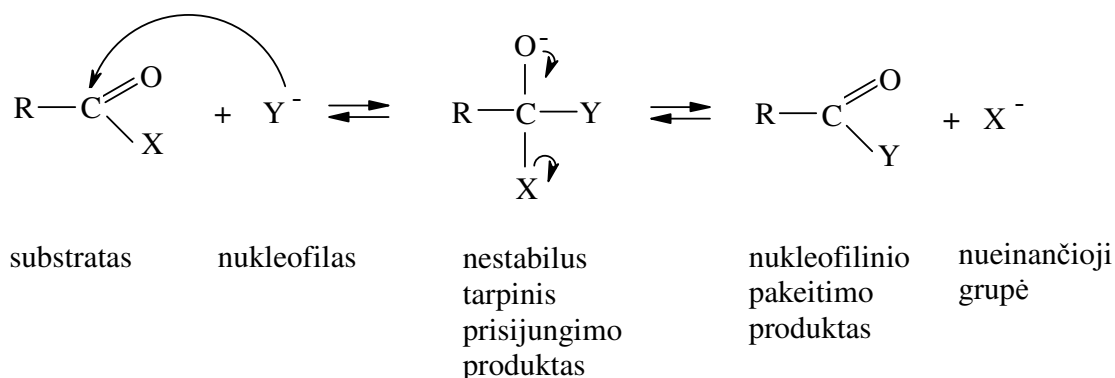
Rūgščioje terpėje karbonilgrupės aktyvumas padidėja dėl O atomo protonizacijos:



Tokia rūgštinė katalizė naudojama, kai reakcijoms vykti nepakanka C atomo elektrofiliškumo.

15.1. Karboksirūgščių ir jų darinių reakcijos

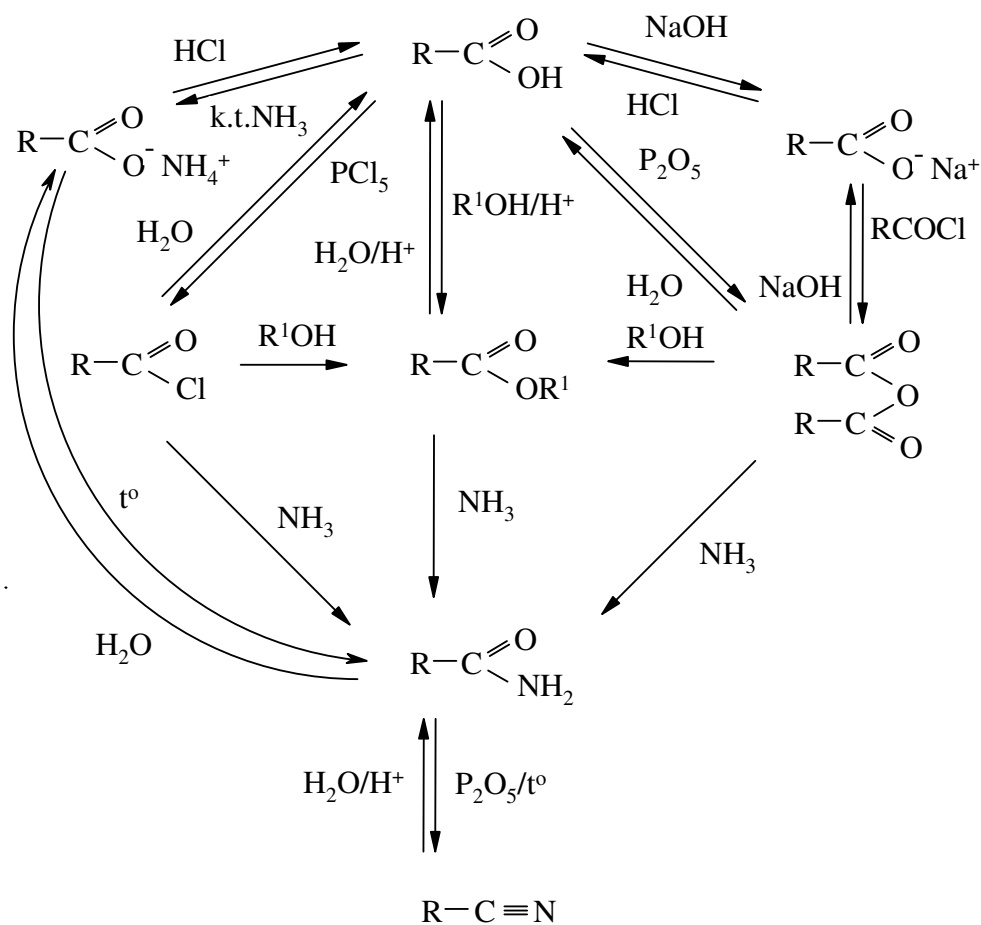
Karboksirūgštims ir jų dariniams charakteringos S_N reakcijos. Jų bendra schema yra tokia:



Tokios reakcijos vyksta, arba esant stipriems nukleofilams Y^- ir lengvai nueinančiai grupei X, arba rūgštinės katalizės sąlygomis (kai nukleofilinei atakai nepakanka C atomo elektrofiliškumo).

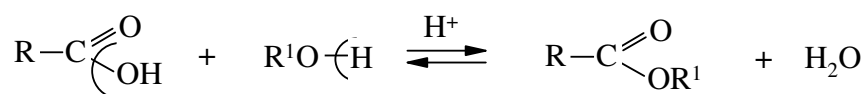
Karboksirūgštys ir jų dariniai S_N reakcijų metu gali virsti vieni kitais.

Karboksirūgščių ir jų darinių tarpusavio virsmų schema

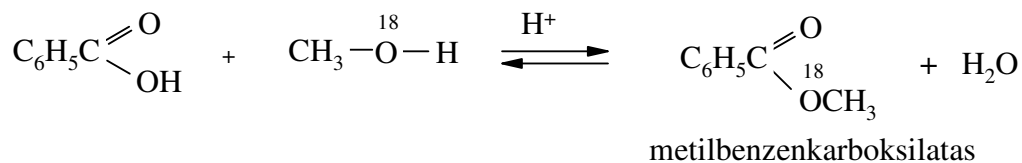


Esterinimo reakcija

Karboksirūgštims reaguojant su alkoholiais, vyksta jų kondensacija ir susidaro esteriai. Ši reakcija vadinama **esterinimo reakcija**:

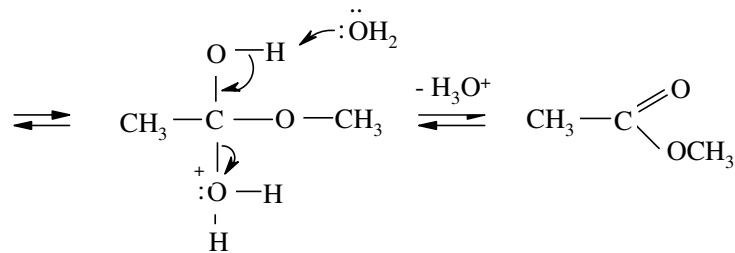
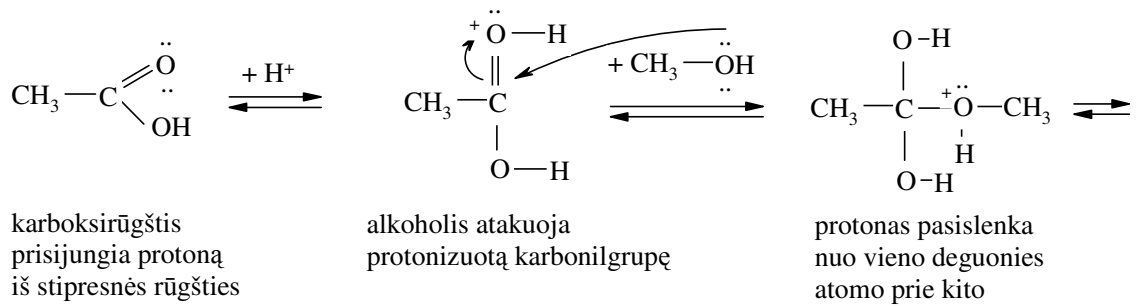


OH grupė atskyla nuo rūgšties molekulės, o H – nuo alkoholio. Tai įrodyta, tiriant benzenkarboksirūgšties reakciją su metanolium, turinčiu žymėtąjį O atomą:



Žymėtasis ¹⁸O atomas aptiktas esterio, o ne vandens molekulėje.

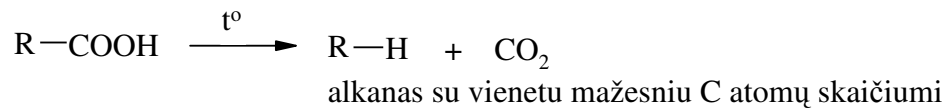
Katalizuojamos rūgščių esterinimo reakcijos vyksta pagal šį mechanizmą:



atskilus H₂O molekulei ir protonui, susidaro esteris

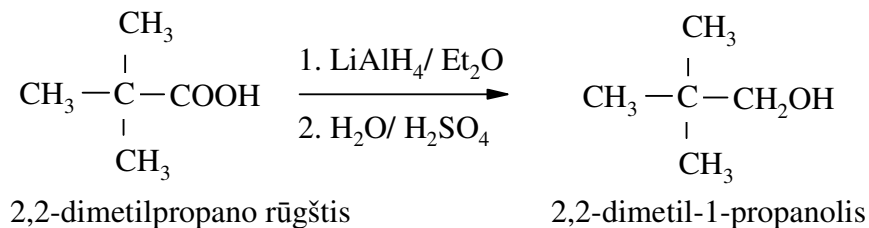
Kitos karboksirūgščių ir jų darinių reakcijos

Kaitinamos rūgštys gali **dekarboksilintis**:

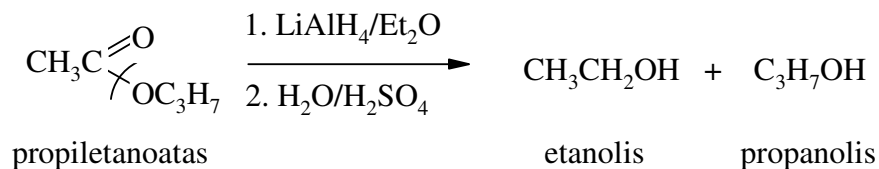


Alifatinės ir aromatinės rūgštys yra gana patvarios ir dekarboksilinasi, kaitinant jų druskų ir natrio hidroksido mišinį.

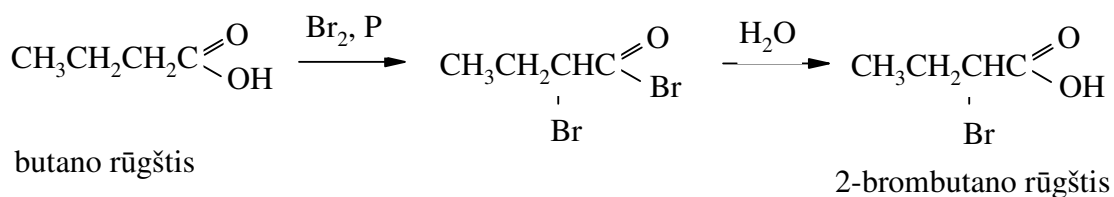
Karboksirūgštys, veikiamos ličio aluminio hidridu ar kitais reduktoriais, **redukuojasi** į pirminius alkoholius:



Redukuojant esterius, susidaro du alkoholiai:

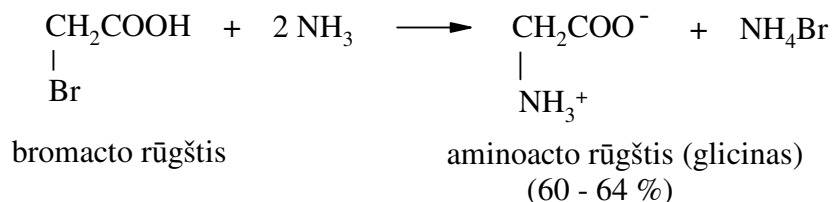
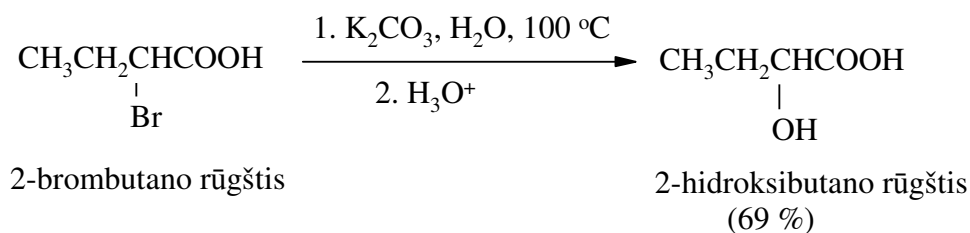


Alifatinėms karboksirūgštims reaguojant su bromu arba chloru, esant fosforo (arba fosforo halogenidų), **susidaro α-halogenrūgštys**. Tai Helio (Hell) - Volhardo (Volhard) - Zelinskio (HVZ) reakcija:



Halogeninimas vyksta tik į α -padėtį. Jei yra daugiau nei vienas molinis ekvivalentas bromo ar chloro, gali susidaryti α, α -dihalogen- arba α, α, α -trihalogenrūgštys.

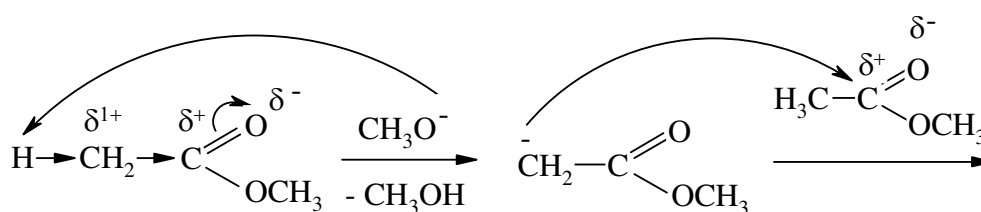
α -Halogenrūgštys yra patogūs intermediatai α -hidroksi- ir α -aminorūgščių sintezėje, nes jos gali reaguoti su įvairiais nukleofilais:



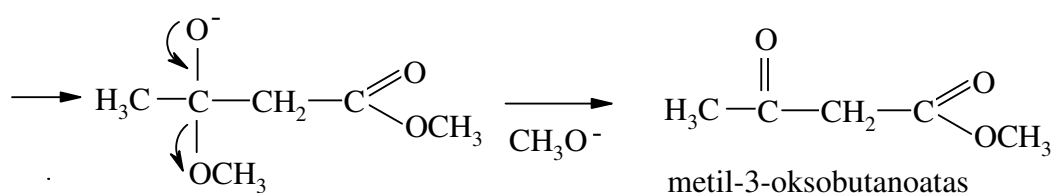
Esterių Klaizeno kondensacija

Esteriai, turintys α -padėtyse H atomus, veikiami stiprių bazių, gali kondensuotis tarpusavyje. Tokia esterių kondensacijos reakcija vadinama **Klaizeno (Claisen) kondensacija**.

Esteriuose, kaip ir aldehiduose bei ketonuose, α -padėties H atomas yra judrus, todėl jį gali atplėšti stiprios bazės:



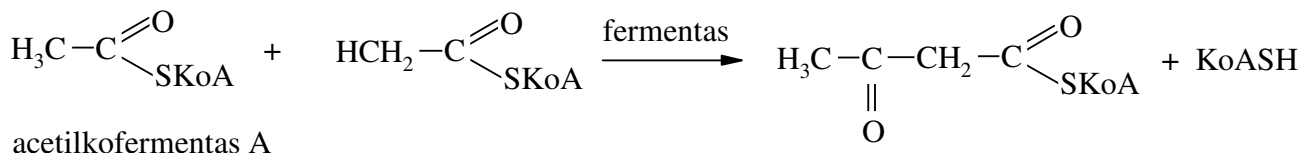
Susidaręs anijonas atakuoja kitos molekulės karbonilinį C atomą:



Susidaro anijonas, kuris, atskilus atitinkamam alkoksidui, virsta oksoesteriu.

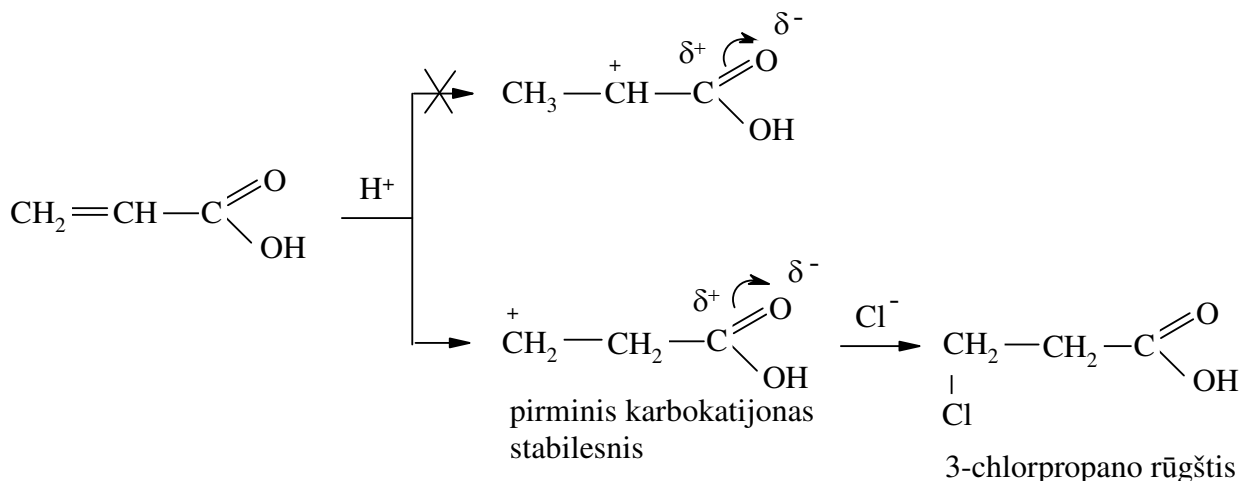
Ši S_N reakcija labai plačiai naudojama organinėje sintezėje.

Ji sutinkama ir organizme, vykstant karboksirūgščių metabolizmui:

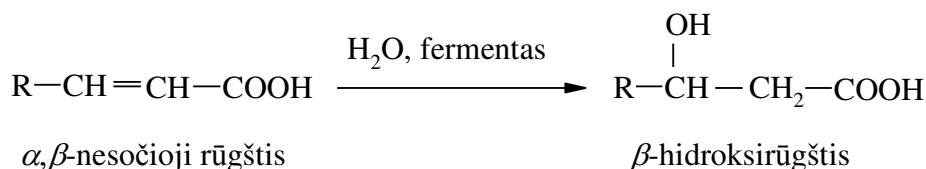


15.2. Specifinės nesočiųjų monokarboksirūgščių reakcijos

Paprasčiausia nesočioji monokarboksirūgštis – propano (akrilo) rūgštis $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$. Tai α,β -nesočioji rūgštis. Dėl elektronų akceptorinių $\text{C}=\text{O}$ grupės savybių vandenilio halogenidai, vanduo (rūgščioje terpėje) ir kiti reagentai prie α,β -nesočiųjų rūgščių prisijungia prieš Markovnikovo taisyklę:

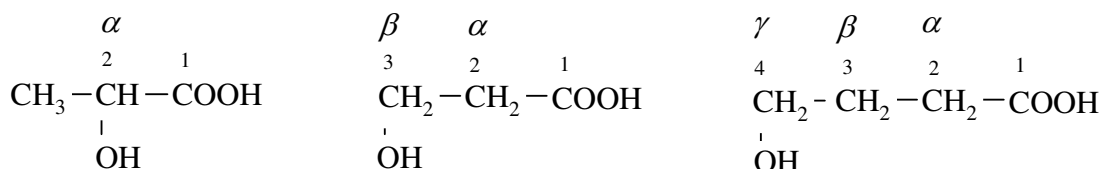


Todėl ir organizme, vienoje iš riebalų rūgščių β -oksidacijos stadijų, vykstant α,β -nesočiųjų rūgščių hidratacijai, susidaro β -hidroksirūgštys:



15.3. Hidroksirūgštys

Hidroksirūgštys – tai karboksirūgštys, kurių struktūroje dar yra hidroksigrupė $-\text{OH}$. Pagal šios grupės padėtį karboksigrupės atžvilgiu gali būti 2-, 3-, 4-, 5- (α -, β -, γ -, δ -) ir kitos hidroksirūgštys:



2-hidroksipropano rūgštis

3-hidroksipropano rūgštis

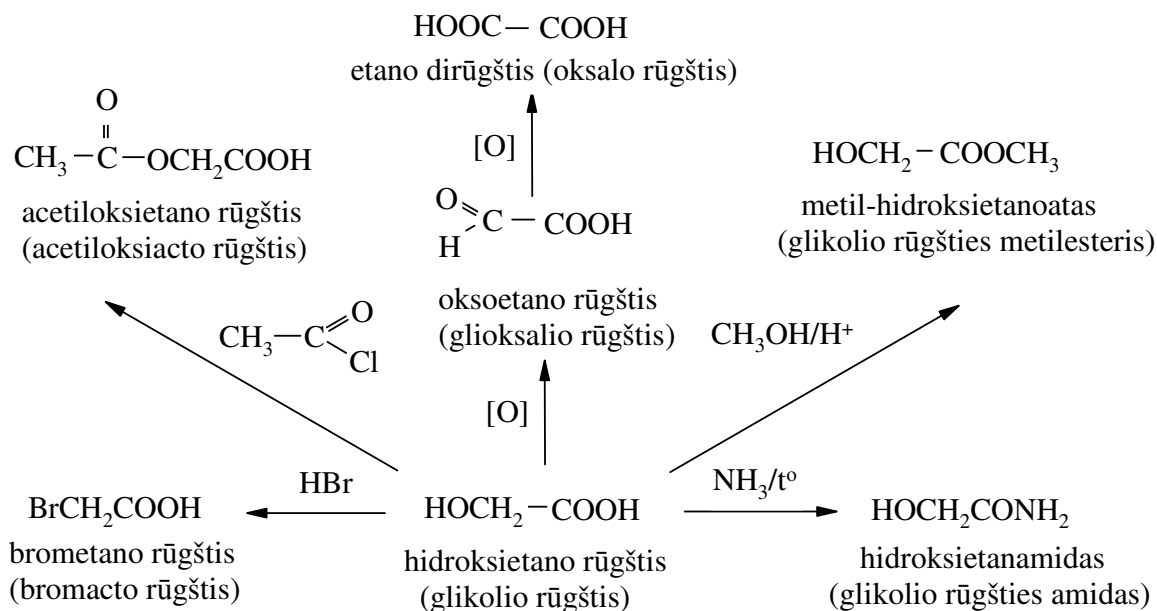
4-hidroksibutano rūgštis

Pieno, obuolių, vynuogių ir kai kurių kitų hidroksirūgščių randama gamtoje. Tai organizmų gyvybinės veiklos produktai.

Abi hidroksirūgščių funkcinės grupės – karboksi- ir hidroksi- – išlaiko charakteringas savybes. Dėl esančios karboksigrupės hidroksirūgštys pasižymi rūgštinėmis savybėmis (α -hidroksirūgštys –

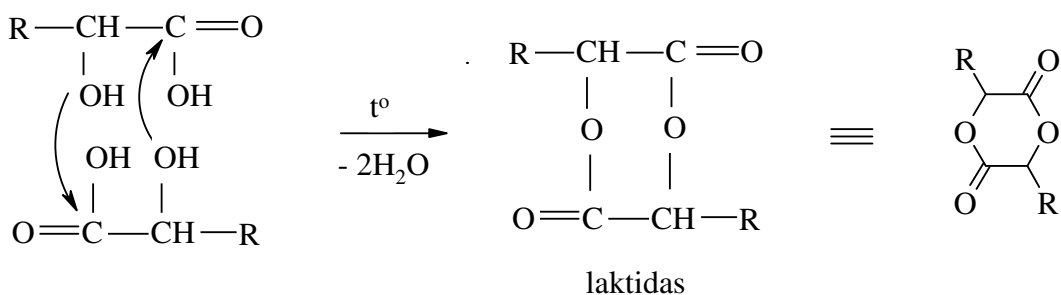
stipriausiomis), dekarboksilinsi, sudaro amidus, esterius bei kitus funkcinis darinius. Hidroksigrupė gali būti pakeista halogenu, oksiduota, gali sudaryti eterius ir esterius:

Kai kurios bendros hidroksirūgščių cheminės savybės

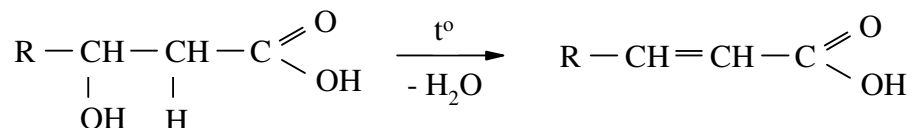


Specifinės savybės

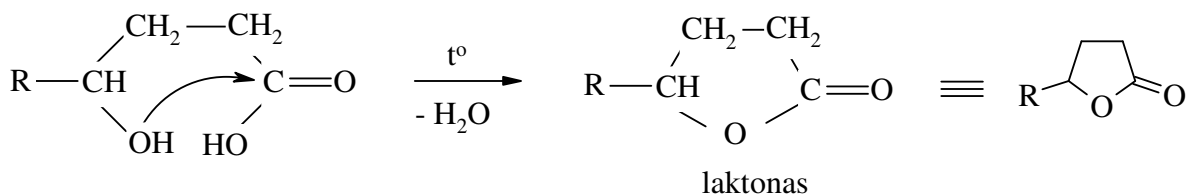
1. Šildant α -hidroksirūgštis, iš dviejų rūgšties molekulių atskyla dvi molekulės vandens (tarpmolekulinė dehidratacija) ir susidaro cikliniai esteriai laktidai:



2. Šildant β -hidroksirūgštis, vyksta vidinė molekulinė dehidratacija ir susidaro nesočiosios rūgštys:



3. Šildant γ - ir δ -hidroksirūgštis, taip pat vyksta vidinė molekulinė dehidratacija ir susidaro heterocikliniai junginiai laktonai:



Tokie ciklai gana patvarūs.

Hidroksirūgštys, kurių hidroksi- ir karboksigrupės atskirtos viena nuo kitos daugiau kaip trimis anglies atomais, savo hidroksigrupe reaguoja kaip ir visi alkoholiai, o karboksigrupe – kaip karboksirūgštys.

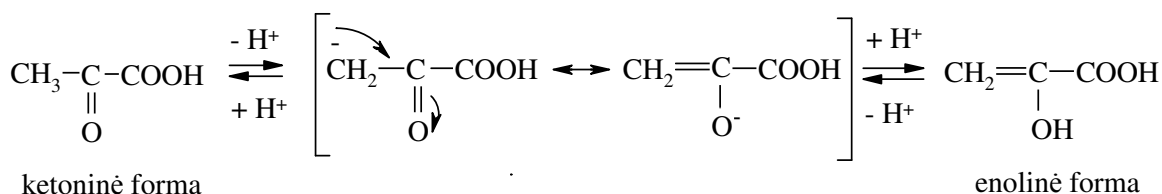
15.4. Oksorūgštys

Karboksirūgštys, kurių struktūroje yra oksogrūpė, vadinamos oksorūgštimis. Svarbiausios iš jų yra α - ir β -oksorūgštys, kurių aptinkama gyvuosiuose audiniuose. Jos dalyvauja biocheminiuose procesuose.

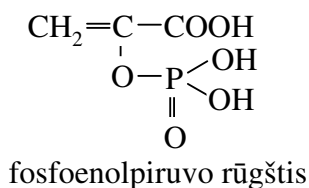
Viena iš svarbiausių tokių oksorūgščių yra 2-oksopropano (piruvo) rūgštis $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$. Ji dalyvauja įvairiuose metabolizmo procesuose, yra vienas pagrindinių junginių, dalyvaujančių trikarboksirūgščių (Krebso) cikle.

Piruvo rūgštis yra stipresnė už acto. Jos druskos vadinamos piruvatais.

Piruvo rūgščiai būdinga ketoninė-enolinė tautomerija:

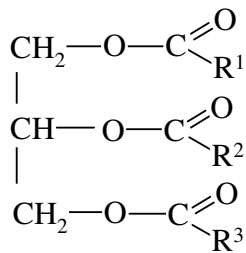


Biologiniu požiūriu labai svarbus piruvo rūgšties enolinio tautomero esteris su fosforo rūgštimi – fosfoenolpiruvo rūgštis, kuri yra gyvųjų sistemų fosforilinimo ir alkilavimo reagentas:



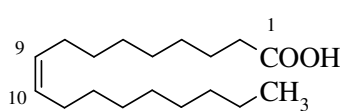
15.5. Glicerolio esteriai

Glicerolio ir aukštesniųjų riebalų rūgščių esteriai vadinami riebalais ir aliejais, kurie dar priskiriami platesnei lipidų klasei. Bendra jų formulė yra tokia:

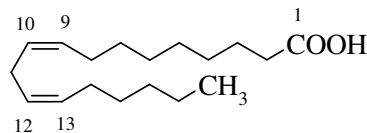


čia R¹, R² ir R³ - sočiųjų arba nesočiųjų riebalų rūgščių liekanos

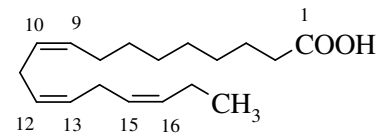
Į riebalų sudėtį įeina sočiųjų rūgščių liekanos, aliejų – nesočiųjų. Riebalų rūgštys – tai monokarboksirūgštys, turinčios nešakotą C atomų grandinę ir lyginį C atomų skaičių. Svarbiausios sočiosios riebalų rūgštys yra palmitino (C₁₅H₃₁COOH) ir stearino (C₁₇H₃₅COOH), o nesočiosios – oleino (C₁₇H₃₃COOH), linolio (C₁₇H₃₁COOH) ir linoleno (C₁₇H₂₉COOH) rūgštys. Nesočiosios riebalų rūgštys turi vieną (pvz., oleino) ar kelis (linolio – du, linoleno – tris) *cis* konfigūracijos dvigubuosius ryšius, o jų grandinė yra U formos, dėl kurios negalima tankioji molekulių sanglauda, todėl aliejai paprastai yra skysčiai, o riebalai – kietos medžiagos:



oleino rūgštis



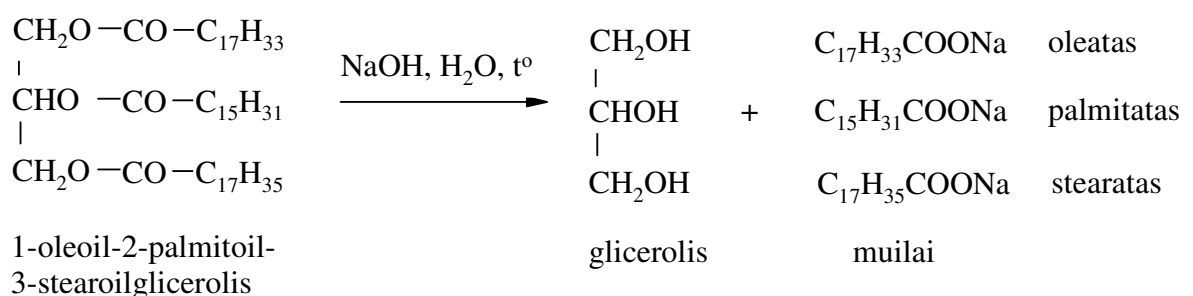
linolio rūgštis



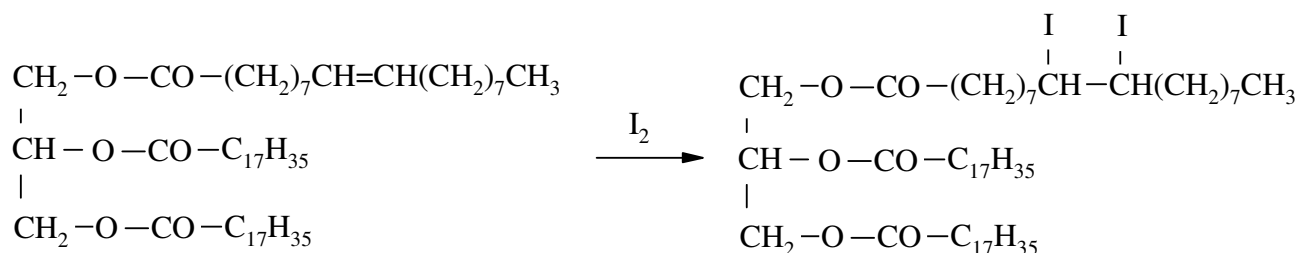
linoleno rūgštis

Artimiausias karboksigrūpei dvigubasis ryšys paprastai būna tarp 9 ir 10 C atomų. Jei dvigubųjų ryšių keletas, tai jie atskirti vienas nuo kito metilengrūpe. C atomų skaičius gamtinėse rūgštyse svyruoja nuo 4 iki 22, bet dažniausiai sutinkamos su 16 arba 18 C atomų.

Riebalai, kaip ir visi esteriai, gali **hidrolizuotis**. Vykstant hidrolizei rūgščioje terpėje, susidaro glicerolis ir riebalų rūgštys. Šarminės hidrolizės metu susidaro glicerolis ir riebalų rūgščių druskos – muilai, todėl ši reakcija vadinama muilinimu:



Skystieji riebalai, turintys nesočiųjų rūgščių liekanų, dalyvauja visose dvigubajam ryšiui būdingose prijungimo reakcijose: jie prijungia vandenilį, halogenus, vandenilio halogenidus, vandenį rūgščioje terpėje, pvz.:



1-oleoildistearoilglicerolis

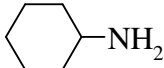
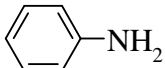
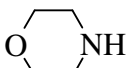
Svarbus pramoninis procesas – santykinai pigių nesočiųjų augalinių aliejų katalitinis hidrinimas. Šiuo atveju vandenilis prisijungia prie dvigubųjų ryšių aukštoje temperatūroje ir slėgyje, esant Ni arba Pt katalizatoriams. Proceso metu skysti aliejai pavirsta kietais riebalais. Taip gaminamas margarinas.

16. Aminai

Organiniai junginiai, turintys savo sudėtyje aminogrupę, vadinami **aminais**. Iš kitos pusės, į aminus galima žiūrėti kaip į amoniako darinius, kuriuose vienas ar keli vandenilio atomai pakeisti organiniais radikalais. Priklausomai nuo pakeistų vandenilio atomų skaičiaus, aminai gali būti pirminiai, antriniai ir tretiniai:

<u>pirminis</u>	<u>antrinis</u>	<u>tretinis</u>
CH_3-NH_2	$(\text{CH}_3)_2-\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$
metilaminas	dimetilaminas	trimetilaminas
(metanaminas)	(<i>N</i> -metilmetanaminas)	(<i>N,N</i> -dimetilmetanaminas)

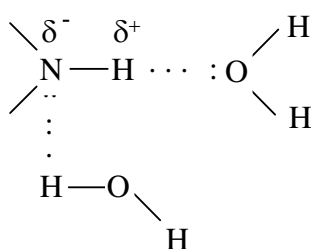
Atsižvelgiant į angliavandenilio radikalą, aminai skirstomi į:

alifatinis	aliciklinius	aromatinius	heterociklinius
$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$			
etilmetilaminas	cikloheksilaminas	anilinas	morfolinas
(<i>N</i> -metiletanaminas)	(cikloheksanaminas)	(benzenaminas)	

Pagal tai, kiek aminogrupių yra molekulėje, aminai skirstomi į monoaminus, diaminus ir t. t.

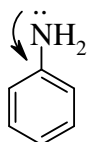
Aminų cheminės savybės

Aminai yra pakankamai poliniai junginiai (turi polinį N–H ryšį), todėl pirminiai ir antriniai aminai sudaro tarpmolekulinius vandenilinius ryšius, dėl ko jie gerai tirpsta vandenyje:



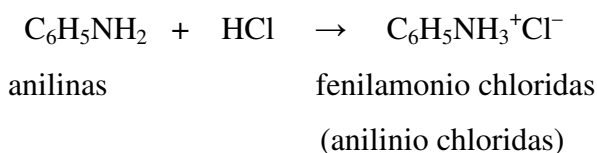
1. Aminų bazinės savybės.

Aminai prie azoto atomo turi laisvą elektronų porą, kurią gali atiduoti ryšio sudarymui, taigi, **aminai yra bazės**. Aromatiniai aminai yra daug silpnesnės bazės už amoniaką bei alifatinius aminus: dėl p,π -konjugacijos anilino molekulėje sumažėja elektronų tankis prie azoto atomo ir kartu susilpnėja jo sugebėjimas prijungti protoną:



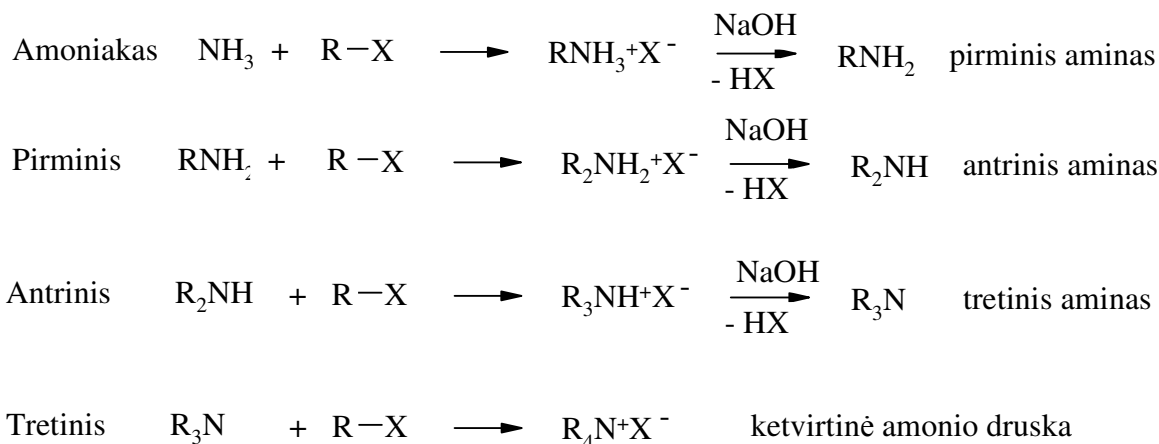
čia aromatinis žiedas - elektronų akceptorius

Kaip bazės, dauguma aminų su rūgštimis sudaro druskas, aromatiniai aminai – tik su stipriomis rūgštimis:



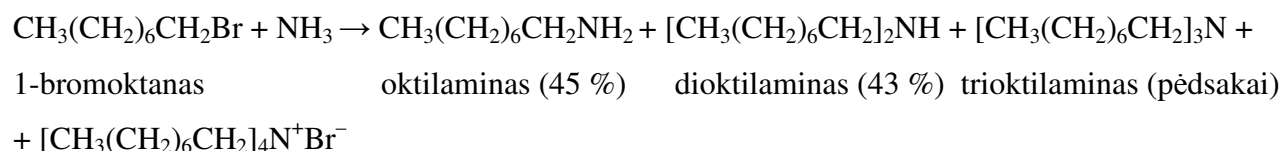
2. Alkilinimas.

Veikiant aminus halogenalkanais, gaunami įvairūs aminai:

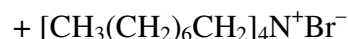


Šios reakcijos – nukleofilinės pakaitų (S_N) reakcijos, kuriose nukleofilai yra aminai.

Kadangi pirminiai, antriniai ir tretiniai aminai yra panašaus reaktingumo, alkilavimo reakcijų metu gaunami produktų mišiniai:



1-bromoktanas oktilaminas (45 %) dioktilaminas (43 %) trioktilaminas (pėdsakai)

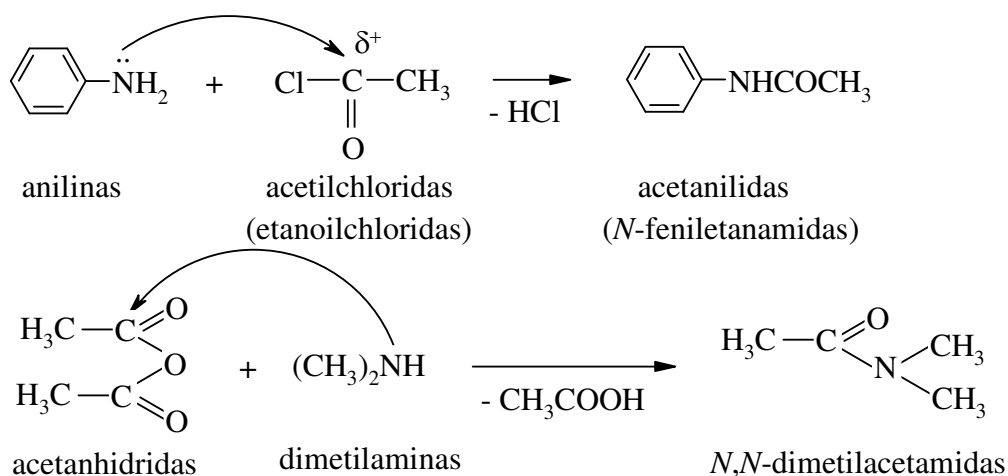


tetraoktilamonio bromidas (pėdsakai)

3. Acilinimas.

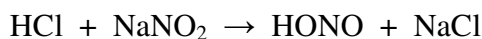
Šiose reakcijose aminai dalyvauja taip pat kaip nukleofilai (tai taip pat S_N reakcijos).

Pirminiai ir antriniai aminai acilinami karboksirūgščių halogenanhidridais (aktyviausi acilinimo reagentai), anhidridais, o aukštesnėje temperatūroje rūgštimis bei esteriais sudaro pakeistus amidus:

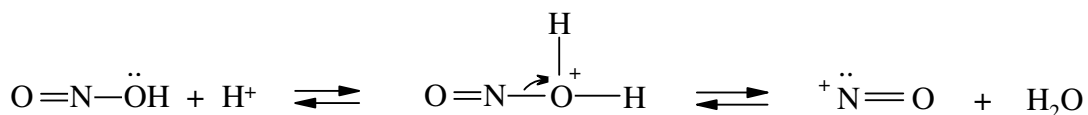


4. Reakcija su nitrito (HO-N=O) rūgštimi.

Nitrito rūgštis HNO₂ yra silpna nestabili rūgštis, todėl ji sintetinama reakcijos terpėje, reaguojant natrio nitritui NaNO₂ su vandeniniu stiprios rūgšties tirpalu:



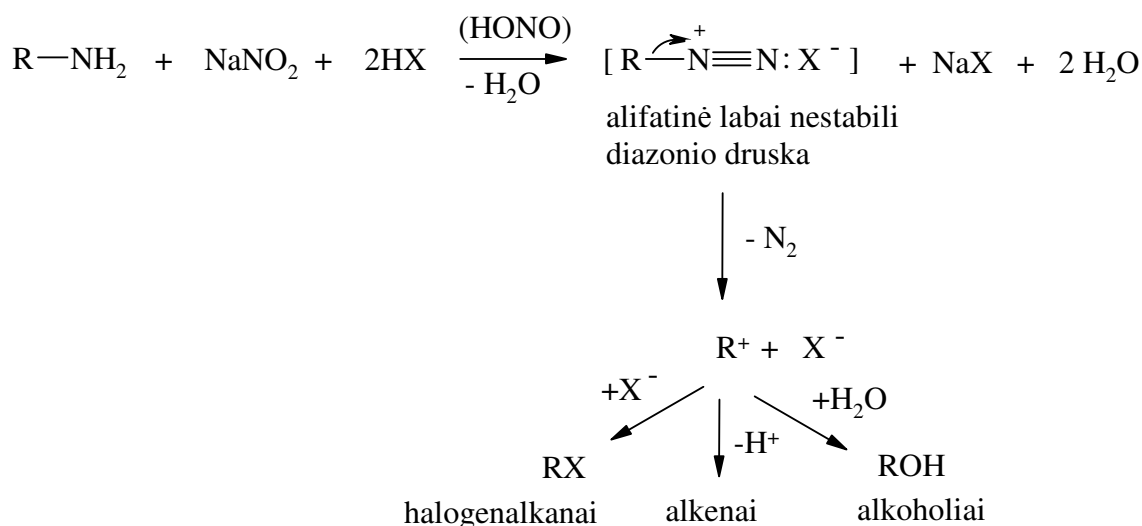
Esant stiprios rūgšties, iš nitrito rūgšties susidaro nitrozilkatijonas, kuris ir yra visų šių reakcijų reagentu:



Nitrito rūgštis reaguoja su visų klasių aminorais. Kokie produktai susidaro, priklauso nuo to, koks yra aminas: pirminis, antrinis ar tretinis, alifatinis ar aromatinis.

a) pirminių alifatinių aminų reakcija su nitrito rūgštimi;

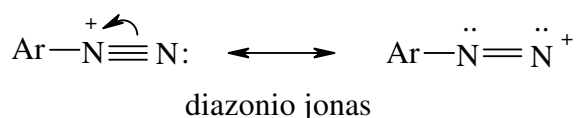
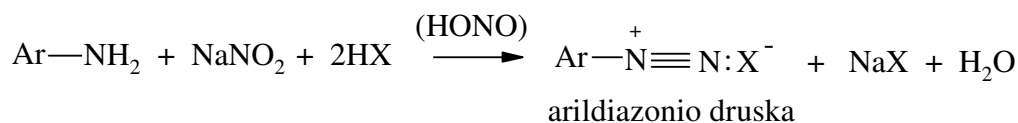
Pirminiai alifatiniai aminai reaguoja su nitrito rūgštimi, susidarant labai nestabilioms alifatinėms diazonio druskoms (diazotinimo reakcija):



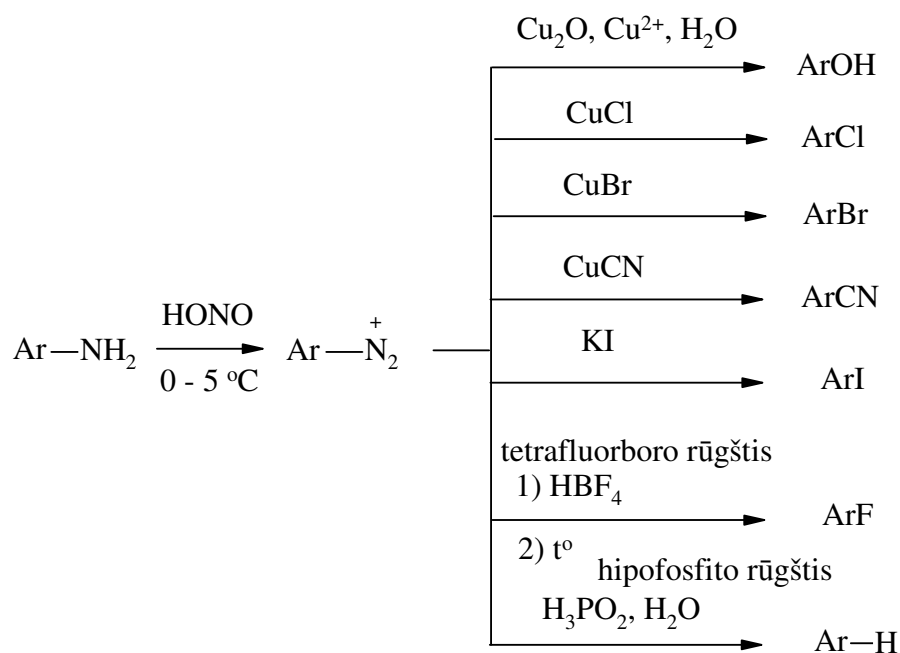
Net žemoje temperatūroje alifatinės diazonio druskos spontaniškai skyla, išsiskiriant azotui ir susidarant karbokatijonams. Karbokatijonai virsta halogenalkanų, alkoholių ir alkenų mišiniu, reaguodami su halogenido anijonu X^- arba vandeniu bei atskeldami protoną. Sintetiniu požiūriu ši reakcija nėra svarbi, nes jos metu susidaro sudėtingi mišiniai. Ji svarbi analitinėse procedūrose, nes azoto N_2 išsiskyrimas yra kiekybinis.

b) pirminių aromatinių aminių (arilaminų) reakcija su nitrito rūgštimi:

Pirminiai arilaminai reaguoja su nitrito rūgštimi, sudarydami arildiazonio druskas:

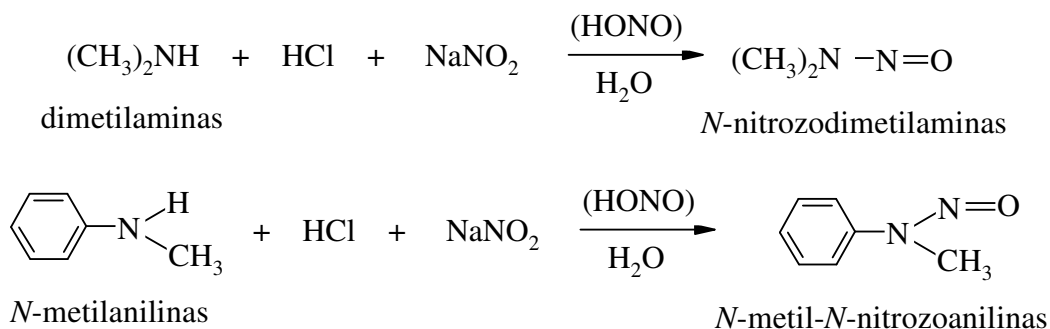


Arildiazonio druskos taip pat nestabilios, tačiau stabilesnės, negu alifatinės diazonio druskos. Dauguma iš jų yra stabilios tirpaluose 5 – 10 °C temperatūroje ir naudojamos įvairių naujų junginių sintezėje: fenolių, nitrilų, halogenidų bei aromatinių angliavandenilių:



c) antrinių alifatinių ir aromatinių aminių reakcija su nitrito rūgštimi;

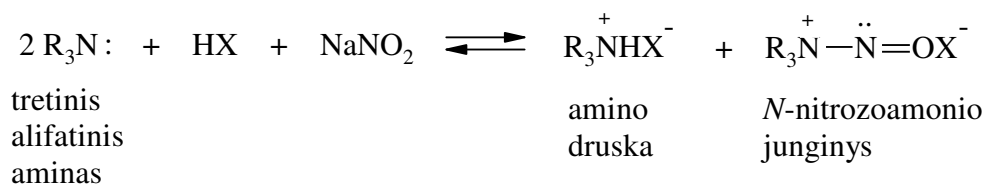
Antriniai aminai – alifatiniai ir aromatiniai – reaguoja su nitrito rūgštimi, sudarydami *N*-nitrozoaminus:



Nitrozoaminai – stiprūs kancerogenai. Nitratai, kurių iš azoto trąšų yra prisikaupę augaluose, organizme gali redukuotis iki nitritų ir skrandyje reaguoti su antriniais aminais, įeinančiais į maisto produktų arba vaistų sudėtį ir sudaryti nitrozoaminus.

d) tretinių alifatinių aminių reakcija su nitrito rūgštimi;

Kai tretiniai alifatiniai aminai sumaišomi su nitrito rūgštimi, nusistovi pusiausvyra tarp tretinio amino, jo druskos ir *N*-nitrozoamonio junginio:

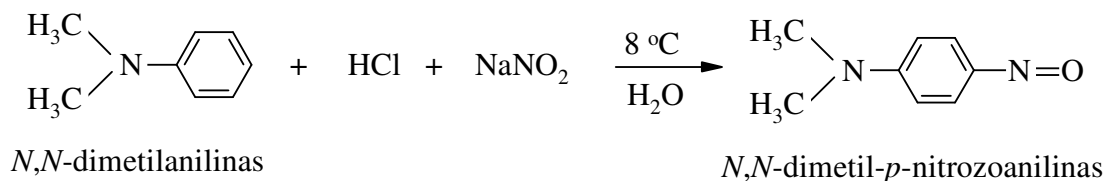


N-nitrozoamonio junginiai stabilūs žemose temperatūrose, o aukštesnėse temperatūrose ir vandeniniuose rūgščių tirpaluose skyla į antrinius aminos ir aldehidus arba ketonus.

Šios reakcijos sintetiniu požiūriu nėra svarbios.

e) tretinių aromatinių aminų reakcija su nitrito rūgštimi;

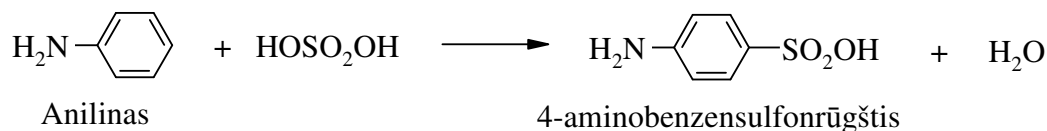
Tretiniai aromatiniai aminai, reaguodami su nitrito rūgštimi, sudaro C-nitrozoaromatinius junginius:



Nitrozimas vyksta ne į *orto*-, o tik į *para*-padėtį. Tai S_E reakcija.

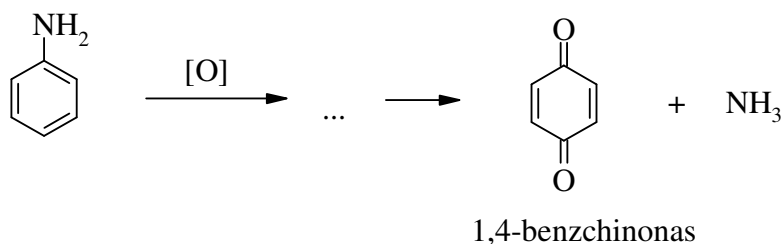
5. Aromatinių aminų žiedo reakcijos.

Aromatiniai aminai dalyvauja S_E reakcijose – halogeninimo, nitrinimo, sulfoninimo – susidarant *o*- ir *p*-izomerams (aminogrupė – elektronų donorinis pakaitas, *o*-, *p*-orientantas; rūgščioje terpėje ji gali protonizuotis, tada gali keistis ir orientacija):



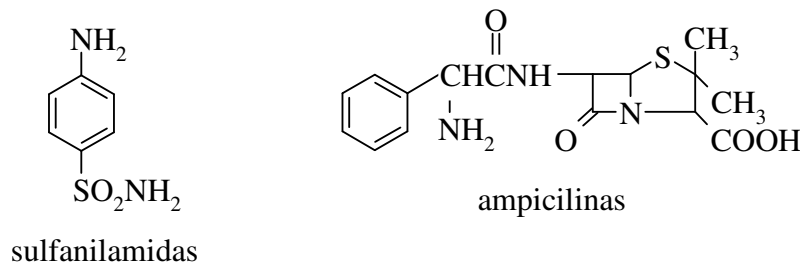
6. Aromatinių aminų oksidacija.

Aromatiniai aminai oksiduojasi net ore palaiptiesniui į chinonus:

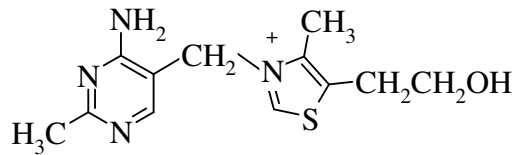


Aminų biologinis aktyvumas

Aminai pasižymi įvairiu biologiniu aktyvumu. Nemaža dalis vaistinių medžiagų turi savo struktūroje įvairias pakeistas ir nepakeistas aminogrupes. Į plačiai naudojamų priešbakterinių vaistų – pvz., sintetinių sulfanilamidinių preparatų bei pelėsių sintetinamų penicilino antibiotikų – sudėtį įeina aminogrupės:

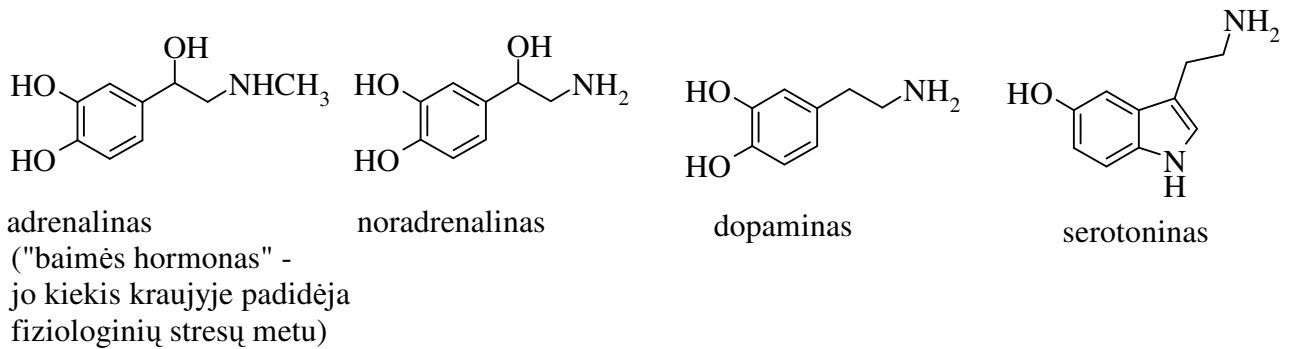


Vitamino B₁ molekulėje taip pat yra aminogrupė, prisijungusi prie pirimidino žiedo:

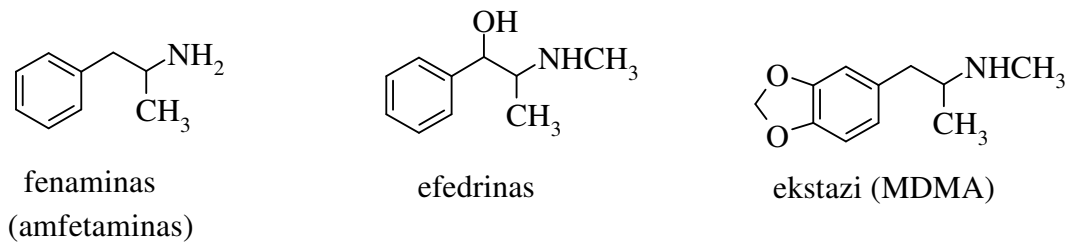


tiaminas (vitaminas B₁)

Aminogrupes turi neuromediatoriai, dalyvaujantys perduodant nervinius impulsus centrinei nervų sistemai (CNS):

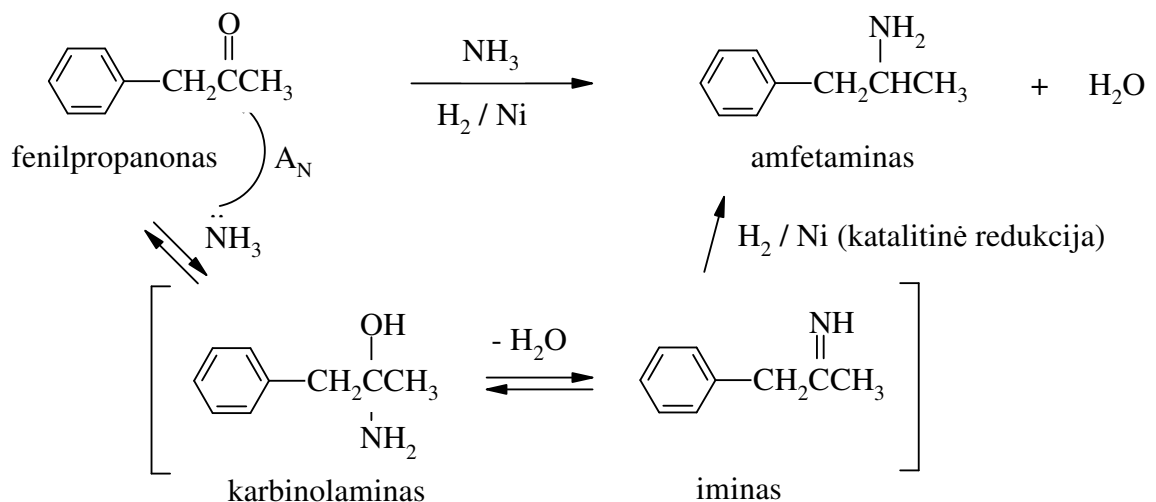


Šių neuromediatorių molekulės turi bendrą fragmentą Ar-C-C-N. Tą patį bendrą fragmentą turi ir psichoanaleptikai-simpatikomimetikai. Veikdami neuromediatorių funkcijas CNS, jie stimuliuoja psichiką:

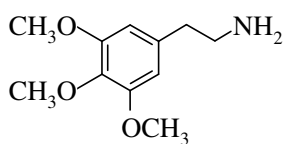


Šie preparatai labiau veikia mieguistus ir pavargusius žmones. Gerėja tokių žmonių savijauta, nuotaika ir fizinis pajėgumas, tačiau manoma, kad protinis darbas ir mąstymas nepagerėja.

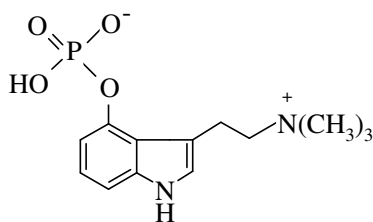
Amfetaminas sintetinamas redukciniu amininio metodu – fenilpropanonas veikiamas amoniaku, esant reduktoriui – H₂ dujoms ant Ni katalizatoriaus:



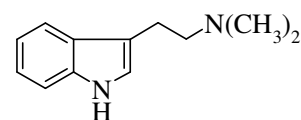
Ar–C–C–N fragmentas įeina ir į žinomų haliucinogenų struktūrą:



meskalinas



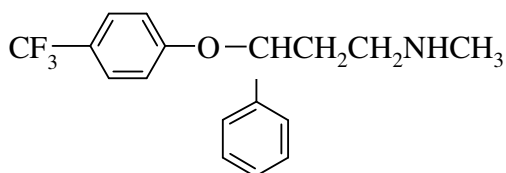
psilocibinas



dimetiltriptaminas

Antropologo Karloso Kastanedos aprašyti *jaki* genties indėnai Meksikoje savo apeigose be kitų haliucinogenų naudoja ir meskaliną, išskiriamą iš tam tikros kaktusų rūšies bei psilocibiną, išskiriamą iš grybų.

Panašią struktūrą turi ir labai efektyvus antidepresantas fluoksetinas:



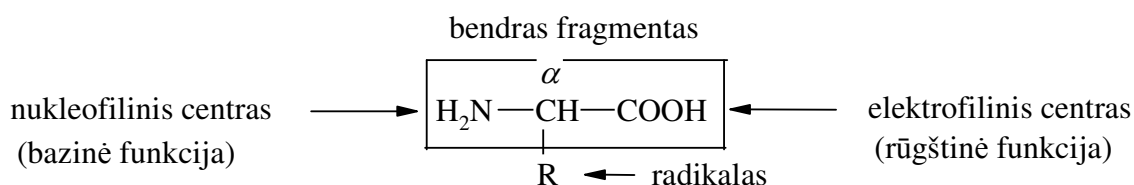
fluoksetinas (Prozac)

17. Aminorūgštys

Aminorūgštys – junginiai, turintys amino- (NH_2) ir karboksigrupę (COOH). Pagal šių grupių tarpusavio padėtį jos skirstomos į α -, β -, γ - ir t. t. aminorūgštis. Svarbiausios yra α -aminorūgštys.

17.1. α -Aminorūgščių charakteristika

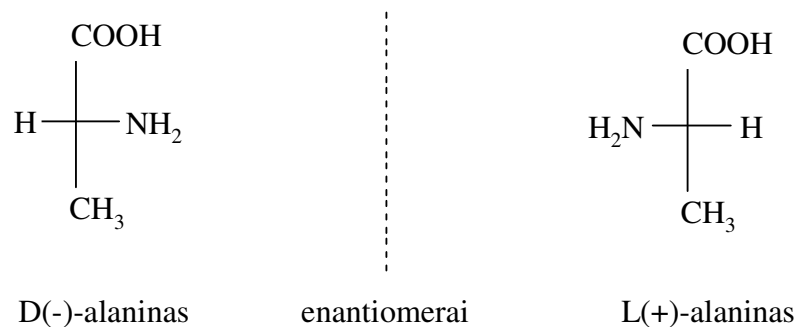
Tai aminorūgštys, kuriose amino- ir karboksigrupė yra prie to paties anglies atomo:



α -Aminorūgštys yra baltymų sudėtinės dalys, o 20 iš jų sutinkamos visuose baltymuose. Dauguma α -aminorūgščių sintetamos organizme, tačiau kai kurios, vadinamos nepakeičiamosiomis, turi būti gaunamos su maistu.

α -Aminorūgštys vadinamos istoriniais pavadinimais. Jų kilmė susijusi su produktu, iš kurių jos buvo pirmą kartą išskirtos, savybėmis ir pavadinimais.

Visos gamtinės aminorūgštys, išskyrus gliciną, yra optiškai aktyvios medžiagos, dažniausiai priklausančios L-eilei:



α -Aminorūgštys kurių molekulėje yra viena amino- ir viena karboksigrupė, vadinamos neutraliosiomis (15 iš 20 dažniausiai sutinkamų), viena amino ir dvi karboksigrupės – rūgščiosiomis (2 iš 20), dvi amino- ir vieną karboksigrupę – bazinėmis (3 iš 20).

Svarbiausios α -aminorūgštys

Pavadinimas	Formulė	Sutrumpinimas	p <i>K_a</i> (NH ₃ ⁺)	p <i>K_a</i> (COOH)	p <i>K_a</i> (R)	pI
1	2	3	4	5	6	7
1. Neutraliosios α-aminorūgštys						
Alaninas	$\begin{array}{c} + \\ \text{H}_3\text{N} - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ala, A	9.69	2.34		6.01
Valinas (nepakeičiamoji)	$\begin{array}{c} + \\ \text{H}_3\text{N} - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	Val, V	9.62	2.32		5.96
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	9.60	2.36		5.98
Izoleucinas (nepakeičiamoji)	$\begin{array}{c} + \\ \text{H}_3\text{N} - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	Ile, I	9.68	2.36		6.02
Prolinas	$\begin{array}{c} + \\ \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{H}_2 \end{array}$	Pro, P	10.60	1.99		6.30
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	9.24	2.58		5.91

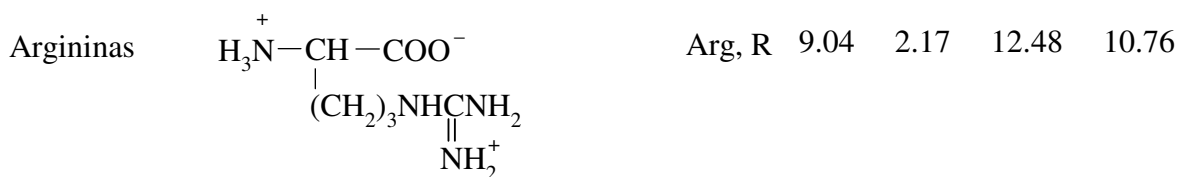
1	2	3	4	5	6	7
Triptofanas (nepakeičiamoji)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2 - \text{indole} \end{array}$	Trp, W	9.38	2.38		5.89
Metioninas (nepakeičiamoji)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3 \end{array}$	Met, M	9.21	2.28		5.74
Glicinas	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^- \end{array}$	Gly, G	9.60	2.34		5.97
Serinas	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Ser, S	9.15	2.21		5.68
Treoninas (nepakeičiamoji)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{OH} \end{array}$	Thr, T	9.10	2.09		5.60
Asparaginas	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CONH}_2 \end{array}$	Asn, N	8.80	2.02		5.41
Glutaminas	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CONH}_2 \end{array}$	Gln, Q	9.13	2.17		5.65
Cisteinas	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2 - \text{SH} \end{array}$	Cys, C	8.18	1.96	10.28	5.07
Tirozinas	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2 - \text{p-cresol} \end{array}$	Tyr, Y	9.11	2.20	10.07	5.66

1	2	3	4	5	6	7
---	---	---	---	---	---	---

2. Rūgščiosios α -aminorūgštys

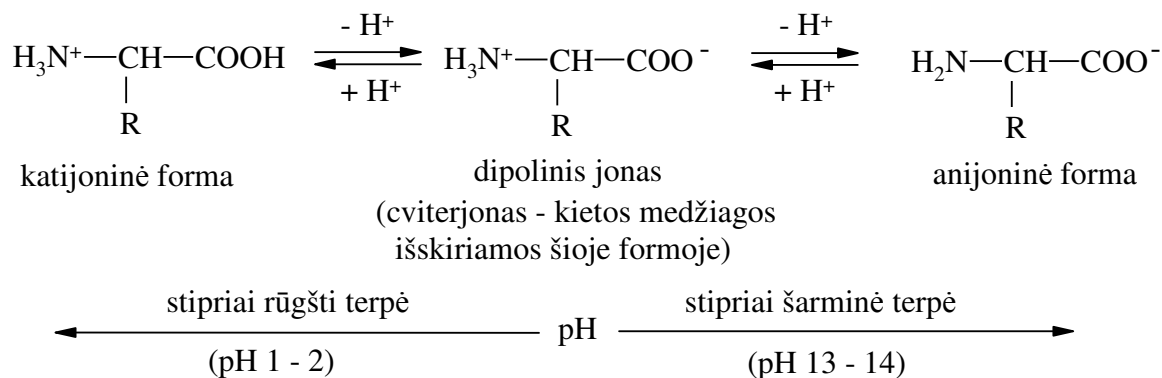


3. Bazinės α -aminorūgštys



17.2. α -Aminorūgščių savybės

Vandeniniame tirpale α -aminorūgštys egzistuoja dipolinio jono bei katijoninės ir anijoninės formų pusiausvyrinio mišinio pavidalu:

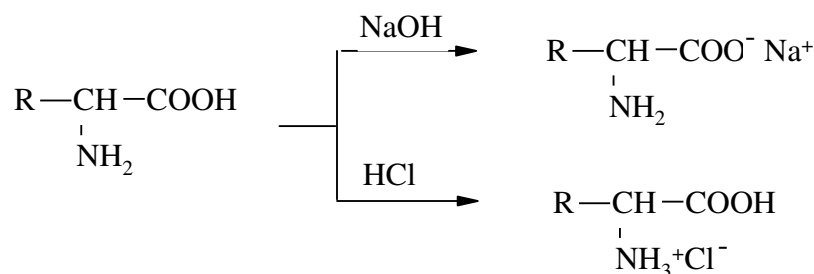


Pusiausvyros padėtis priklauso nuo pH reikšmės: katijoninė forma vyrauja stipriai rūgščiose (pH 1 – 2), o anijoninė – stipriai šarminėse (pH 13 – 14) terpėse.

Tokia pH reikšmė, kuriai esant dipolinių jonų koncentracija maksimali, o katijoninių ir anijoninių formų koncentracijos vienodos, vadinama **izoelektriniu tašku (pI)**. Izoelektriniame taške α -aminorūgšties molekulės suminis krūvis lygus 0, o tirpalas nėra laidus elektrai.

Neutralųjų α -aminorūgščių (glicino, alanino, valino, leucino, izoleucino) pI reikšmė truputį mažesnė už 7 (5,07 – 6,3), rūgštinių (asparto rūgšties, glutamo rūgšties) pI reikšmė gerokai mažesnė už 7 (atitinkamai 2,77 ir 3,24), o bazinių (lizino, arginino, histidino) didesnė už 7 (atitinkamai 9,74, 10,76 ir 7,59).

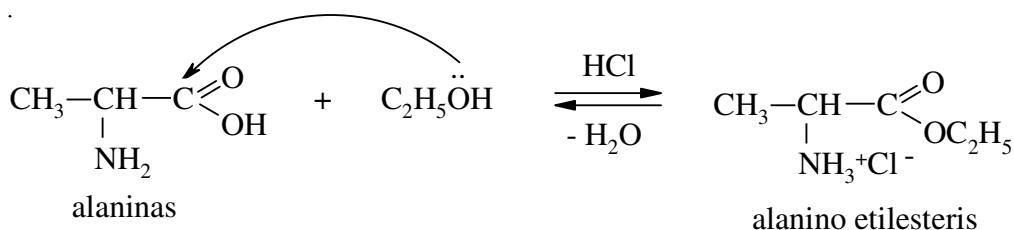
Turėdamos rūgštinės (COOH) ir bazinės prigimties (NH₂) funkcines grupes, α -aminorūgštys yra amfoteriniai junginiai, todėl sudaro druskas ir su bazėmis, ir su rūgštimis:



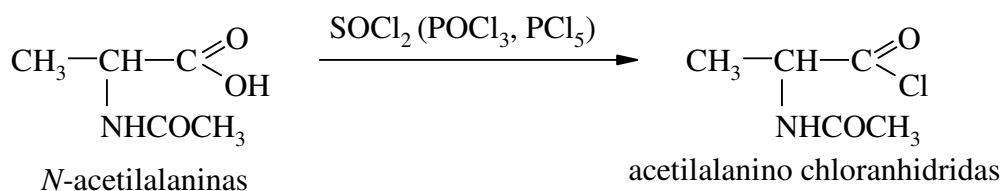
Aminorūgštys pasižymi ir karboksirūgščių, ir aminų savybių.

17.2.1. Karboksigrupės reakcijos

1. Su alkoholiais sudaro esterius:

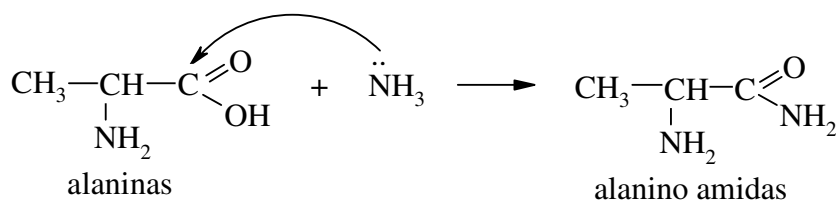


2. Su sulfinilchloridu, fosforilchloridu, fosforo pentachloridu sudaro chloranhidridus:



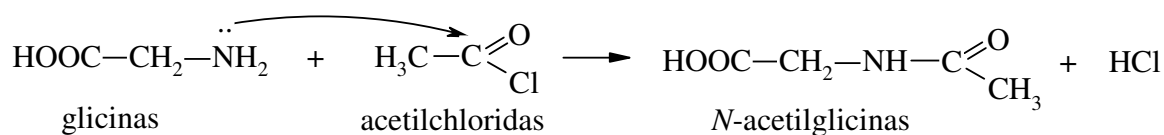
Chloranhidridai, kaip aktyvią C=O grupę turintys junginiai, naudojami peptidų sintezėje.

3. Su aminais ir amoniaku sudaro amidus:



17.2.2. Aminogrupės reakcijos

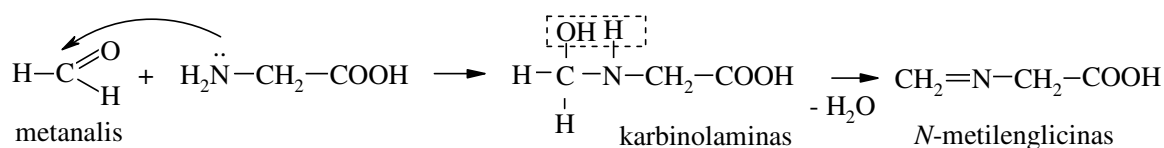
1. Acilinasi karboksirūgščių anhidridais, halogenanhidridais bei pačiomis rūgštimis:



2. Alkilinasi halogenalkanais bei kitais alkilinimo reagentais:

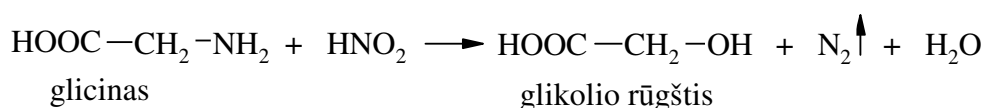


3. Reaguoja su aldehidais:



Tokia reakcija su metanaliu taikoma kiekybiniam aminorūgščių nustatymui Serenseno metodu – po reakcijos laisva karboksigrupė titruojama šarmais.

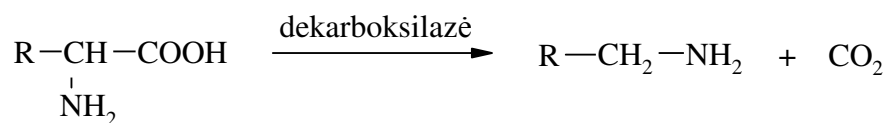
4. Reaguoja su nitrito rūgštimi, išsiskiriant azotui ir susidarant alkoholiams:



Ši reakcija taikoma kiekybiniam aminogrupių nustatymui aminorūgštyse bei baltymuose (pagal išsiskiriančio azoto kiekį).

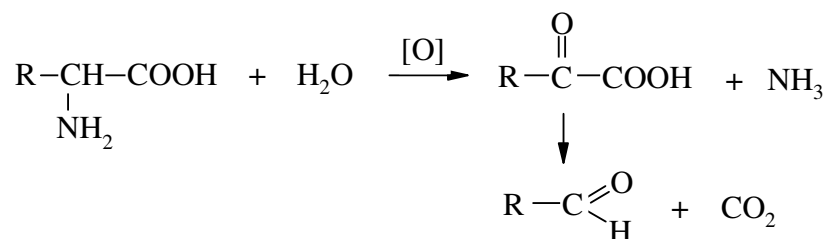
17.2.3. Specifinės α -aminorūgščių savybės

1. Specifinių fermentų dekarboksilazių arba kai kurių mikroorganizmų veikiamos, dekarboksilinasi, sudarydamos aminos:

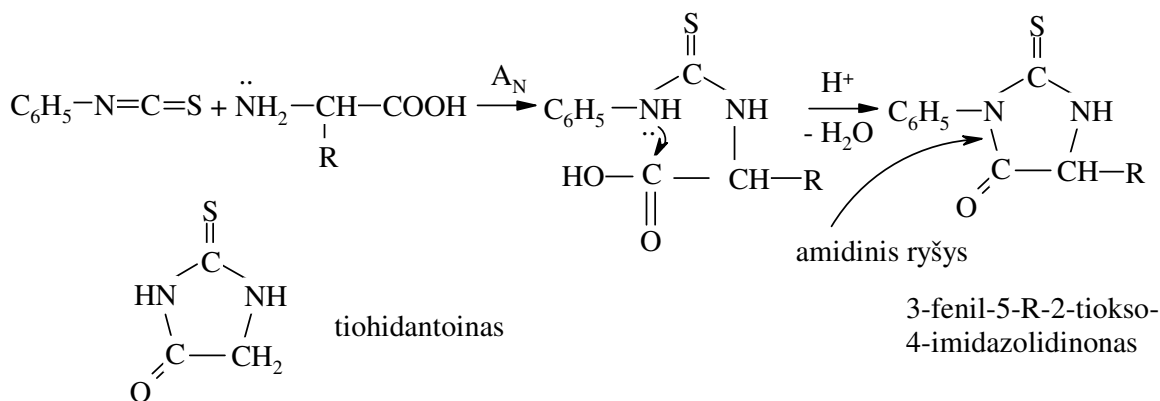


Laboratorijoje dekarboksilinama kaitinant, esant CO_2 sugėrėju, pvz., $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

2. Kai kurių fermentų veikiamos, oksiduojasi į α -okso rūgštis, kurios vėliau skyla į aldehydą ir CO_2 (oksidacinis deamininimas):



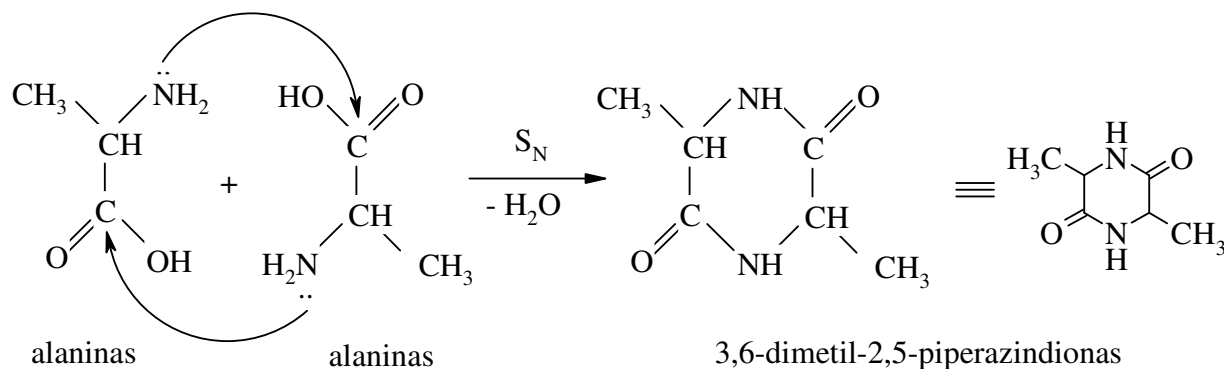
3. Su fenilzotiocianatu sudaro feniltiohidantoino darinius (ciklinius pakeistus amidus):



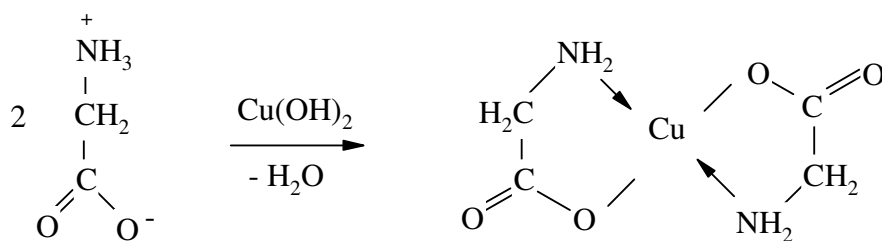
Pirmoji reakcijos stadija vyksta pagal nukleofilinio prisijungimo A_N mechanizmą, toliau vyksta intramolekulinė nukleofilinė pakaitų S_N reakcija, susidarant cikliniam pakeistam amidui.

Ši reakcija naudojama peptidų ir baltymų struktūros nustatymui /Edmano (Edman) degradacija/.

4. α -Aminorūgštys kaitinamos ciklizuoja – iš dviejų rūgšties molekulių atsikyla dvi vandens molekulės ir susidaro cikliniai amidai – piperazindionai (diketopiperazina):

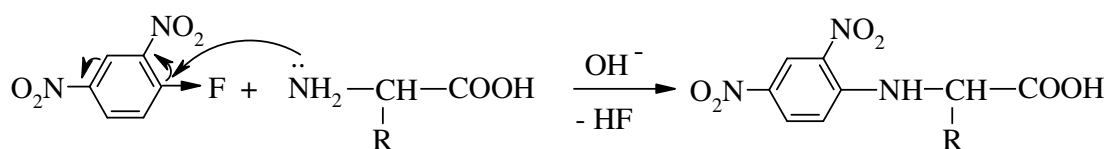


5. Su divalenčio vario hidroksidu α -aminorūgštys sudaro mėlynos spalvos chelatines (kompleksines) vario druskas:



Ši reakcija taikoma aminorūgščių identifikavimui.

6. Sąveika su 2,4-dinitrofluorbenzenu (Sendžerio reagentu). Su šiuo reagentu α -aminorūgštys sudaro geltonos spalvos dinitrofenildarinius, kurie po to identifikuojami chromatografiškai:



2,4-dinitrofluorbenzenas

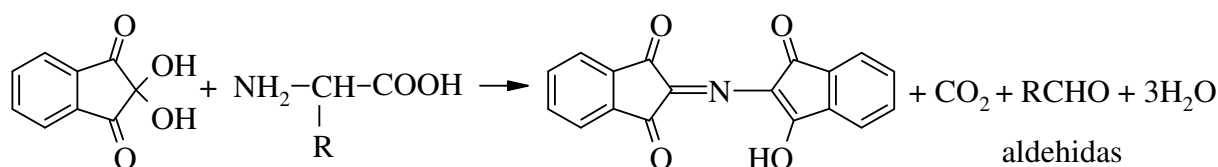
α -aminorūgštis 2,4-dinitrofenildarinys

Ši reakcija yra nukleofilinio pakeitimo reakcija, vykstanti aromatiniam žiede. Toks pakeitimas tampa įmanomas dėl dviejų stiprių elektronoakceptorinių nitrogrupių įtakos.

Šį metodą 1945 m. išrado Kembridžo universiteto profesorius Frederikas Sendžeris (Sanger), dviejų Nobelio premijų laureatas. 1958 m. F. Sendžeris gavo Nobelio premiją už aminorūgščių sekos nustatymą insuline, 1980 m. – už darbus, susijusius su genetinio kodo iššifravimu.

7. Reakcija su ninhidrinu.

Su α -aminorūgštimis jis sudaro mėlynai violetinį junginį (kokybinė α -aminorūgščių reakcija):



ninhidrinas

α -aminorūgštis

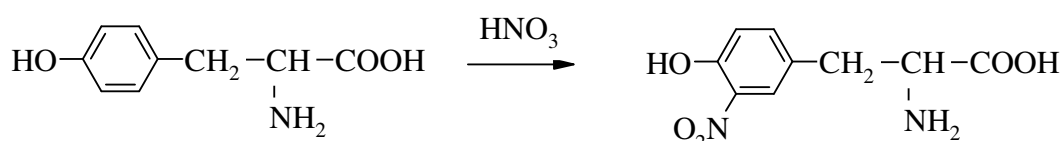
konjuguotų ryšių sistemos junginys

aldehidas

Čia α -aminorūgštis oksiduojasi, deamininasi ir dekarboksilinasi.

Yra ir specifinių reakcijų, naudojamų tam tikrų aminorūgščių atpažinimui. Pvz., cisteinas (turi merkaptogrupę) aptinkamas, kaitinant baltymų tirpalą su švino acetatu $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ šarminėje terpėje – susidaro juodos švino sulfido PbS nuosėdos.

Aromatinėms aminorūgštims identifikuoti naudojama ksantoproteino reakcija. Pvz., veikiant tiroziną koncentruota azoto rūgštimi, susidaro geltonos spalvos nitro junginys:



tirozinas

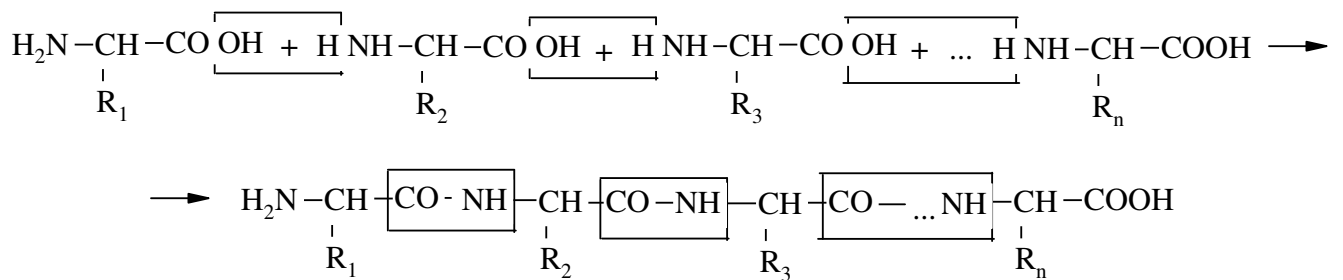
geltonos spalvos junginys

Dėl šios priežasties, užlašinus ant odos koncentruotos azoto rūgštis, ji pageltonuoja.

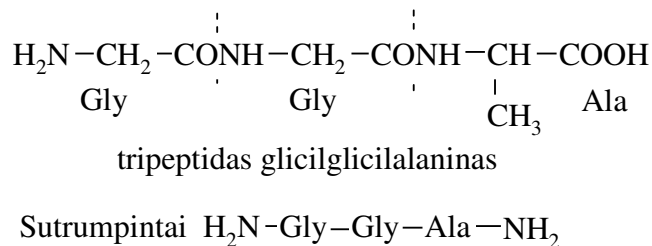
18. Peptidai ir baltymai

Peptidai ir baltymai – tai junginiai, sudaryti iš α -aminorūgščių liekanų. Sąlyginai laikoma, kad peptidus sudaro iki 50, o baltymus – virš 50 aminorūgščių liekanų.

Peptidų ar baltymų molekulę galima išivaizduoti kaip α -aminorūgščių polikondensacijos produktą, kuris susidaro, jungiantis monomerams tarpusavyje peptidiniu (amidiniu CO-NH) ryšiu:



Peptidų ar baltymų molekulės viename gale būna laisva NH₂-, o kitame – COOH-grupė. Atitinkamos aminorūgščių liekanos vadinamos N-galinėmis ir C-galinėmis aminorūgštimis. Peptidų pavadinimai sudaromi išvardijant iš eilės visų aminorūgščių radikalus, pradedant nuo N-galinės ir baigiant pilnu C-galinės aminorūgšties pavadinimu. Aminorūgštis, kurios karboksigrupė susijungusi su kita aminorūgštimi, pavadinimas gauna priesagą „il“, o aminorūgščių su laisva karboksigrupe pavadinimas nekeičiamas, pvz.:



Kaip ir aminorūgštys, peptidai yra amfoteriniai junginiai, o jų izoelektrinis taškas priklauso nuo juos sudarančių aminorūgščių prigimties.

18.1. Pirminė peptidų ir baltymų struktūra

Peptidų ir baltymų specifiškumas nusakomas dviem svarbiausiomis charakteristikomis – aminorūgščių sudėtimi ir aminorūgščių seka.

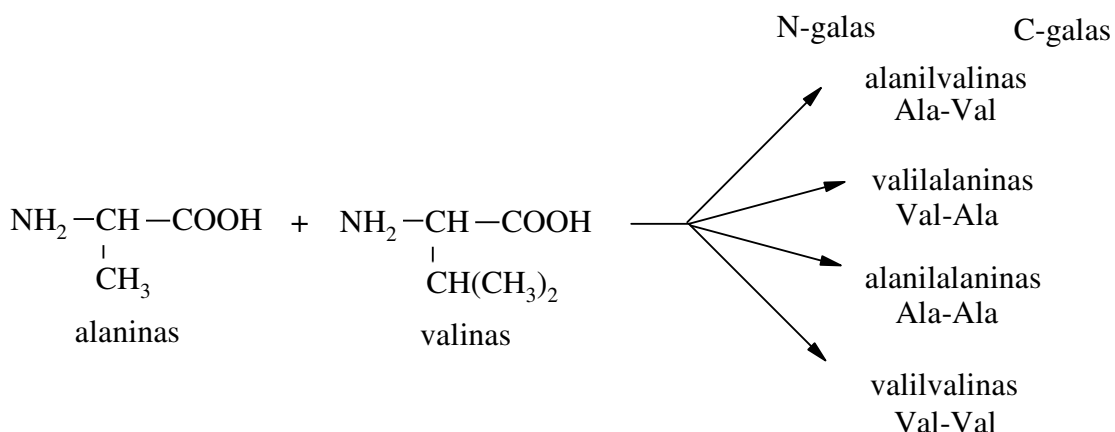
Peptidų ir baltymų aminorūgščių sudėtis – tai įeinančių į juos α-aminorūgščių prigimtis ir kiekybinis santykis. Aminorūgščių sudėtis nustatoma, analizuojant peptidų ir baltymų hidrolizatus.

Aminorūgščių seka, t. y., aminorūgščių liekanų jungimosi tvarka, dar vadinama **pirmine peptidų ir baltymų struktūra**.

Pirminė struktūra nustatoma nuosekliai atskeliant α-aminorūgštis nuo kurio nors grandinės galo ir jas identifikuojant. Pirmą kartą baltymo insulino pirminė struktūra buvo nustatyta 1945 – 1955 m. Anglijoje, Kembridžo universitete; 1963 m. buvo žinoma 14 baltymų pirminė struktūra, šiuo metu – daugiau 10.000.

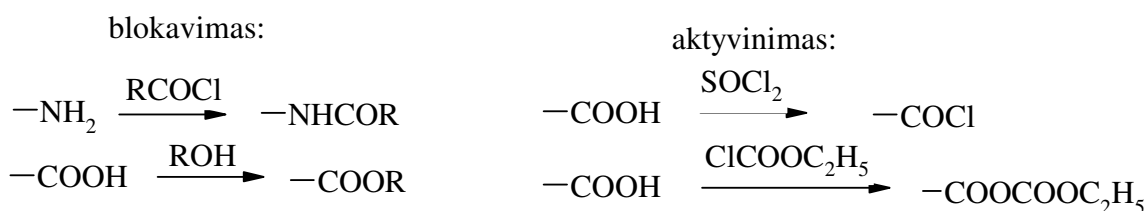
18.1.1. Peptidų sintezė

Pirminės peptidų struktūros iššifravimas paskatino jų sintezę, kuri yra pakankamai sudėtinga, nes reikia laikytis griežtos aminorūgščių sekos. Tačiau net pačiu paprasčiausiu atveju, esant 2 komponentams, pvz., alaninui ir valinui, galima gauti 4 peptidus:



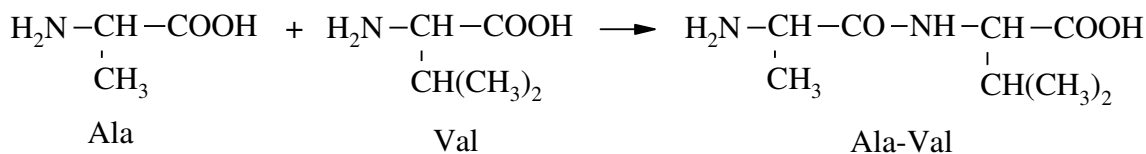
3 aminorūgščių liekanos gali sudaryti 6 tripeptidus, 4 – 20 tetrapeptidų, 20 – ~ 10¹⁴ peptidų, t. y., praktiškai begalybę derinių. Būtent tai ir sąlygoja peptidų ir baltymų įvairovę.

Peptidų sintezės strategija pagrįsta vienu funkcinę grupių apsaugojimu, o kitų – aktyvinimu. Aktyviomis turi būti funkcinės grupės, sudarančios amidinį ryšį, t. y., vienos karboksirūgšties (1 komponento) aminogrupė, ir antros aminorūgšties (2 komponento) aminogrupė. Paprasčiausiu atveju 1 komponento aminogrupė apsaugoma acilradikalu, o 2 komponento karboksigrupė – esterine grupe. 1 komponento karboksigrupė aktyvuojama, paverčiant rūgštį halogenanhidridu arba mišriuotu anhidridu. Aminogrupės aktyvuoti nereikia. Taigi:



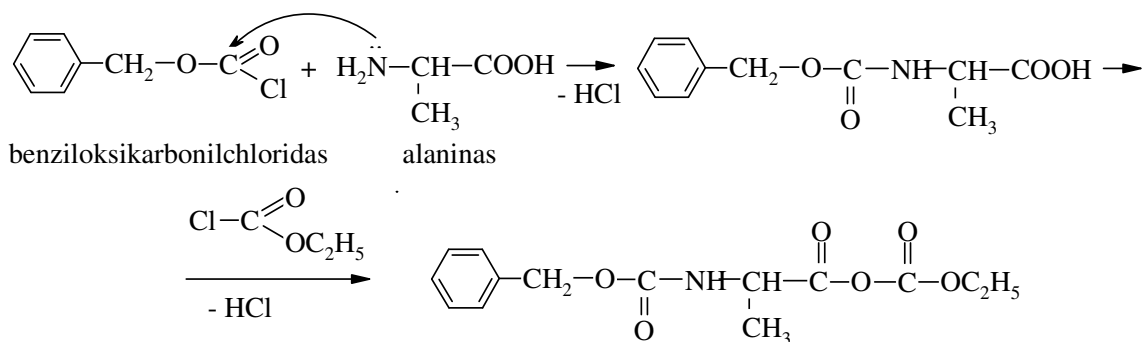
Susidarius peptidiniam ryšiui, apsaugančiosios grupės pašalinamos.

18.1.2. Alanilvalino (Ala-Val) sintezė

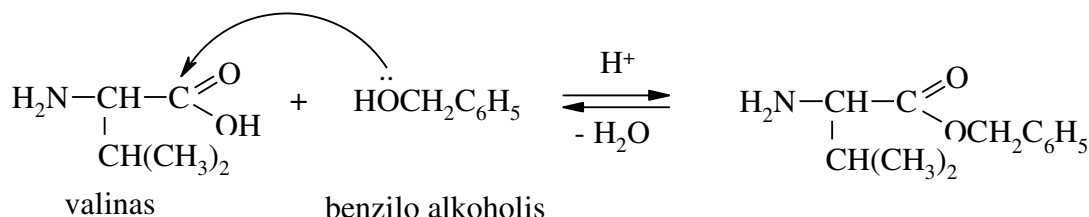


Paruošiami komponentai: apsaugoma alanino NH₂ grupė ir aktyvinama COOH grupė bei apsaugoma valino COOH grupė.

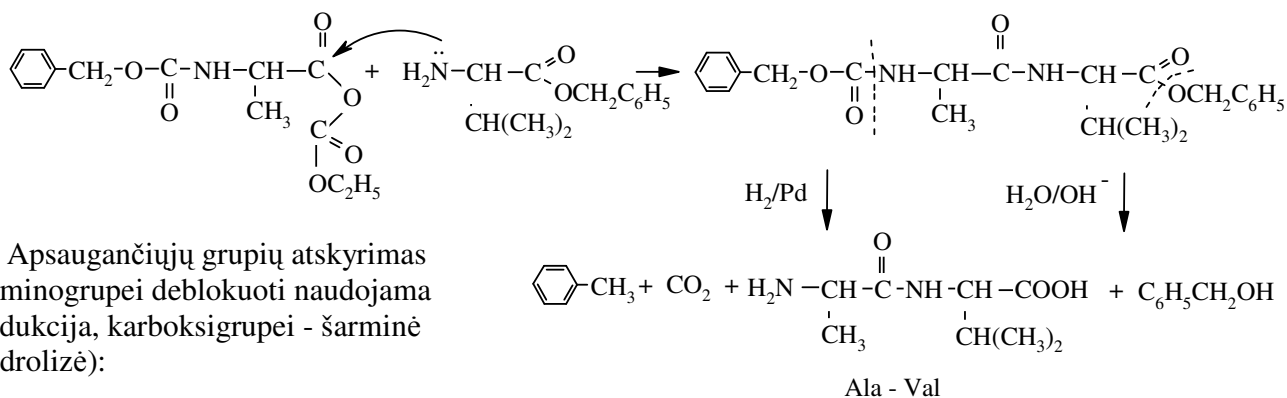
1. Alanino paruošimas: NH₂ grupė apsaugoma, acilinant benziloksikarbonilchloridu, o COOH grupė aktyvuojama, veikiant etilchlorformiatu ir sudarant mišrų anhidridą (anhidridinis metodas):



2. Valino paruošimas: COOH grupė apsaugoma, veikiant benzilo alkoholiu ir paverčiant ją esterine:



3. Peptidinio ryšio formavimas (Ala-Val sintezė):



4. Apsaugančiųjų grupių atskyrimas (aminogrupei deblokuoti naudojama redukcija, karboksigrūpei - šarminė hidrolizė):

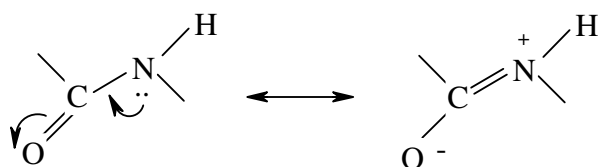
18.2. Erdvinė peptidų ir baltymų struktūra

Stambiamolekuliniams polipeptidams ir baltymams kartu su pirmine struktūra – aminorūgščių seka polipeptidinėje grandinėje – charakteringi aukštesnieji organizacijos lygiai, kuriuos priimta vadinti antrine, tretine ir ketvirtine struktūromis.

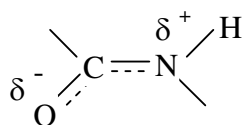
Svarbų vaidmenį baltymų molekulių aukštesniųjų organizacijos lygių formavime atlieka jų pirminė struktūra. Svarbiausia pirminės struktūros grandis yra peptidinė grupė.

18.2.1. Peptidinės grupės struktūra

Peptidinėje (amidinėje) grupėje – CONH – C atomas yra sp^2 hibridizuotas. Laisva N atomo elektronų pora sąveikauja su dvigubojo C=O ryšio π -elektronais (p , π -konjugacija). Elektronų tankio pasiskirstymą amidinėje grupėje galima atvaizduoti ribinėmis (rezonansinėmis) struktūromis:

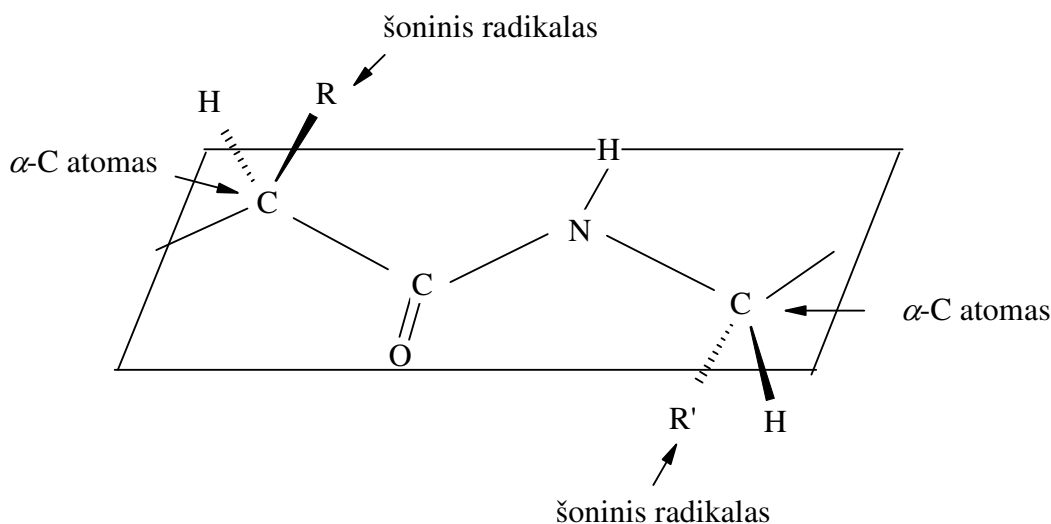


arba



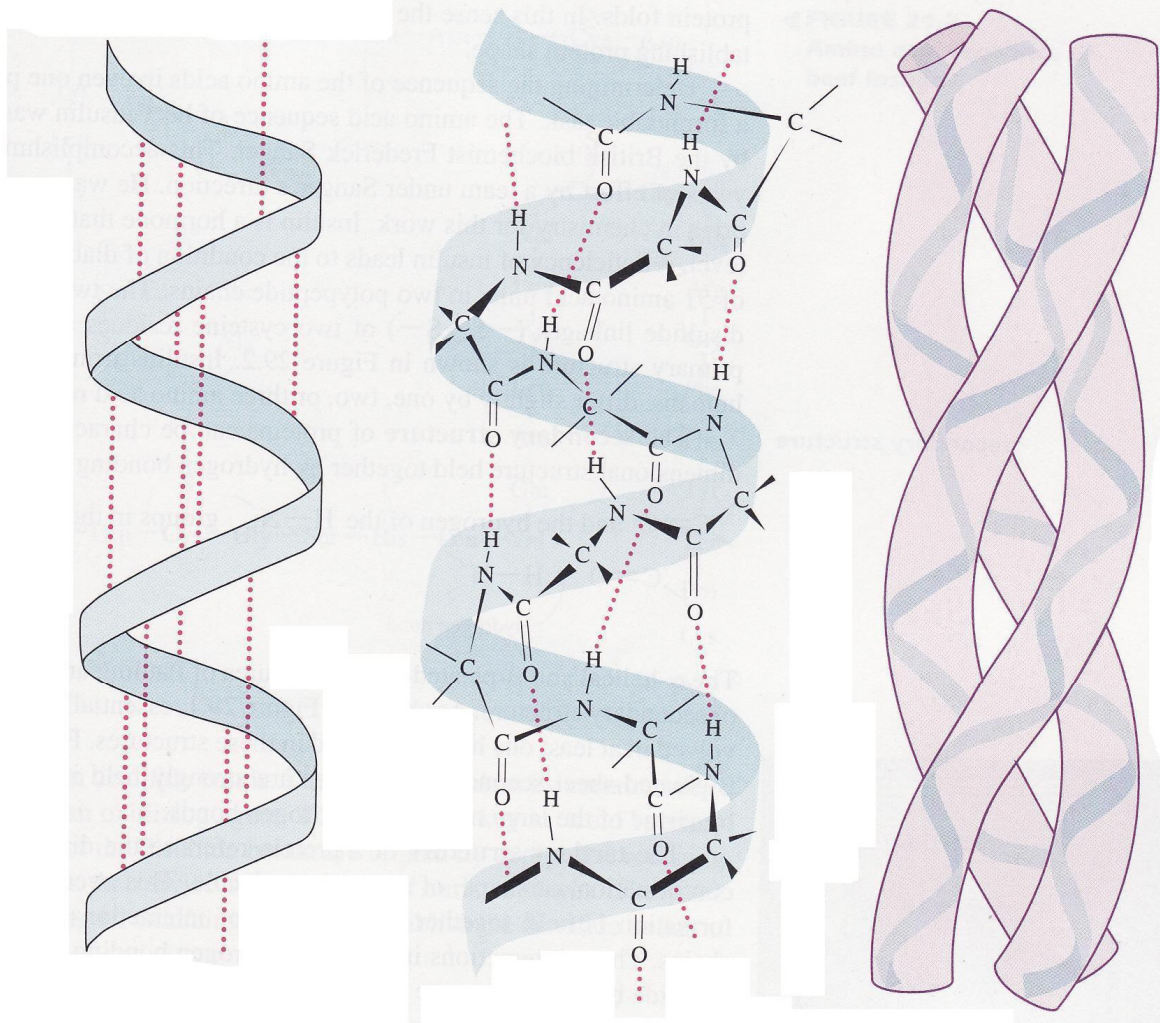
Elektronų tankis tricentrėje p, π -konjuguotoje sistemoje pasislinkęs į didžiausią elektrinį neigiamumą turinčio O atomo pusę. N, C, O atomai, sudarantys konjuguotą sistemą, yra vienoje plokštumoje.

Dėl konjugacijos ryšių ilgai suvienodėja, o pati sistema tampa plokščia, dėl ko pasunkėja sukimasis apie C–N ryšį. Tokiu būdu, elektroninė sandara apsprendžia pakankamai „kietą“, plokščią peptidinės grupės struktūrą. Aminorūgščių liekanų α -C atomai išsidėsto peptidinės grupės plokštumoje į skirtingas puses nuo C–N ryšio (energetiškai naudingesnėje *trans*-padėtyje) ir erdvėje bus labiausiai nutolę vienas nuo kito. Sukimasis apie šiuos viengubuosius ryšius dėl šių radikalų išsidėstymo erdvėje yra apsunkintas:



18.2.2. Antrinė struktūra

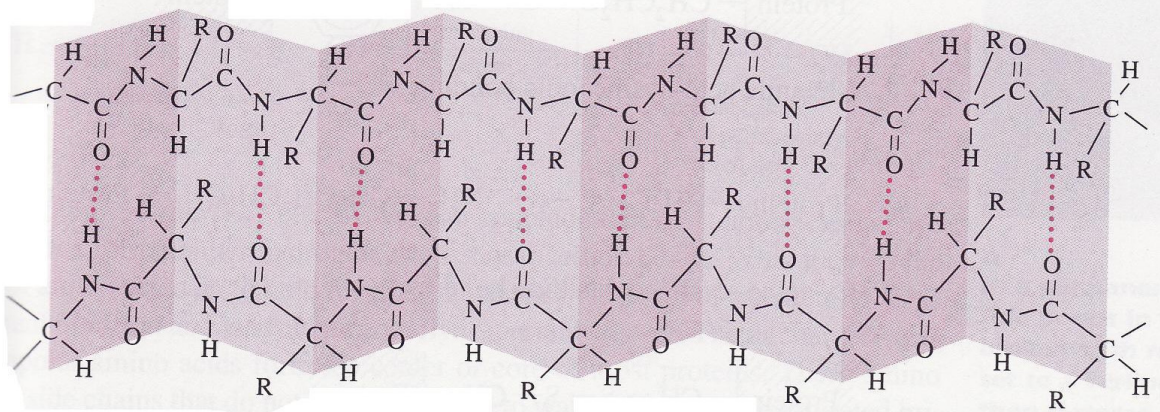
Atsižvelgdami apie sukimosi apie C – N ryšį apribojimus, Polingas (Pauling) ir Kori (Corey) 1951 m. išskaičiavo, kad viena iš energetikai naudingiausių konformacijų polipeptidinei grandinei būtų jos išsidėstymas erdvėje į dešinę susuktos spiralės, kurią jie pavadino α -spirale, pavidalu (a, b). Vieną spiralės viją vidutiniškai sudaro 3,6 aminorūgščių liekanų. Dviejų gretimų peptidinių grupių plokštumos išsidėsto 108° kampu, o α -aminorūgščių šoniniai radikalai yra išorinėje spiralės pusėje. Tokią konformaciją stabilizuoja vandeniliniai ryšiai, kurie α -spiraleje susidaro tarp kiekvieno pirmojo grandinės nario C=O grupės O atomo ir kiekvieno penktojo grandinės nario NH grupės H atomo. Vandeniliniai ryšiai nukreipti beveik lygiagrečiai α -spiralės ašiai ir laiko ją susisukusią.



a

b

c



d

Paprastai baltymų grandinės nėra pilnai susisukusios į spiralę. Tokiuose baltymuose, kaip mioglobinas ir hemoglobinas, yra gana ilgi α -spiraliniai fragmentai, pvz., mioglobine jie sudaro 75 %. α -Spiralės struktūra būdinga globuliniams baltymams: kiaušinio baltymui albuminui, globinui (hemoglobino baltyminei daliai), beveik visiems fermentams. Spiralinę struktūrą, tačiau ne α -spiralės formos, o labiau ištemptą, turi baltymas kolagenas, sudarantis apie 30 % visų baltymų (c).

Kitu antrinės struktūros pavidalu yra β -klostė (d). Čia polipeptidinės grandinės labiau ištišę plokštumoje. Vandeniliniai ryšiai susidaro arba susilankstant grandinei vienoje vietoje, arba tarp kelių skirtingų molekulės segmentų, arba tarp kelių polipeptidinių grandinių.

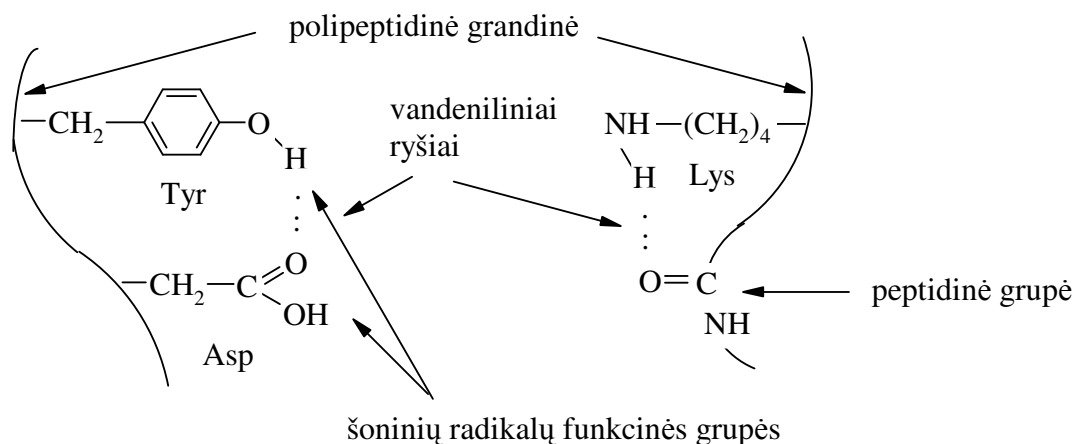
β -Klostės struktūra būdinga fibriliniams baltymams, turintiems pluoštinę struktūrą: β -keratinui (plaukai, raginis audinys), šilko β -fibroinui, mioinozinui (raumeninis audinys), kolagenui (jungiamasis audinys).

1961 m. buvo nustatyta tiksli mioglobino erdvinė struktūra. 1980 m. buvo žinoma virš 50 baltymų erdvinė struktūra, šiuo metu – virš 500.

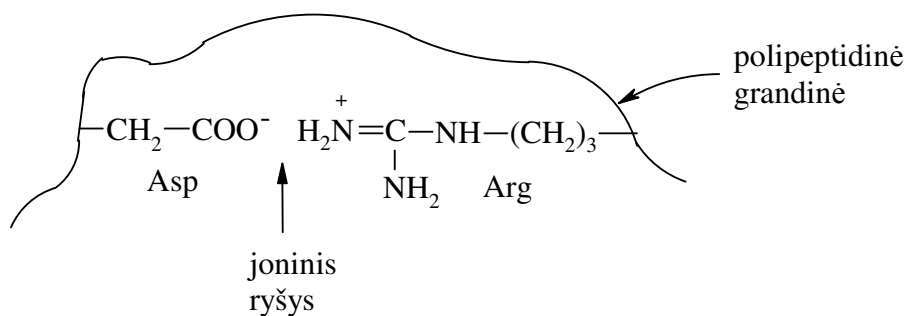
18.2.3. Tretinė struktūra

Polipeptidinė grandinė, sudaryta iš tam tikros antrinės struktūros elementų, gali tam tikru būdu išsidėstyti erdvėje, t. y., įgauti tretinę struktūrą. Tada sąveikauja α -aminorūgščių liekanų šoniniai radikalai, esantys linijinėje polipeptidinėje grandinėje gana toli vienas nuo kito, bet suartėję erdvėje dėl grandinės vingių. Skiriamos kelios tokios sąveikos, stabilizuojančios tretinę struktūrą, rūšys:

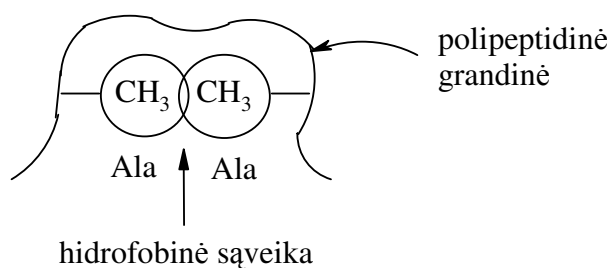
1. Vandeniliniai ryšiai. Jie gali susidaryti tarp šoninių radikalų funkcinių grupių bei tarp jų ir peptidinių grupių:



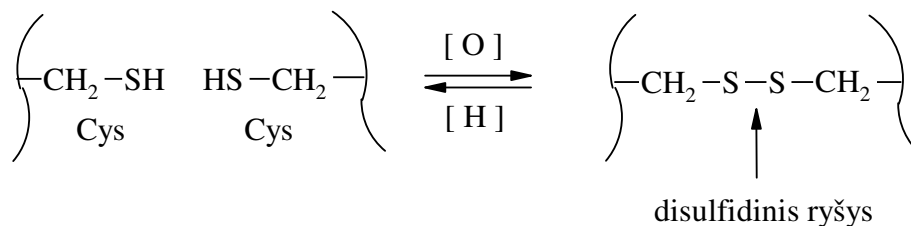
2. Joninė (elektrostatinė) sąveika (druskų tiltelis). Ji gali atsirasti tarp aminorūgščių grandinių jonogeninių radikalų. Tokius radikalus turi aminorūgštys su papildomomis karboksi- (asparto, glutamo rūgštys) bei aminogrupėmis (lizinas, argininas):



3. Hidrofobinė sąveika. Ją sąlygoja van der Valso traukos jėgos tarp aminorūgščių liekanų nepolinių radikalų:



4. Disulfidiniai ryšiai. Tai kovalentiniai ryšiai, susidarantys tarp tos pačios arba skirtingų polipeptidinių grandinių cisteino liekanų:



Disulfidiniai ryšiai yra daugelyje peptidų ir baltymų (oksitocine, vazopresine, insuline, lizocime, keratine – plaukų ir vilnų baltyme).

Pastaraisiais metais išmokta nustatyti nedidelių baltymų tretines struktūras iš BMR spektroskopijos duomenų.

18.2.4. Ketvirtinė struktūra

Keletas atskirų polipeptidinių grandinių gali sudaryti sudėtingesnius kompleksus arba agregatus. Juose kiekviena grandinė, išlaikydama jai charakteringą pirminę, antrinę ir tretinę struktūrą atlieka komplekso su aukštesniu erdvinės organizacijos lygmeniu subvieneto vaidmenį. Šis erdvinės organizacijos lygmuo vadinamas ketvirtine struktūra. Toks kompleksas sudaro vientisą darinį, atliekantį biologinį vaidmenį, nebūdingą atskirai paimtam subvienetui. Ketvirtinę struktūrą stabilizuoja vandeniliniai ryšiai ir hidrofobinė sąveika tarp subvienetinių polipeptidinių grandinių.

Ketvirtinė struktūra būdinga tik kai kuriems baltymams, pvz., hemoglobinui.

18.3. Baltymų denatūracija

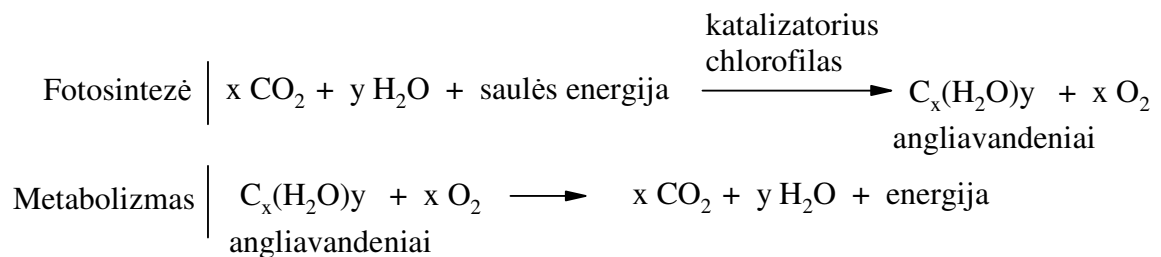
Erdvinė baltymų struktūra, veikiama įvairių faktorių – aukštos temperatūros, terpės pH pasikeitimo, UV arba rentgeno spindulių apšvitinimo, mechaninio poveikio – gali suirti. Toks baltymo

makrostruktūros suirimas vadinamas **denatūracija**. Baltymui denatūruojantis, jo pirminė struktūra išlieka. Denatūracija gali būti grįžtama, taip vadinama **renatūracija**, jei baltymo struktūra gali lengvai atsistatyti. Negrįžtama denatūracija dažnai įvyksta temperatūros poveikyje (pvz., kiaušinio baltymo albumino susitraukimas verdant kiaušinius). Sumažėja denatūruotų baltymų tirpumas, o svarbiausia – išnyksta biologinis aktyvumas.

19. Angliavandeniai (karbohidratai, sacharidai)

Angliavandeniai įeina į visų augalinių ir gyvulinių ląstelių ir audinių sudėtį ir sudaro pagrindinę organinių medžiagų masės dalį žemėje. Jie yra pagrindinis žinduolių maisto komponentas.

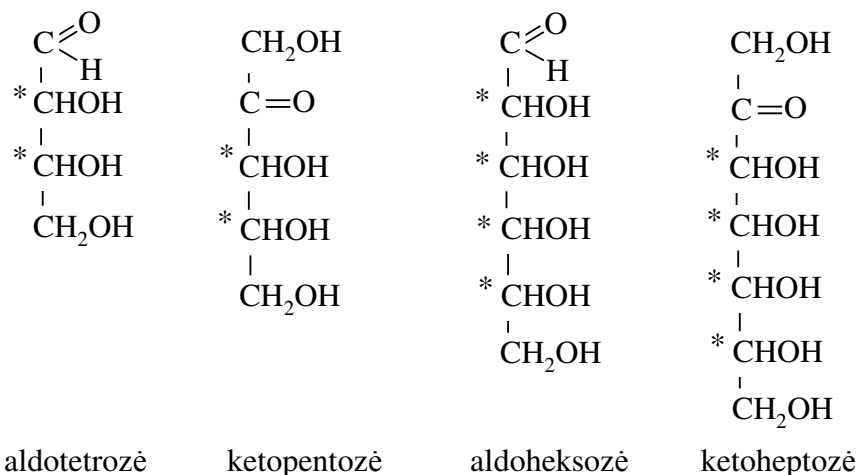
Angliavandeniai susidaro augaluose iš anglies dioksido ir vandens fotosintezės metu. Gyvuliniai organizmai nesintetina angliavandenių ir gauna juos iš augalų. Fotosintezę galima įsivaizduoti kaip CO₂ redukcijos procesą, panaudojant saulės energiją. Ši energija išsiskiria gyvuliniuose organizmuose angliavandenių metabolizmo metu, kuris cheminiu požiūriu yra oksidacija:



Pagal tai, kaip hidrolizuoja, angliavandeniai skirstomi į paprastuosius – monosacharidus ir sudėtinius – polisacharidus. Monosacharidai nesihidrolizuoja į paprastesnius angliavandenius. Polisacharidai yra stambiamolekuliniai junginiai, kurių makromolekulės sudarytos iš šimtų ir tūkstančių monosacharidų liekanų.

19.1. Monosacharidai

Monosacharidai yra hidroksialdehidai arba hidroksiketonai, todėl jie vadinami aldozėmis ir ketozėmis. Pagal anglies atomų skaičių jie skirstomi į triozes, tetozes, pentozes, heksozes, heptozes ir t. t.:



Anglies atomai monosacharidų molekulėse numeruojami aldozėse pradedant formilgrupe, ketozėse – nuo to grandinės galo, arčiau kurio yra karbonilgrupė. Ketozėse ji paprastai būna prie antrojo anglies atomo.

Yra monosacharidų, prie kai kurių anglies atomų neturinčių hidroksigrupių. Jie vadinami deoksisacharidais.

Gamtoje labiausiai paplitusios pentozės ir heksozės.

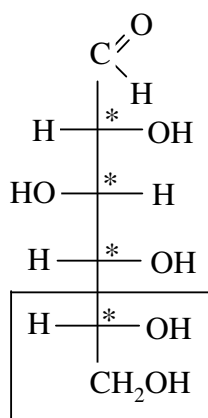
19.1.1. Stereoizomerija

Monosacharidų molekulėse yra stereogeninių centrų, todėl jiems būdinga stereoizomerija.

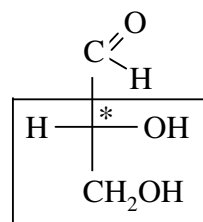
Kai molekulėje yra n stereogeninių centrų, stereoizomerų skaičius yra 2^n , todėl aldoheksozės ($n = 4$) turi $2^4 = 16$ stereoizomerų, kurie grupuojami į aštuonias enantiomerų poras. Ketoheksozės turi 3 stereogeninius centrus, todėl žinomi 8 jos stereoizomerai arba 4 enantiomerų poros.

Norint pažymėti monosacharidų stereogeninių centrų konfigūraciją, jie lyginami su konfigūraciniu standartu – glicerolio aldehidu ir priskiriami D arba L stereocheminėms eilėms.

D(+)- gliukozės konfigūracija išreiškiama šia Fišerio projekcine formule:



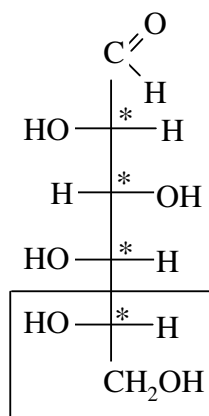
D(+)-gliukozė



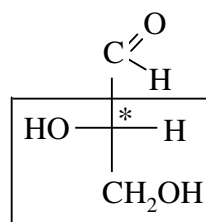
D(+)-glicerolio aldehidai

Su glicerolio aldehido stereogeninio centro konfigūracija lyginama monosacharido (šiuo atveju gliukozės) stereogeninio centro, labiausiai nutolusio nuo aldehydinės grupės (šiuo atveju C-5), konfigūracija ir priskiriama D- arba L-eilėms.

D(+)-gliukozės enantiomero L(-)-gliukozės C-5 atomo konfigūracija yra tokia, kaip L(-)-glicerolio aldehido:



L(-)-gliukozė

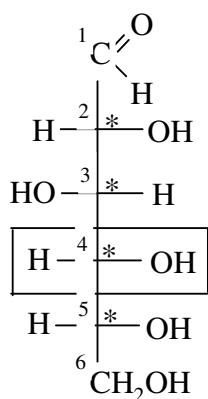


L(-)-glicerolio aldehidas

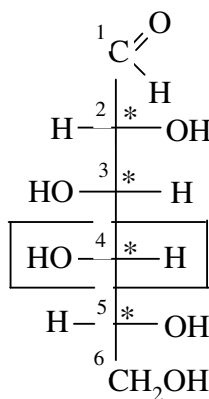
„D“ ir „L“ žymėjimai rodo tolimiausiojo nuo karbonilgrupės stereogeninio centro konfigūraciją. Jie nenurodo monosacharidų tirpalų poliarizacijos plokštumos sukimo krypties. Gamtinė D-fruktozė suka poliarizacijos plokštumą į kairę. Tikrasis dešinysis (+) arba kairysis (-) sukimo kampas priklauso nuo visų molekulės stereogeninių centrų.

Gamtoje sutinkami monosacharidai dažniausiai yra D-eilės.

Stereoizomerai, turintys molekulėse du ar daugiau stereogeninių centrų, kurių dalis yra tos pačios, o dalis skirtingos erdvinės konfigūracijos, vadinami **diastereomerais**. Pvz.:



D(+)-gliukozė



D(+)-galaktozė

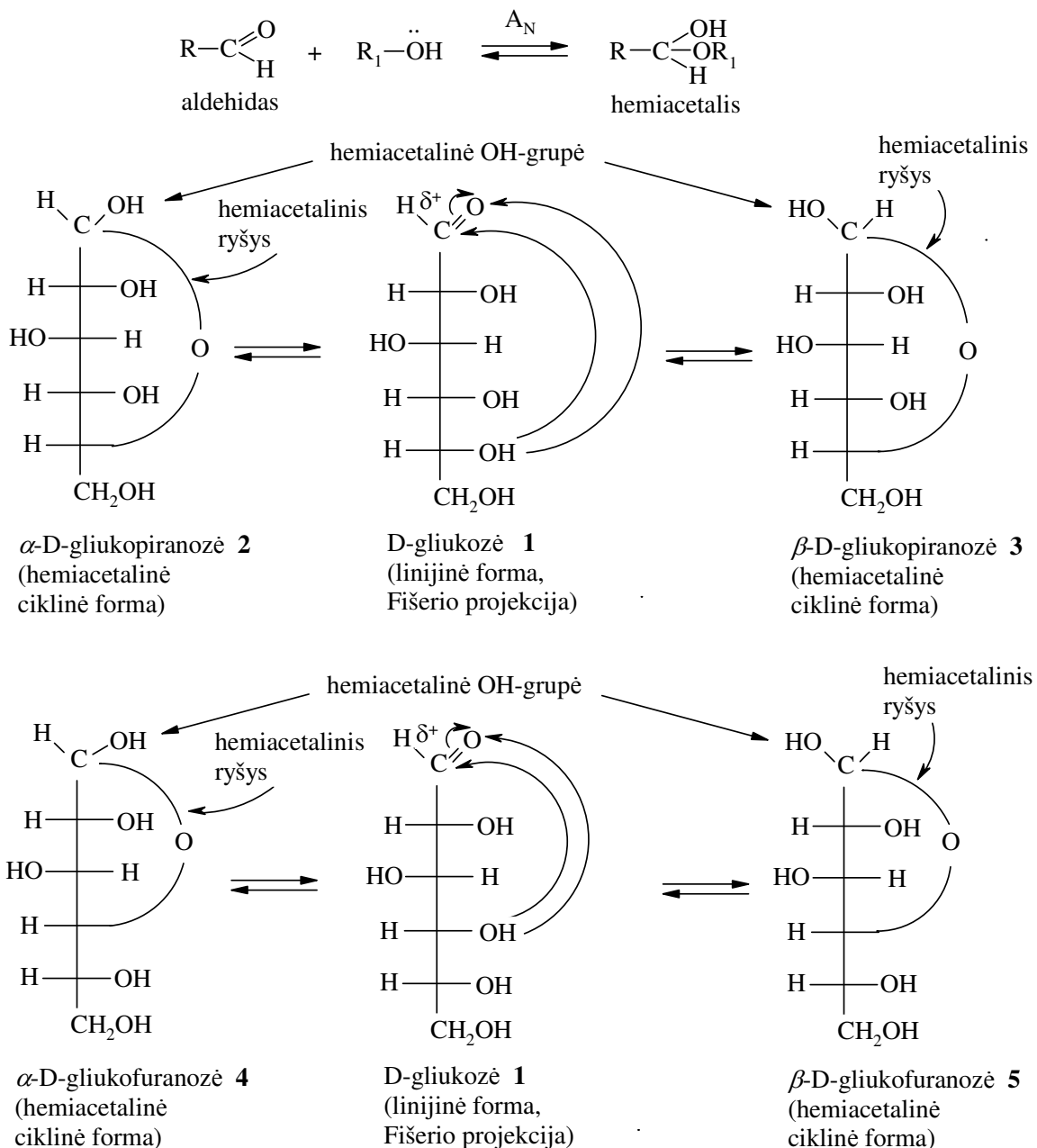
diastereomerai
ir epimerai

Monosacharidų stereoizomerai, kurių yra skirtingos tik vieno C atomo konfigūracijos, vadinami **epimerais** (pvz., tos pačios D(+)-gliukozė ir D(+)-galaktozė, kurių skirtingos konfigūracijos yra tik C-4 atomo).

19.1.2. Ciklinės monosacharidų formos

Linijinės monosacharidų formulės nepilnai išreiškia jų struktūrą. Daugeliu atvejų monosacharidai reaguoja kaip aldehidai ir ketonai, tačiau, priešingai aldehidams, nereaguoja su natrio hidrosulfitu. Be to, ne visos hidroksigrupės pasižymi vienodomis cheminėmis savybėmis. Štai veikiant gliukozei metanoliu, esant vandenilio chlorido, metilinasi tik viena hidroksigrupė, kitoms hidroksigrupėms alkilinti reikia griežtesnių sąlygų (metilinama jodmetanu, esant natrio metoksido, dimetilsulfatu, esant natrio hidroksido ir t. t.). Hidrolizuojant taip gautą pentametilgliukozei, lengvai atskykla tik viena metilgrupė. Be to, pvz., aldoheksozėms galimi 16 diastereomerų, tačiau iš tikrųjų jų yra dvigubai daugiau, kas rodo, kad molekulėje yra dar vienas papildomas stereogeninis centras.

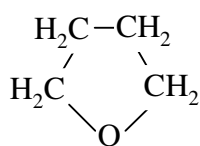
Visi šie faktai buvo paaškinti įrodžius, kad monosacharidai tirpaluose kartu su atviromis aldehidinėmis ir ketoninėmis formomis yra ir tautomerinių ciklinių formų.



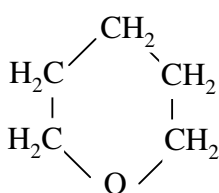
Remdamasis cheminių reakcijų duomenimis, B. Tolensas (Tollens) 1883 m. padarė išvadą, kad monosacharidų molekulių karbonylgrupė sureaguoja su 4 padėties hidroksigrupe ir sudaro hemiacetalį. Vėliau buvo įrodyta, kad daugumoje atvejų hemiacetaliai susidaro, reaguojant 5 padėties OH-grupe su karbonylgrupe. Taip atsitinka todėl, kad angliavandensio molekulė gali susilankstyti ir hidroksi- bei karbonylgrupės atsidurti viena šalia kitos.

Aldozėse ciklas susidaro tarp C-1 – C-4 arba C-1 – C-5, o ketozėse – tarp C-2 – C-5 arba C-2 – C-6 atomų.

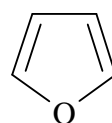
Susidariusios ciklinės struktūros yra panašios į heterociklinius junginius su deguonies heteroatomu: penkianaris ciklas – į tetrahidrofuraną, o šešianaris – į tetrahidropiraną:



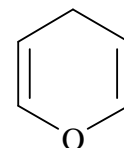
tetrahidrofuranas



tetrahidropiranas



furanas

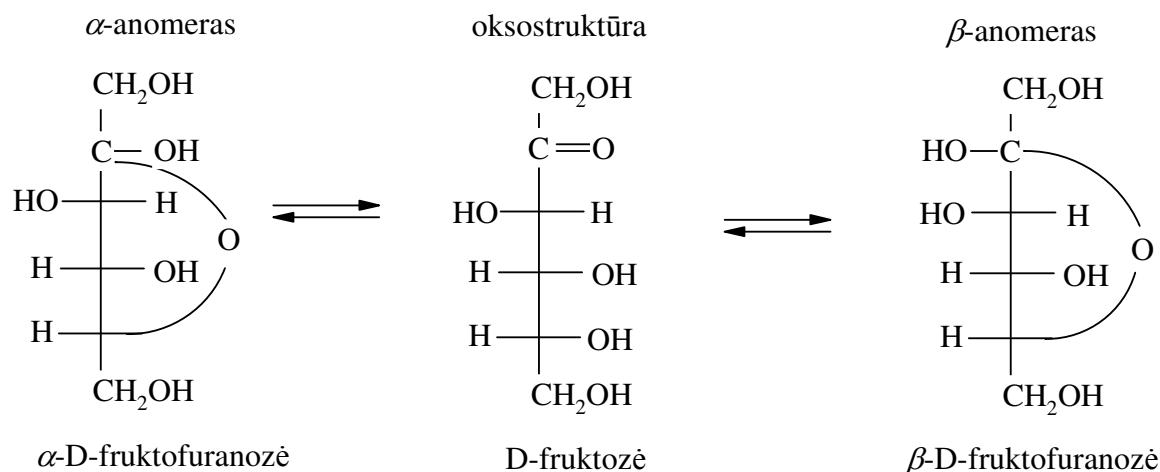


piranas

Monosacharidų formulė su penkianariu ciklu panaši į tetrahidrofuraną ir vadinama **furanozine** forma (**4, 5**), o su šešianariu ciklu panaši į tetrahidropiraną ir vadinama **piranozine** forma (**2, 3**).

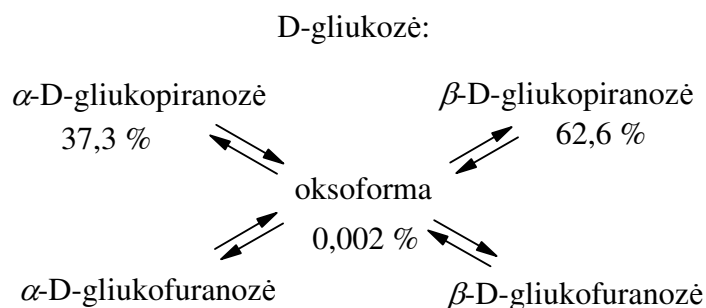
H atomas ir OH-grupė prie C-1 atomo gali išsidėstyti dvejopai – C-1 atomas tampa asimetriniu. Hemiacetalinė gliukozė yra 2 diastereomerinių formų (α ir β), besiskiriančių tik 1-ojo chiralinio centro konfigūracija. Šios formos vadinamos **anomeriais**. α -Anomero hemiacetalinė OH-grupė yra toje pačioje C atomų grandinės pusėje, kaip ir prie paskutiniojo chiralinio C atomo. D-gliukozės atveju – dešinėje C atomų grandinės pusėje, t. y., ten pat, kur ir C-2 atomo OH-grupė (*cis*-padėtis) (**2, 4**); β -anomero OH-grupė yra kairėje pusėje (*trans*-padėtis) (**3, 5**). D-gliukozės *trans*-forma yra stabilesnė.

Monosacharidų α -forma gali virsti β -forma ir atvirkščiai. Toks virsmas vyksta per atvirą (linijinę formą, užrašomą Fišerio projekcija) aldehidinę arba ketoninę formą, t. y., oksostruktūrą:



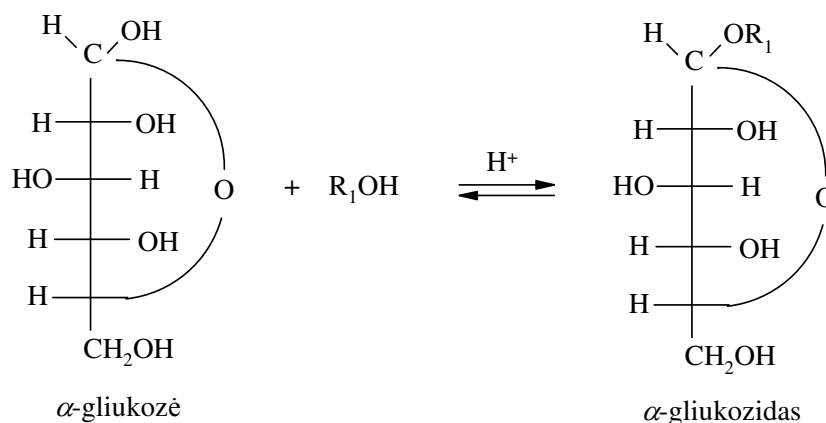
Tarp šių struktūrų (okso- ir ciklinių) nusistovi dinaminė pusiausvyra. Šios formos vadinamos tautomeriais o pats reiškinys – **oksociklotautomerija**.

Nustatyta, kad kristalinėje būsenoje monosacharidai yra ciklinės formos. Iš kristalinių D-gliukozę iš etanolio arba vandens, gaunama α -D-gliukopiranozė, o iš piridino – β -D-gliukopiranozė. Jos skiriasi šviesos poliarizacijos plokštumos sukimo kampo dydžiu: α -anomero šis kampas yra $+112,2^\circ$, o β -anomero - $+18,7^\circ$. Iš tirpinus α -anomerą vandenyje, tirpalo sukimo kampas mažėja, ir, pasiekęs $+52,6^\circ$, toliau nebekinta. β -Anomero sukimo kampas didėja, kol pasiekia taip pat $+52,6^\circ$. Toks poliarizacijos plokštumos sukimo kampo kitimas vadinamas **mutarotacija**. Šis reiškinys vyksta dėl monosacharidų tautomerijos, t. y., dėl monosacharidų sugebėjimo tirpaluose vienai ciklinei formai virsti linijine oksoforma, o po to vėl cikline, bet jau kita forma (α -anomeras virsta β -anomeru ir atvirkščiai). Tirpaluose tarp visų šių formų nusistovi pusiausvyra:



Vyraujanti yra β -D-gliukopiranozė.

Ciklinių formų susidarymu paaiškinamas ir faktas, kad viena monosacharidų OH-grupė yra aktyvesnė. Pvz., su alkoholiu, esant rūgšties, reaguoja hemiacetalinė hidroksigrupė – susidaro cikliniai acetaliai **glikozidai** (hemiacetalinė OH-grupė dar vadinama glikozidine):



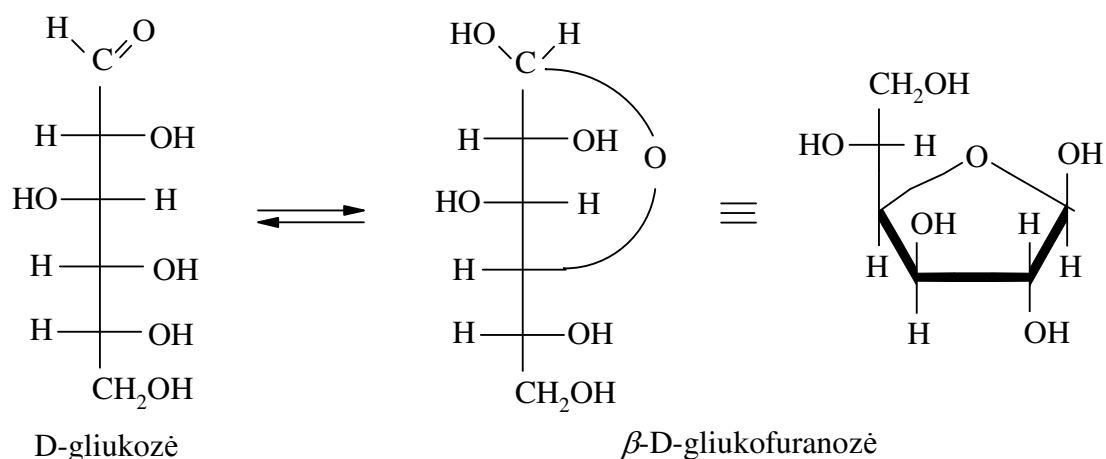
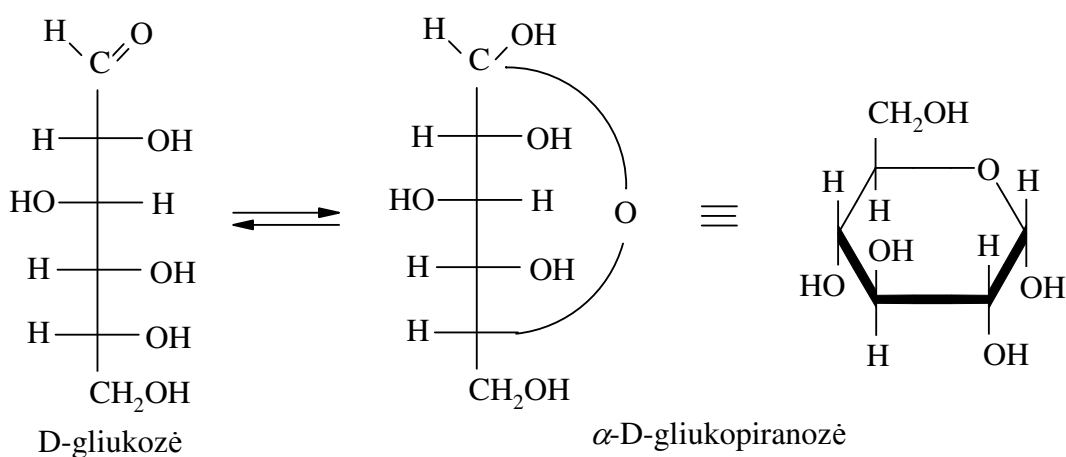
Glikozidas yra grupinis pavadinimas. Konkretūs sacharidai turi savo pavadinimus: gliukožės acetaliai – gliukožidai, fruktozės – fruktožidai ir t. t.

19.1.3. Hevuoarzo monosacharidų formulės

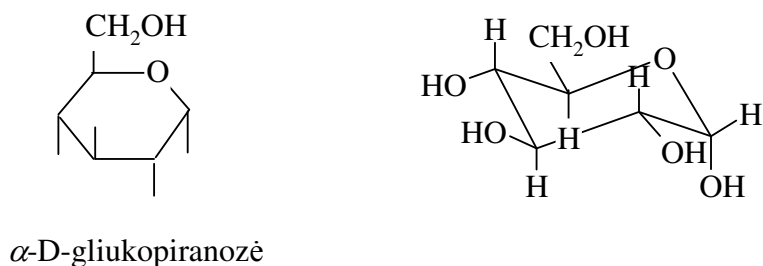
Ciklinės monosacharidų formos užrašomos perspektyvinėmis erdvinėmis Hevuoarzo (Haworth) formulėmis. Ciklinė monosacharido forma sąlyginai laikoma plokščia. Piranozių formulės vaizduojamos plokščiais šešianariais ciklais, furanozių – penkianariais. O atomas rašomas ciklo

nutolusioje dalyje dešinėje (furanoziniame cikle – viduryje). C atomų grandinė, atkreipta į stebėtoją, žymima storesne linija. C atomai numeruojami pagal laikrodžio rodyklę, pradedant iš dešinės O atomo pusės.

Pakaitai, esantys linijinėje formulėje dešinėje, erdvinėje formulėje rašomi plokštumos apačioje, o esantys kairėje – virš plokštumos. Galinė CH₂OH-grupė rašoma virš plokštumos, jeigu ji susijungusi su D-konfigūracijos C atomu, ir apačioje – jeigu tas atomas yra L-konfigūracijos:



Rašant Hevuorzo formulę, galima nerašyti H atomų bei OH grupių, brūkšneliu žymint OH-grupių vietą:



Fizikiniais ir cheminiais metodais įrodyta, kad piranozinis ciklas yra kėdės konformacijos, o tirpale dalis molekulių gali būti ir valtės formos. Kėdės konformacijos α -D-gliukopiranozės molekulėje visi dideli pakaitai (OH- ir CH₂OH-grupės) yra energetiškai naudingesnėse ekvatorinėse padėtyse, tik

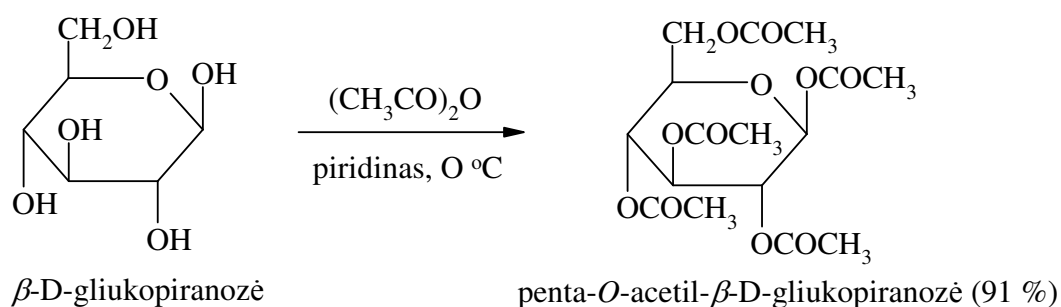
hemiacetalinė OH-grupė yra ašinėje padėtyje. β -D-gliukopiranozėje visos OH-grupės yra ekvatorinėse padėtyse.

19.1.4. Cheminės savybės

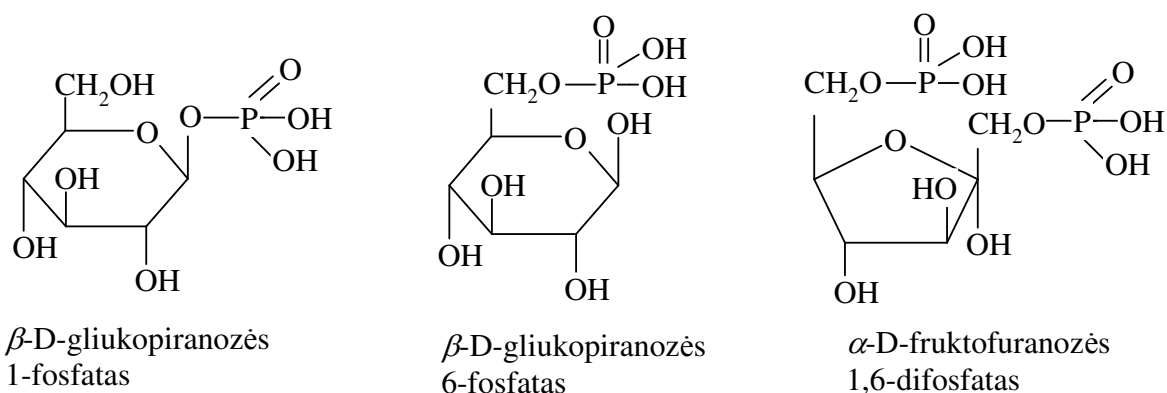
Monosachariduose yra dviejų rūšių funkcinės grupės – hidroksi- ir karbonil- – todėl jiems būdingos abiejų šių grupių cheminės reakcijos.

1. Esterių sudarymas.

Reaguodami su karboksirūgščių halogenanhidridais ir anhidridais, esant bazės, sudaro esterius. Reakcijoje dalyvauja visos OH-grupės:

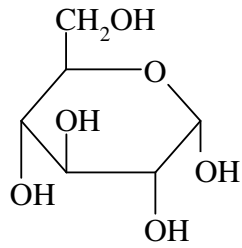


Organizmų gyvybiniam procesams labai svarbūs yra gliukozės ir fruktozės fosforo rūgšties esteriai. Jie yra angliavandenių apykaitos, vykstančios gyvuose organizmuose, tarpiniai produktai. Svarbiausi fosforo rūgšties esteriai yra šie:

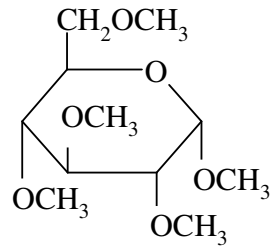
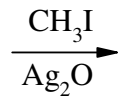


2. Eterių sudarymas.

Angliavandeniai sudaro eterius, reaguodami su halogenalkanais, esant bazių (Viljamsono eterių sintezė). Baze šioje reakcijoje dažnai naudojamas sidabro oksidas, nes stiprios bazės hidroksidai ir alkoksidai skaido angliavandenių molekulę. Pvz., α -D-gliukopiranozė veikiama jodmetanu, esant sidabro oksido, sudaro pentametilerį:



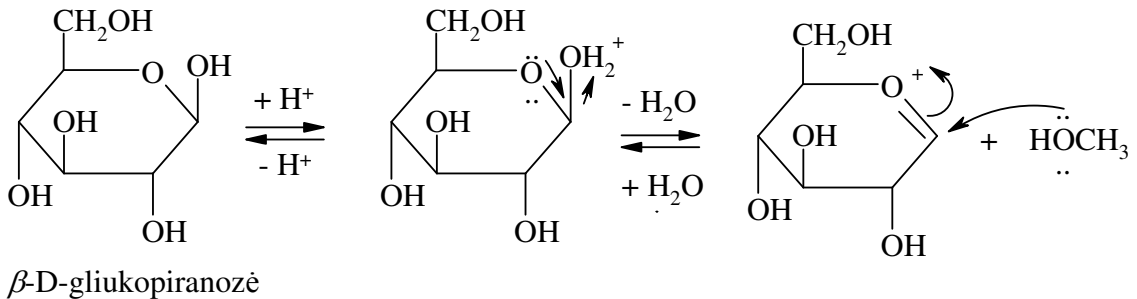
α -D-gliukopiranozė



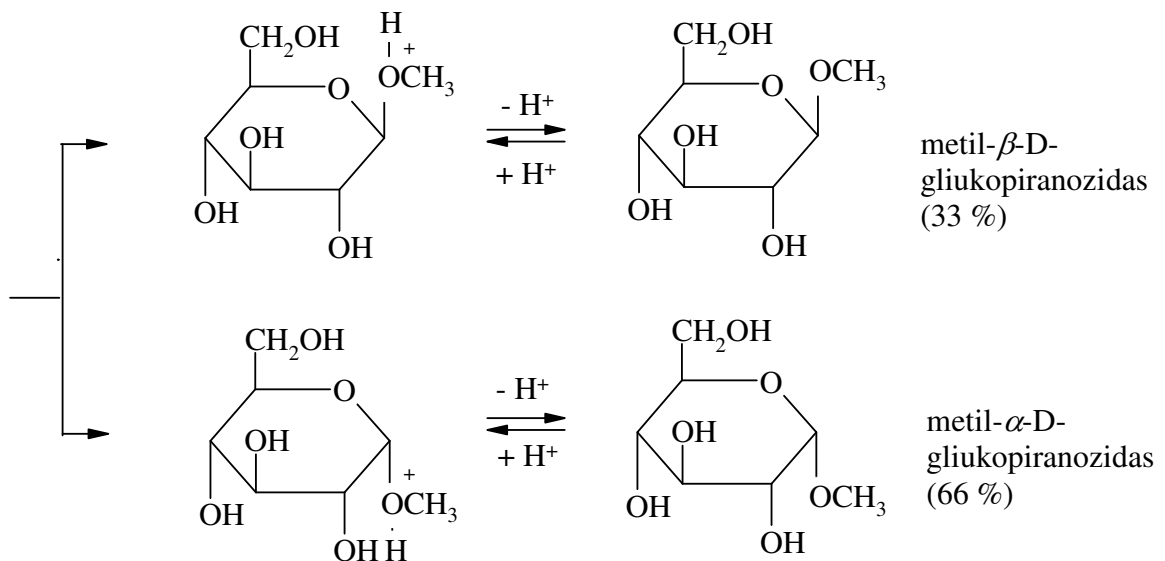
penta-*O*-metil- α -D-gliukopiranozė (85 %)

3. Glikozidų susidarymas.

Kaip jau buvo minėta anksčiau, monosachariduose aktyvesnė yra hemiacetalinė OH-grupė, kuri lengvai reaguoja su alkoholiais, esant katalizatoriams rūgštims ar fermentams. Susidaro cikliniai acetaliai, vadinami **glikozidais**. Pvz., reaguojant β -D-gliukopiranozei su metanoliumi, esant druskos rūgšties, susidaro α - ir β -metil-D-gliukopiranozidų mišinys:



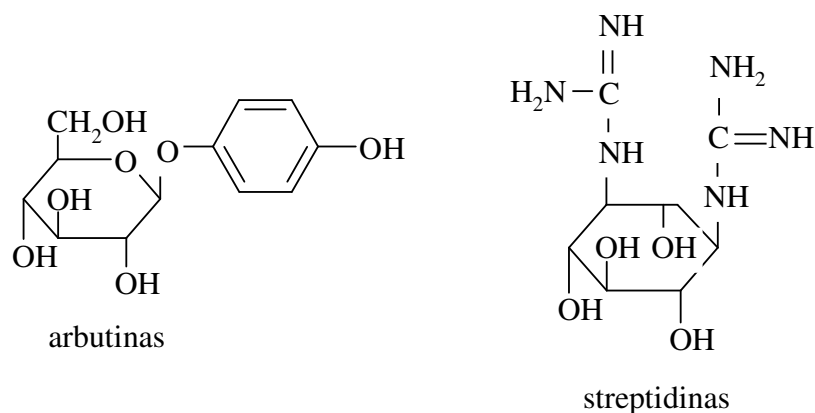
β -D-gliukopiranozė



Šios reakcijos metu vyksta anomerizacija, dėl ko susidaro α - ir β -anomerų mišinys. Daugiau susidaro stabilesnės α -formos.

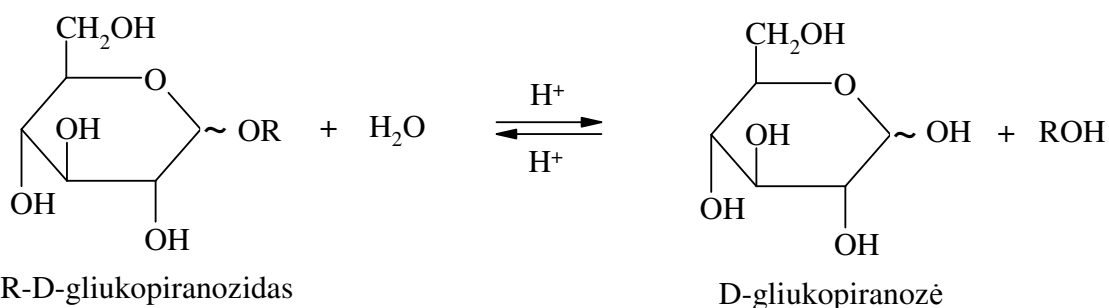
Monosachariduose hemiacetalinis OH-grupės H atomas gali būti pakeistas ne tik alkilu, bet ir sudėtingesniu pakaitu R. Necukrinė glikozidų dalis (pakaitas R) vadinama **aglikonu**. Šiuose glikoziduose aglikonas per O atomą susijungęs su monosacharidų C-1 atomu, todėl tokie glikozidai vadinami *O*-glikozidais.

Gamtoje sutinkama daugybė glikozidų. Pvz., arbutino (4-hidroksifenil- β -D-gliukopiranozido) randama kriausių ir kitų augalų lapuose, kurie rudenį negelsta ir nerausta, bet juoduoja. Fermentai skaido arbutiną į gliukozę ir hidrochinoną, kuris ore oksiduojasi, susidarant juodam dažui.

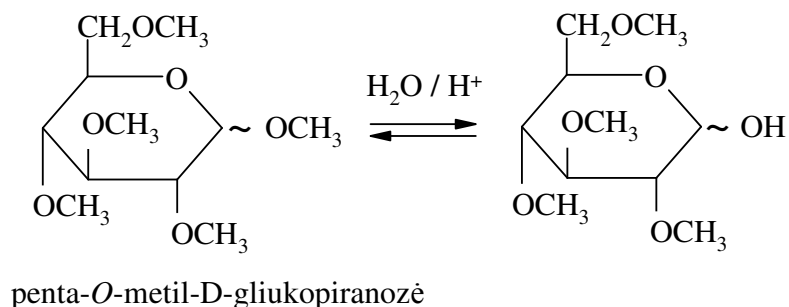


Aglikonų struktūra nulemia jų biologinį aktyvumą. Pvz., glikozidinio antibiotiko streptomicino aglikonu yra streptidinas.

Glikozidų susidarymo reakcija yra grįžtamoji. Jų hidrolizę taip pat katalizuoja rūgštys arba fermentai:



Hidrolizuojant pentaalkilgliukopiranozes praskiestomis rūgštimis, hidrolizuojasi tik glikozidinis ryšys, o eteriniai išlieka:

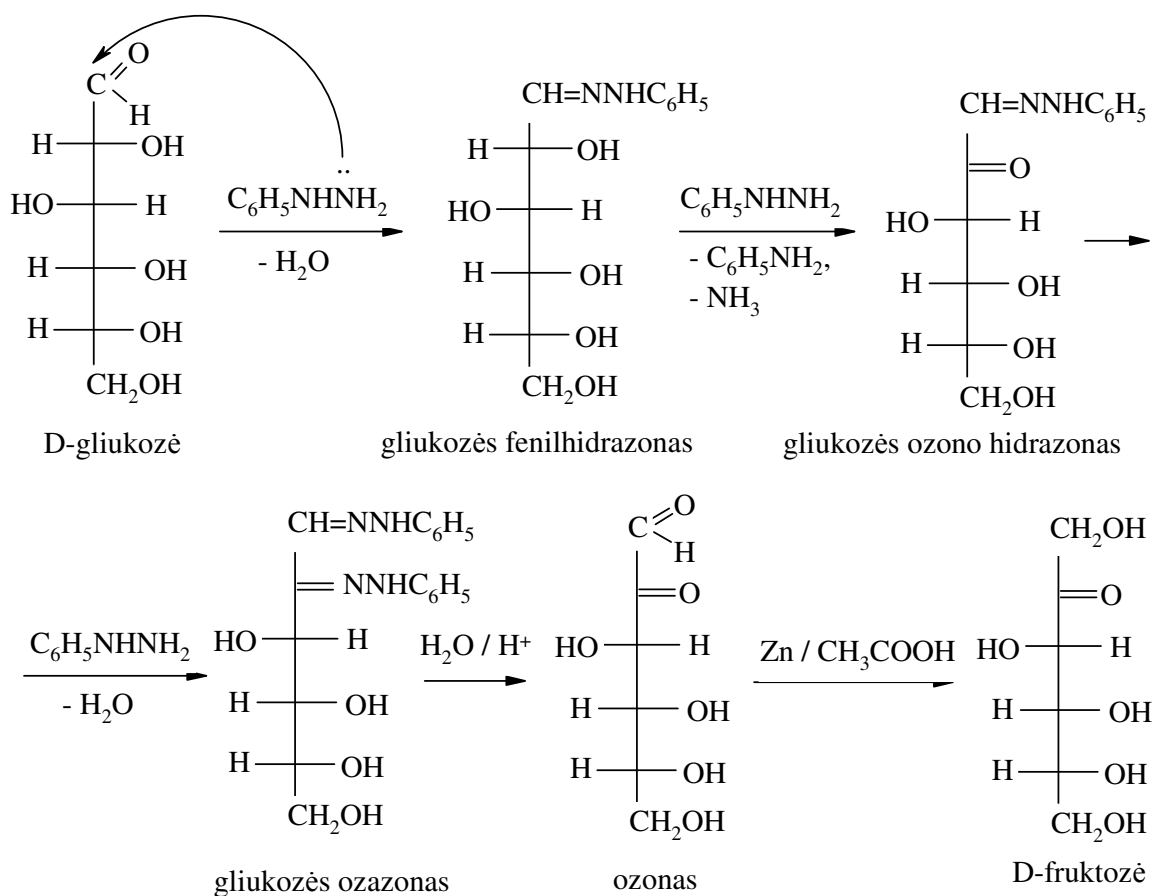


4. Reakcija su fenilhidrazinu ($C_6H_5NHNH_2$).

Reaguodami su fenilhidrazinu, monosacharidai sudaro aldozių ir ketozių fenilhidrazonus, kurie toliau reaguodami su fenilhidrazino pertekliumi sudaro ozonus. Iš jų lydymosi temperatūros, spalvos, kristalų formos galima nustatyti, kokio tai angliavandenio ozonas, todėl jie naudojami angliavandeniams identifikuoti. Virinant ozonus su praskiestomis rūgštimis, jie virsta

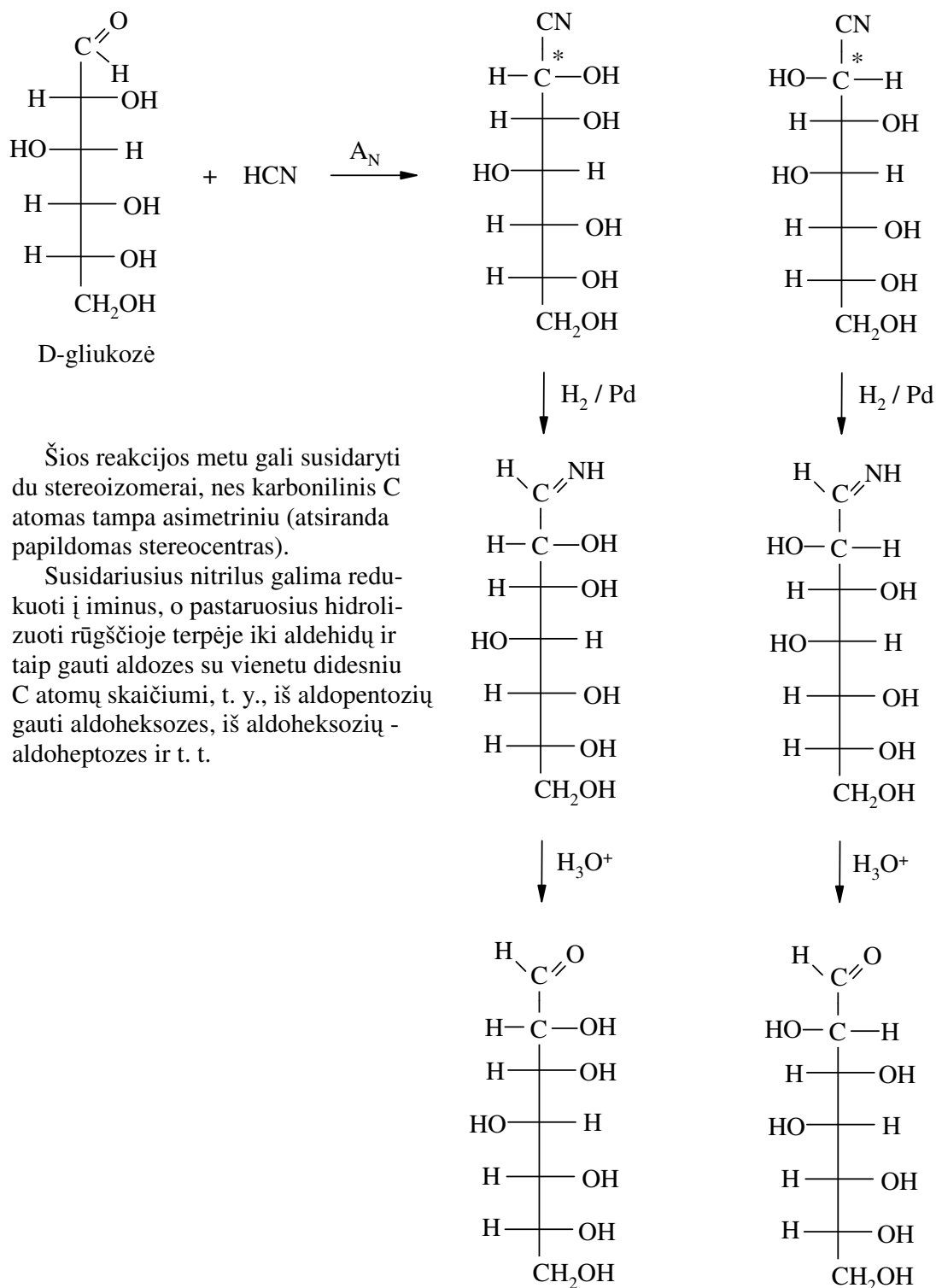
dikarboniliniai junginiai – ozonas, kuriuos, redukuojant švelniomis sąlygomis, gaunamos ketozės.

Taip iš aldozių galima gauti ketozes, pvz., D-gliukozę galima paversti D-fruktoze:



5. Reakcija su vandenilio cianidu (HCN) /Kiliani-Fišerio (Kiliani-Fischer) sintezė/.

Monosacharidų karbonilgrupė prijungia vandenilio cianidą, susidarant hidroksinitrilams (cianhidrinams):

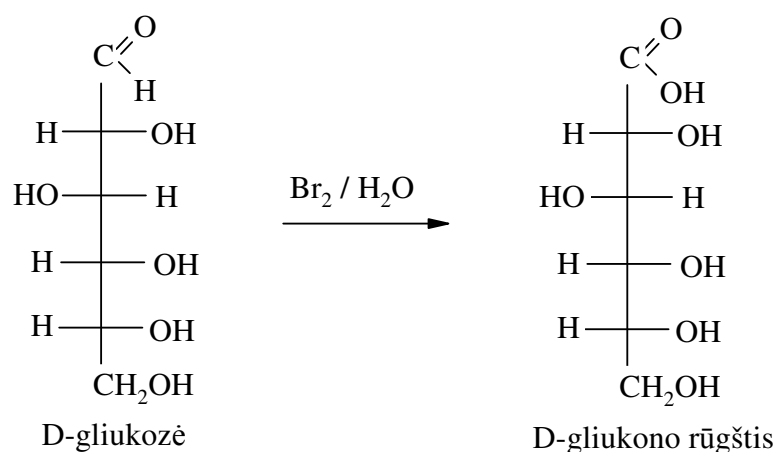


6. Monosacharidų oksidacija.

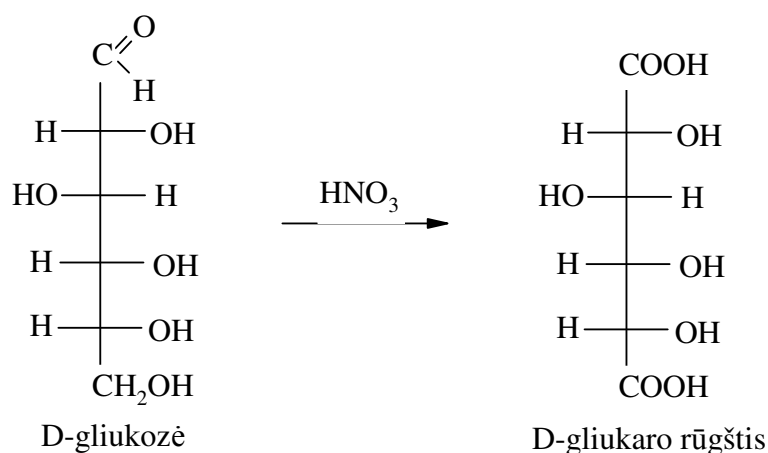
Priklausomai nuo oksidacijos sąlygų, susidaro skirtingi produktai.

Oksidacija rūgščioje terpėje

1) Oksiduojant rūgščioje terpėje silpnais oksidatoriais aldozes, oksiduojasi tik aldehydinė grupė ir susidaro glikono rūgštys:



2) Rūgščioje terpėje stipresni oksidatoriai oksiduoja ne tik aldozių aldehydinę, bet ir pirminę alkoholinę grupę – susidaro gliukaro rūgštys:

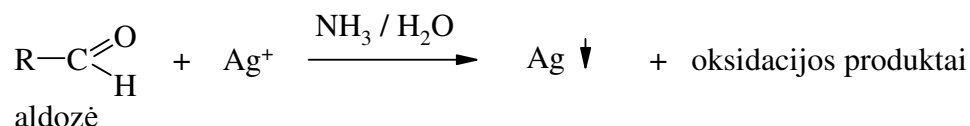


3) Silpni oksidatoriai ketozų rūgščioje terpėje neoksiduoja, o stiprūs – skaido molekulę.

Oksidacija šarminėje terpėje

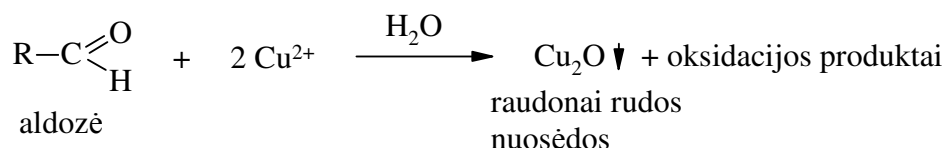
Aldozės šarminėje terpėje redukuoja metalų (Ag, Cu) katijonus. Šioje redukcijoje dalyvauja atviros oksoformos aldehydinė grupė. Ketozės taip pat redukuoja metalų katijonus, nes jos šarminėje terpėje gali izomerizuotis į aldozes. Patys monosacharidai dažnai šarminėje terpėje skyla ir susidaro įvairių oksidacijos produktų (rūgščių) su mažesniu C atomų skaičiumi mišinys.

Tolenso testas:



Ant mėgintuvėlio sienelių išsiskiria metalinis sidabras – sidabro veidrodžio reakcija.

Felingo (Benedikto) testas:



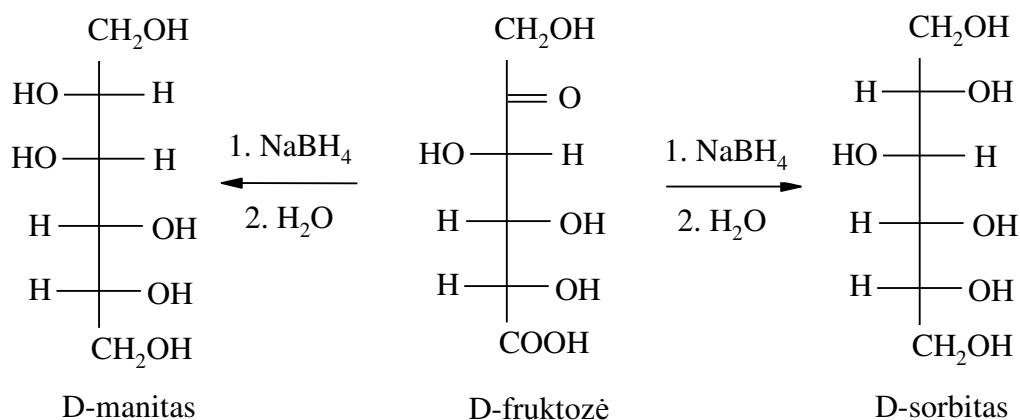
Felingo reagentas (Cu^{2+} vandeniniame natrio tartrate) ir Benedikto reagentas (Cu^{2+} vandeniniame natrio citrate) yra mėlynos spalvos, kuri, vykstant reakcijai, išnyksta ir atsiranda raudonai rudos vienvalenčio vario oksido nuosėdos.

Tai kokybiniai aldozių ir ketozių nustatymo testai.

Monosacharidai ir jų dariniai, rodantys teigiamus šių testų rezultatus, vadinami **redukuojančiais**. Glikozidai nepasižymi tokiomis savybėmis (neturi laisvos hemiacetalinės OH-grupės ir negali izomerizuotis į atvirą formą su laisva aldehydine grupe).

7. Monosacharidų redukcija.

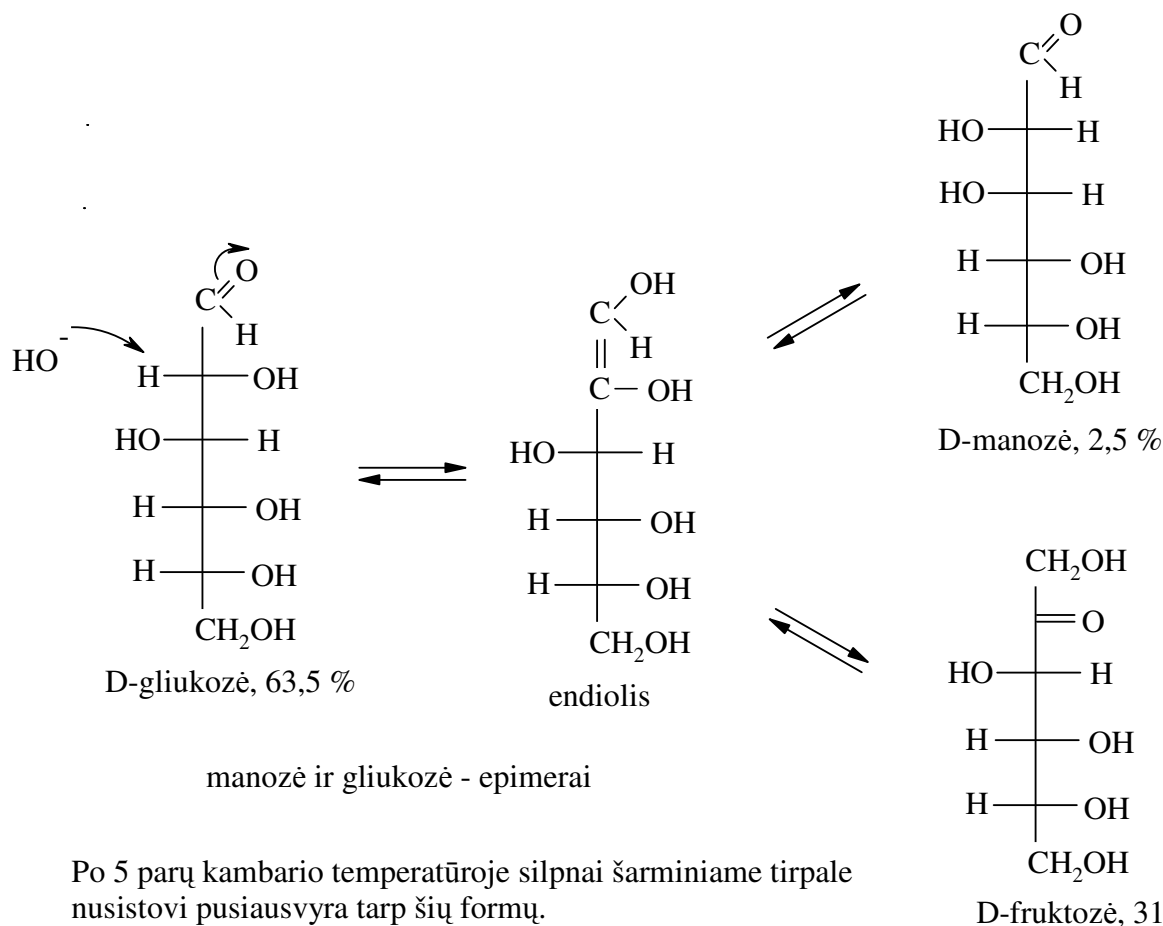
Reduktoriai (metalų hidridai, dažniausiai NaBH_4 , arba H_2 / Pt, Pd, Ni) redukuoja monosacharidus į polihidroksilius alkoholius. Redukuojant fruktozę, susidaro 2 produktai:



Čia C-2 atomas tampa asimetriniu, todėl galimi 2 stereoizomerai.

8. Izomerizacija šarmų poveikyje.

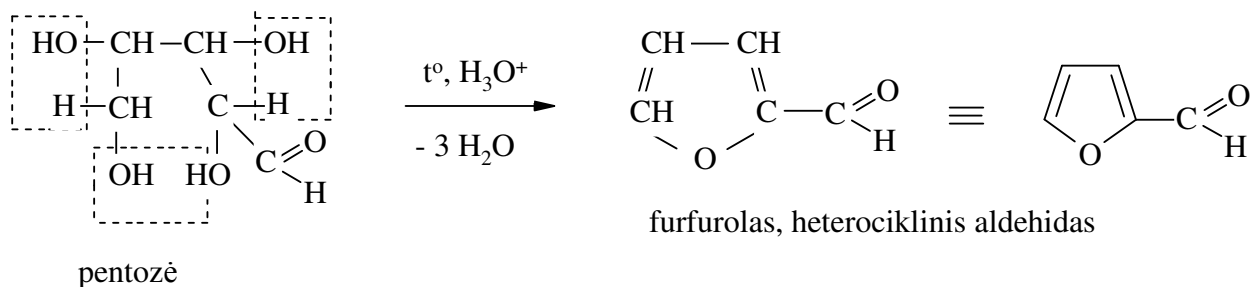
Praskiestuose šarmų tirpaluose bei silpnų bazių, pvz., piridino, poveikyje monosacharidai izomerizuojasi. Izomerizacija vyksta per tarpinį endiolį. Dėl tokios izomerizacijos šarminėje terpėje ketozės turi aldehydams būdingų savybių ir gali dalyvauti aldehydams būdingose reakcijose, pvz., redukuoti Ag^+ ir Cu^{2+} jonus:



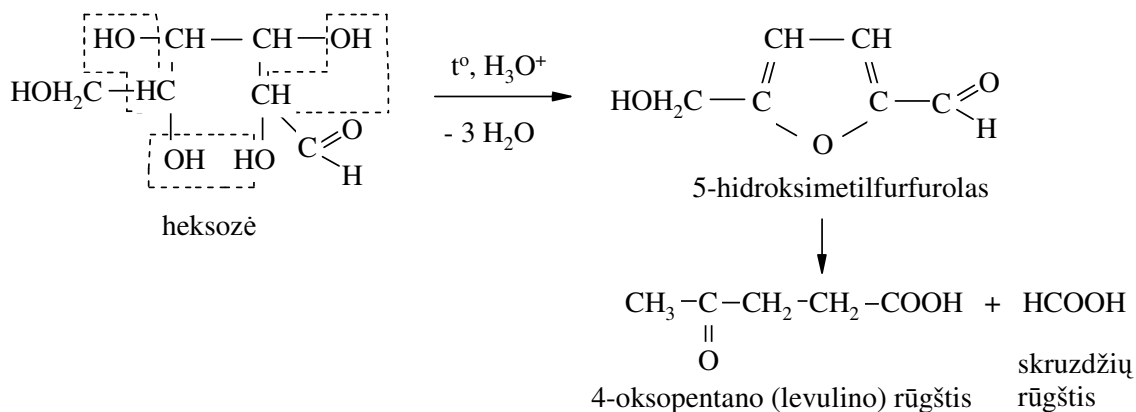
Stiprios bazės monosacharidus skaido į mažesnės molekulinės masės hidroksikarbonilinius bei kitus junginius.

9. Ciklizacija stiprių mineralinių rūgščių poveikyje.

Pentozės ir heksozės stiprių mineralinių rūgščių poveikyje dehidratuojasi. Šildant su praskiestomis mineralinėmis rūgštimis pentozes, susidaro furfurolas, kuris su florogliucinoliu (1,3,5-benzentrioliu) sudaro spalvotą junginį. Tai pentozių atpažinimo reakcija:



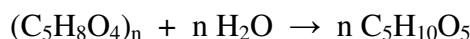
Heksozės rūgščių poveikyje ciklizuojasi į nepatvarų 5-hidroksimetilfurfurolą, kuris skyla į levulino ir skruzdžių rūgštis:



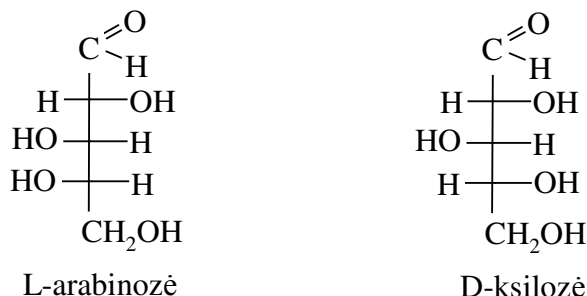
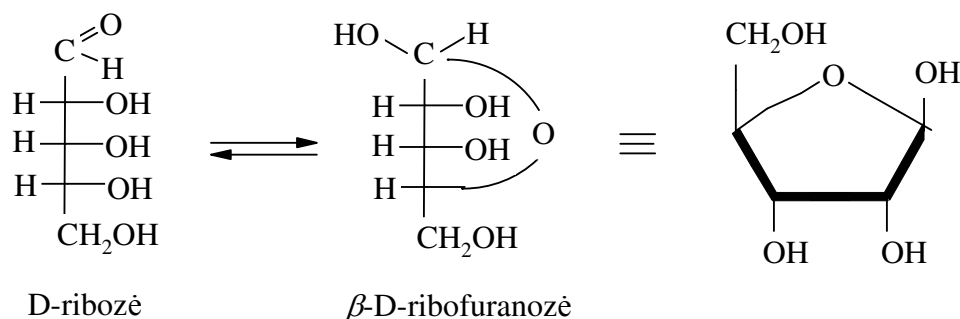
Furfurolai gali kondensuotis su fenoliais (florogliucinoliu, rezorcinoliu) bei aromatiniais aminais (anilinu, difenilaminu), sudarydami spalvotus junginius. Kai kurios šios reakcijos naudojamos kiekybinėje analizėje ir chromatografijoje monosacharidams identifikuoti.

19.1.5. Svarbesnieji monosacharidai

Pentozės, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$. Gamtoje pentozės aptinkamos dažniausiai polisacharidų pentozanų $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n$ pavidalu. Jų randama medienoje, šiauduose, sėklų apvaskaluose ir kitur. Hidrolizuojami jie skyla į pentozes:



Svarbiausios gamtinės aldopentozės yra D-ribozė, L-arabinozė, D-ksilozė:

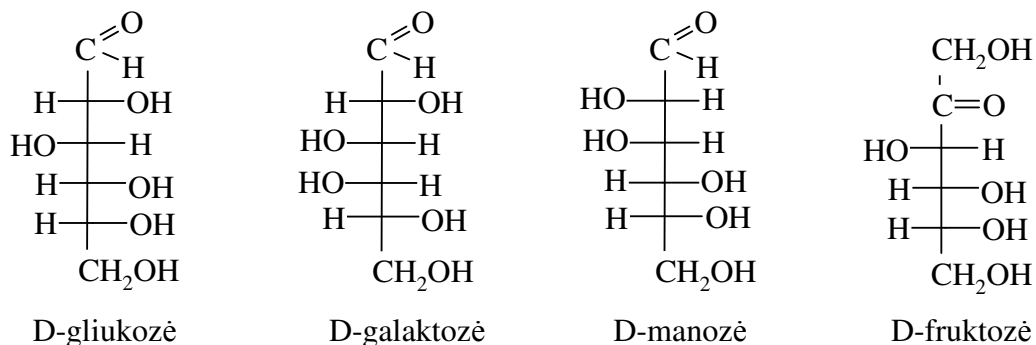


D-ribozė – tai vienas svarbiausių biologinių junginių. Savo cikline piranozine forma β -anomero pavidalu ji įeina į RNR sudėtį.

L-arabinozė gamtoje randama polisacharido arabano pavidalu, įeina į kai kurių glikozidų ir polisacharidų sudėtį.

D-ksilozė paplitusi gamtoje polisacharido ksilano pavidalu (daug yra kukurūzų, saulėgrąžų lukštuose, šiauduose ir kitur). Įeina į kai kurių polisacharidų sudėtį.

Heksozės, $C_6H_{12}O_6$. Iš daugelio žinomų aldo- ir ketoheksozių svarbiausios yra D-gliukozė, D-galaktozė, D-manozė ir D-fruktozė:



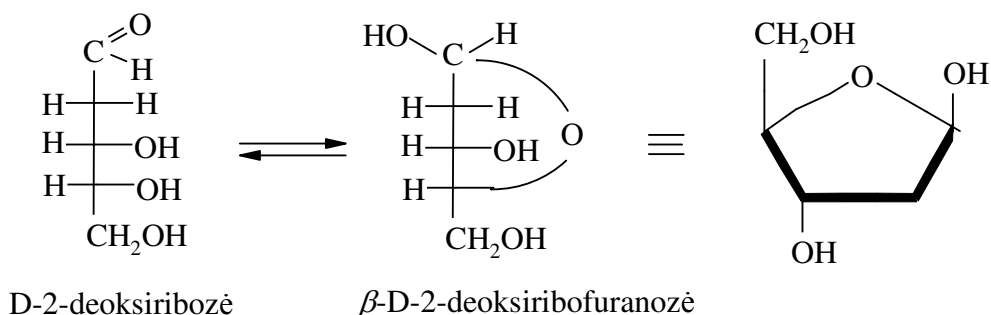
D-gliukozė (vynuogių cukrus, dekstrozė) randama vynuogėse ir kituose vaisiuose, augalų lapuose, žieduose, šaknyse, o taip pat limfoje ir kraujyje. Ji yra svarbiausių gamtinių disacharidų sacharozės, maltozės, laktozės sudėtinė dalis. Iš jos sudaryti polisacharidai (celiuliozė, krakmolai, glikogenai), ji įeina į daugelio glikozidų sudėtį. Gliukozė – svarbiausia gyvosios gamtos statybinė medžiaga.

D-galaktozė įeina į daugelio polisacharidų sudėtį. Ji yra disacharido laktozės (pieno cukraus) sudedamoji dalis.

D-manozės taip pat yra daugelio polisacharidų sudėtyje. Randama miežiuose, apelsinų žievėje.

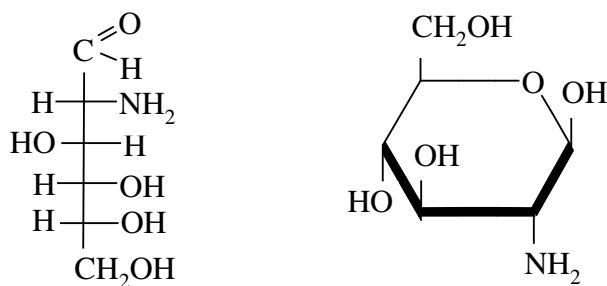
D-fruktozės (vaisių cukraus, levuliozės) randama daugelyje vaisių, meduje. Furanozine forma ji įeina į disacharido sacharozės, polisacharido inulino sudėtį. Ji yra saldžiausia iš visų cukrų.

Deoksimonosacharidai. Kai kurios gamtinės aldopentozės arba aldoheksozės neturi kelių hidroksigrupių. Tokie junginiai vadinami deoksimonosacharidais. Svarbiausia iš jų – D-2-deoksiribozė – DNR sudedamoji dalis:



Ji į DNR sudėtį įeina savo cikline forma β -anomero pavidalu.

Aminomonosacharidai – tai monosacharidų dariniai, kurių molekulėje vietoje hidroksigrupės (dažniausiai prie C-2 atomo) yra aminogrupė, pvz., D-gliukozaminas:



D-gliukozaminas

19.2. Disacharidai

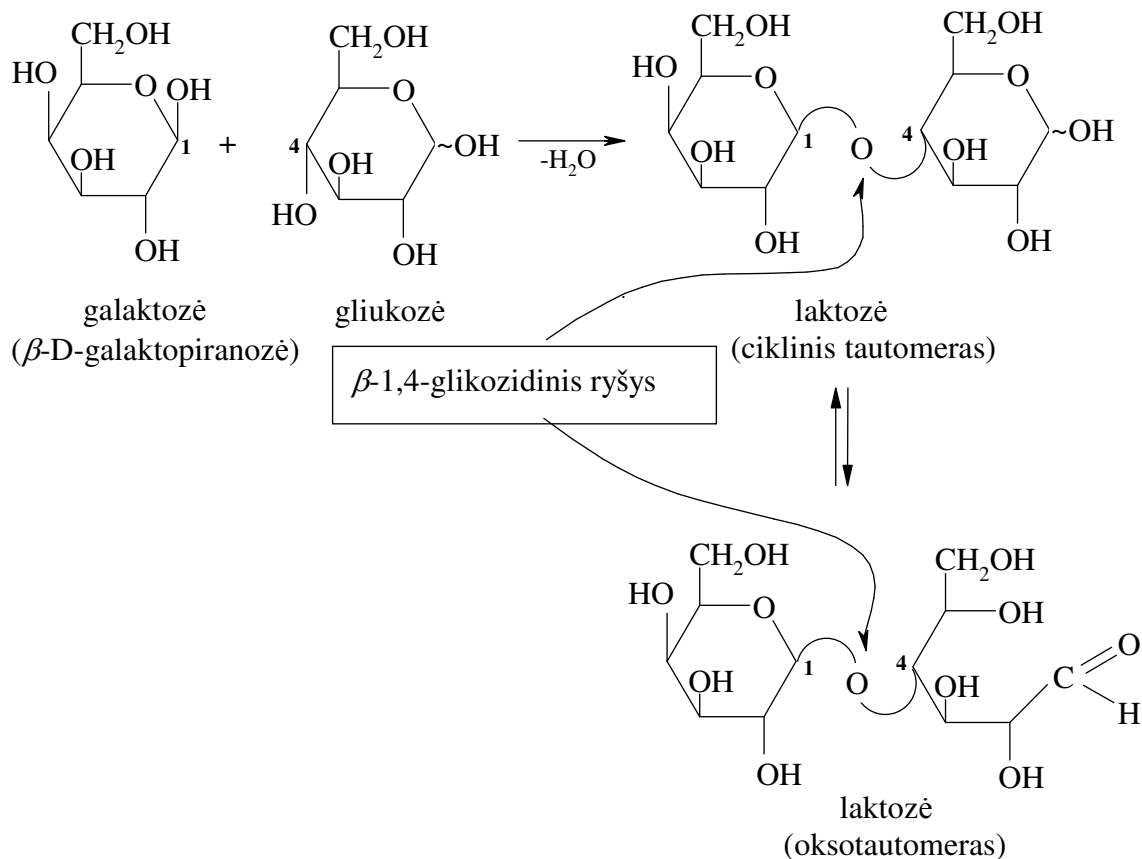
Kaitinant monosacharidus su alkoholiais, esant rūgščių, susidaro glikozidai. Alkoholio molekule gali būti ir antra monosacharido molekulė. Tokiu atveju susidaro disacharidas. Disacharidais vadinami junginiai, sudaryti iš monosacharidų liekanų, susijungusių O-glikozidiniais ryšiais. Disacharidų molekulę sudarantys monosacharidai yra ciklinės formos, o glikozidinė hidroksigrupė – α - arba β -konfigūracijos.

Disachariduose, kuriuose glikozidinis ryšys susidaro, reaguojant vieno monosacharido hemiacetalinei hidroksigrupei su kito monosacharido alkoholine OH-grupe, lieka laisva hemiacetalinė OH-grupė, galinti sudaryti tautomerinę pusiausvyrą su oksogrupe. Tokie dicharidai turi oksojungių savybių: redukuoja varį ir sidabrą iš jų kompleksinių junginių, sudaro junginius su fenilhidrazinu. Jie dar vadinami **redukuojančiais** disacharidais (glikozilglikozėmis). Disacharidai, kuriuose glikozidinis ryšys susidaro iš abiejų monosacharidų hemiacetalinių hidroksigrupių, neturi redukuojančių savybių ir vadinami **neredukuojančiais** disacharidais (glikozilglikozidais).

Glikozidinis ryšys dažniausiai susidaro tarp C-1 – C-4 atomų.

Laktozė (pieno cukrus)

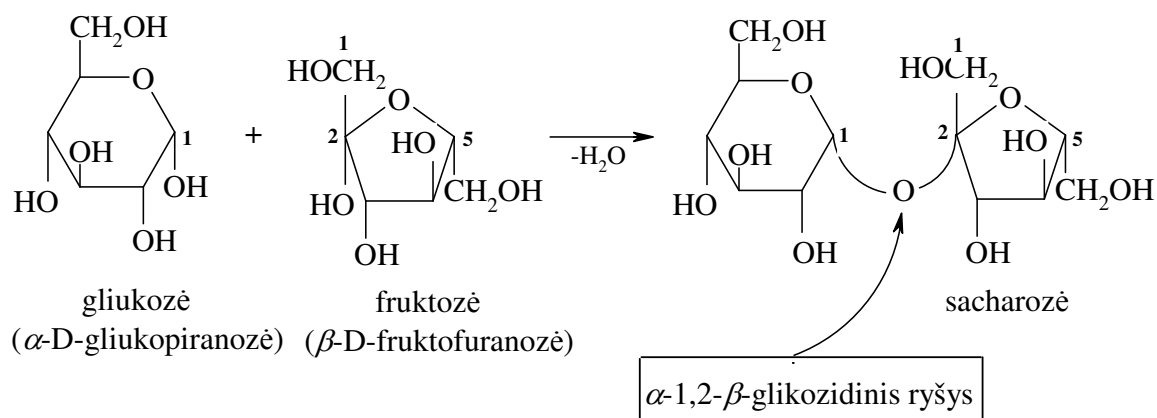
Laktozė susidaro žinduolių pieno liaukose iš kraujo D-gliukozės, veikiant fermentui, katalizuojančiam konfigūracijos pasikeitimą prie C-4 atomo. Laktozė – svarbi kūdikių maistinė medžiaga. Ji sudaryta iš β -D-galaktopiranozės ir α - arba β -gliukopiranozės, susijungusių β -1,4-glikozidiniu ryšiu. Šis ryšys jungia C-1 galaktozės atomą su C-4 gliukozės atomu:



Laktozės molekulėje yra laisva hemiacetalinė α - arba β -konfigūracijos OH-grupė, dėl ko jos gliukozės fragmentas gali būti pusiausvyroje su atvira oksoforma, todėl ji pasižymi redukuojančiomis savybėmis (**redukuojantis disacharidas**).

Sacharozė (cukrinių runkelių, cukranendrių cukrus)

Sacharozė – augaluose labiausiai paplitęs disacharidas. Labai daug jo randama cukriniuose runkeliuose ir cukranendrėse. Ją sudaro α -D-gliukopiranozė ir β -D-fruktofuranozė, sujungtos α -1,2- β -glikozidiniu ryšiu. Kadangi sacharozės molekulėje nėra laisvos hemiacetalinės hidroksigrupės, ji yra **nereduojantis disacharidas**:



19.3. Polisacharidai

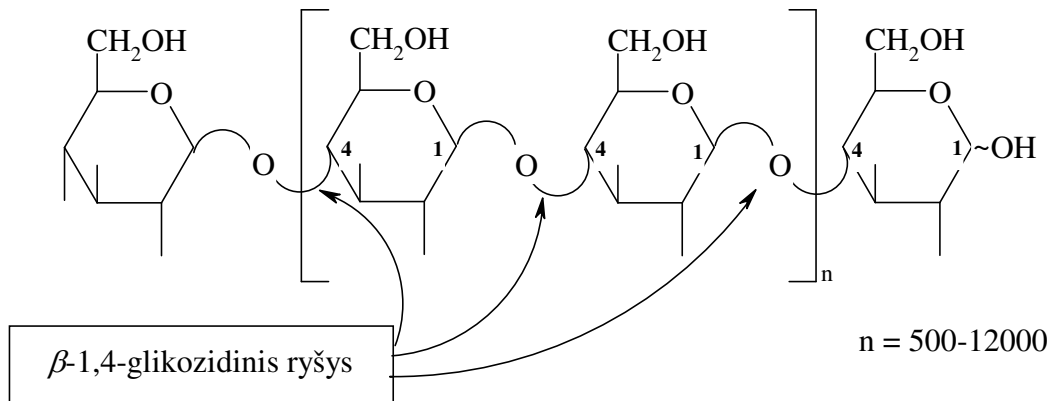
Tai gamtinės stambiamolekulinės medžiagos, sudarytos iš daugelio glikozidiniais ryšiais susijungusių monosacharidų liekanų (poliglikozidai). Jų molinė masė svyruoja nuo keletu tūkstančių iki kelių milijonų. Grandinės gale yra redukuojantis monosacharido likutis, bet jis sudaro labai mažą makromolekulės dalį, todėl polisacharidų redukuojančios savybės yra labai silpnos.

Polisacharidus lengvai hidrolizuoja rūgštys – susidaro oligo,- di- arba monosacharidai. Šarmų poveikiui polisacharidai atsparūs.

Polisacharidai, sudaryti iš vienodų monosacharidų, vadinami **homopolisacharidais** (glikanais), iš skirtingų – **heteropolisacharidais**. Vieni iš svarbiausių homopolisacharidų yra celiuliozė ir krakmolas.

Celiuliozė

Celiuliozė – labiausiai paplitęs homopolisacharidas. Ji yra pagrindinė augalinių ląstelių apvalkalėlių sudedamoji dalis. Pvz., medvilnės plaušeliuose yra 85 – 90 % celiuliozės. Celiuliozė sudaryta iš β -D-gliukopiranozių, susijungusių į linijinę grandinę β -1,4-glikozidiniais ryšiais ir viena kitos atžvilgiu pasisukusių 180° kampu:



Celiuliozės makromolekulės fragmentas

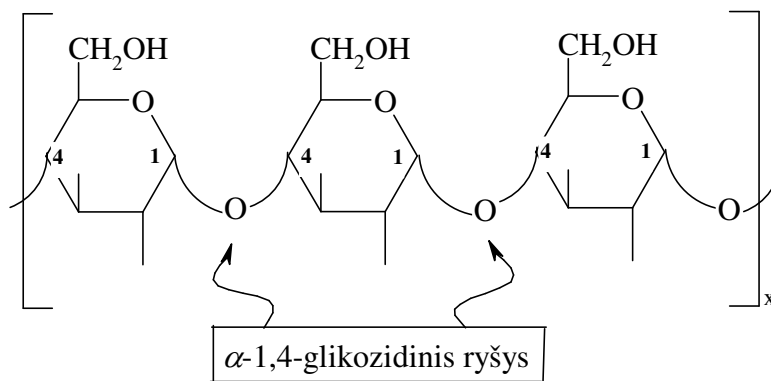
Hidrolizuojant celiuliozė rūgščioje terpėje, susidaro gliukozė, kurią rauginant gaunamas etanolis.

Celiuliozės hidrolizė iki gliukozės vyksta ir kai kurių gyvūnų (žolėdžių) organizmuose, veikiant specifiniam fermentui. Žmogaus organizmas to fermento neturi.

Krakmolas

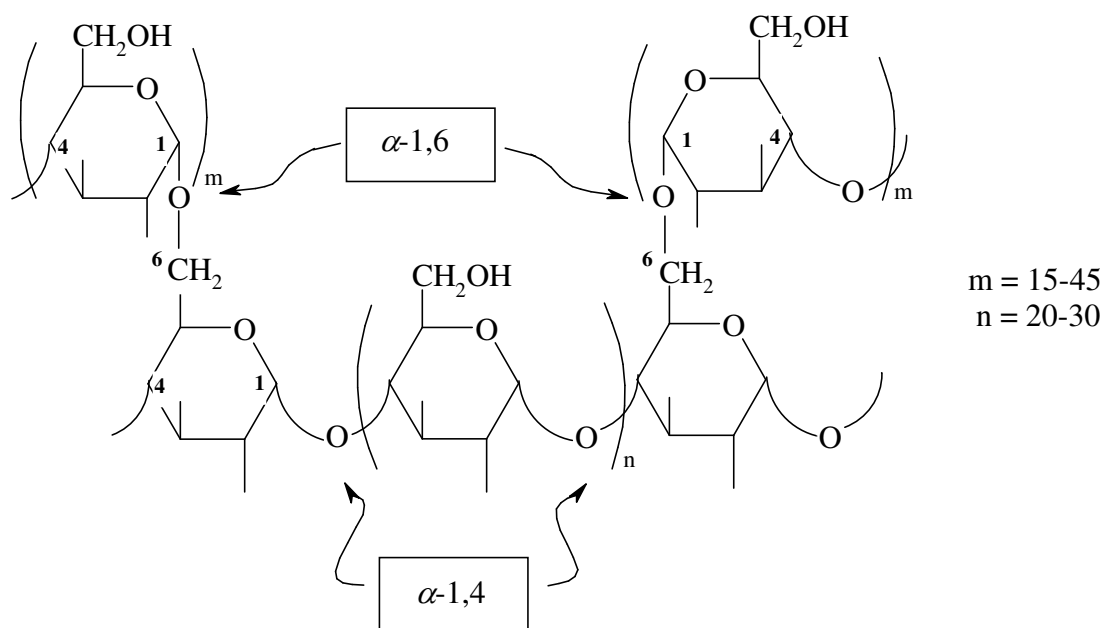
Krakmolas sudarytas iš dviejų homopolisacharidų: amilozės (10 – 20%) ir amilopektino (80 – 90%).

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



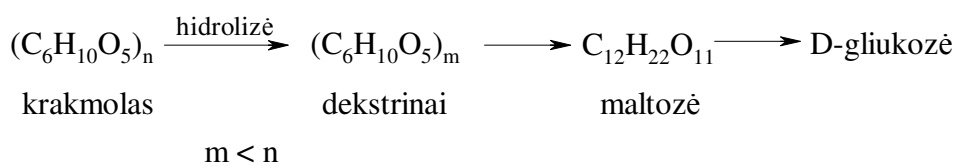
Amilozės molekulės fragmentas

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

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



Virškinamajame trakte krakmolą hidrolizuoja fermentai, galintys skaidyti α -1,4- ir α -1,6-glikozidinius ryšius.

Krakmolą yra vienas iš pagrindinių maisto produktų.

20. Svarbesnieji azoto heterocikliniai junginiai

Organiniai cikliniai junginiai, kurių cikle be anglies atomų yra ir kitų elementų atomų, vadinami **heterocikliniais junginiais**. Į heterociklus įeinantys kitų elementų atomai vadinami heteroatomais (graikiškai *heteros* – įvairūs, kitoks). Labiausiai paplitę heterociklai, turintys O, S ir N atomus.

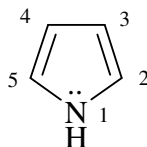
Heterocikliniai junginiai skirstomi:

- pagal bendrą cikle esančių atomų skaičių – trinariai, keturnariai, penkianariai ir t. t.;
- pagal heteroatomų skaičių – heterociklai su vienu, dviem, trimis ir t. t. heteroatomais;
- pagal sotumo laipsnį – sotieji, nesotieji ir aromatiniai.

Patvariausi ir labiausiai paplitę gamtoje yra penkianariai ir šešianariai heterociklai. Ypač svarbūs iš jų yra aromatiniai azoto heterociklai.

Pirolas

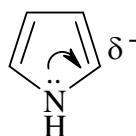
Tai penkianaris azoto heterociklas:



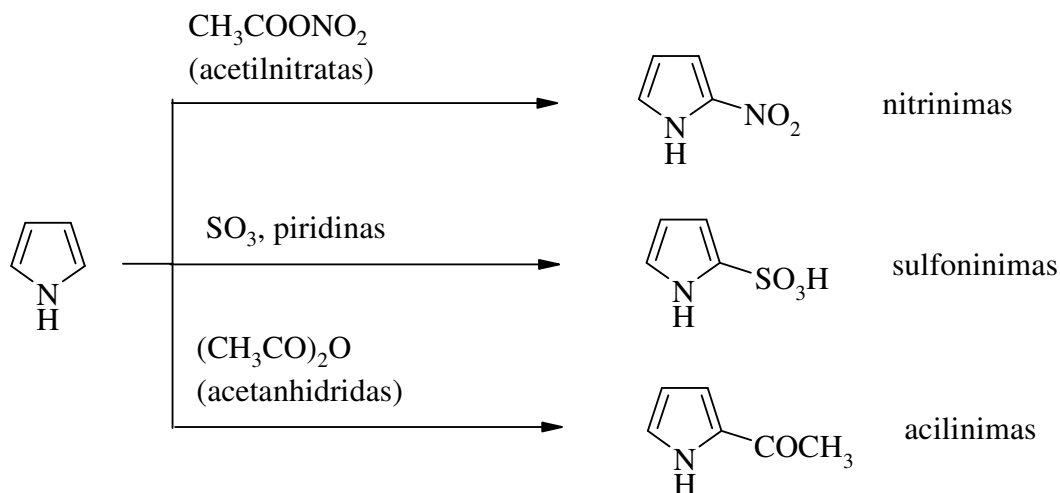
Pagal elektroninę struktūrą ir savybes jis yra heteroaromatinis junginys, tenkinantis aromatiškumo sąlygas. Jo konjuguotų ryšių keturi π -elektronai ir azoto atomo laisvoji elektronų pora sudaro bendrą elektronų sekstetą ($4n + 2$) = 6 (Hiukelio taisyklė), todėl sunkiai prisijungia protoną. Taigi, nors pirolas turi antriniams aminams būdingą $> \text{NH}$ -gruopę, bazinėmis savybėmis nepasižymi, o pasižymi silpnai rūgštinėmis savybėmis, pvz., jo protoną gali pakeisti metalų katijonai.

Pirolas penkiems žiedą sudarantiems atomams tenka 6 elektronai, todėl jis yra elektronų perteklinis heterociklas. Dėl santykinai didelio elektronų tankio žiede pirolas labai lengvai dalyvauja S_E reakcijose.

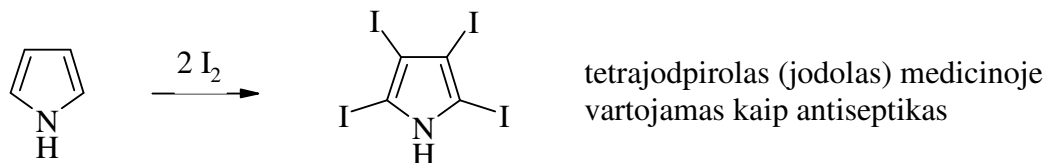
Pirolas azoto atomo laisvoji elektronų pora pasistūmusi į C atomų (žiedo) pusę (teigiamas mezomerijos efektas), todėl azoto atomas įgauna tam tikrą teigiamą krūvį, o C atomai, ypač 2 padėčių – neigiamą, dėl to S_E reakcijose lengviausiai dalyvauja šių padėčių C atomai:



Dėl minėtų priežasčių pirolo elektrofilinės pakaitų reakcijos vyksta daug lengviau, negu benzeno:

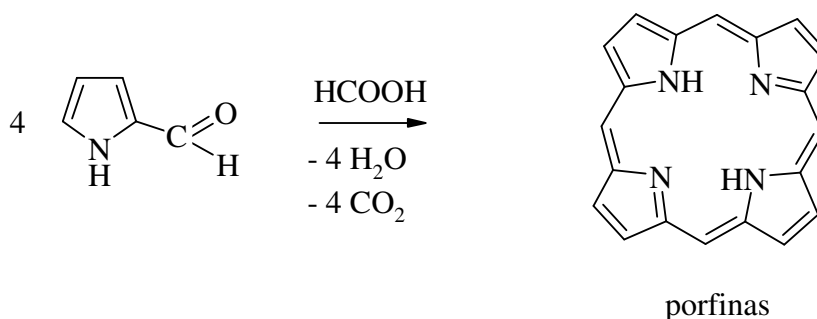


Pirolas nesunkiai halogeninasi. Kai kuriais atvejais šiai S_E reakcijai nereikia net katalizatorių. Štai veikiant pirolą bromu arba jodu, pakeičiami keturi H atomai:



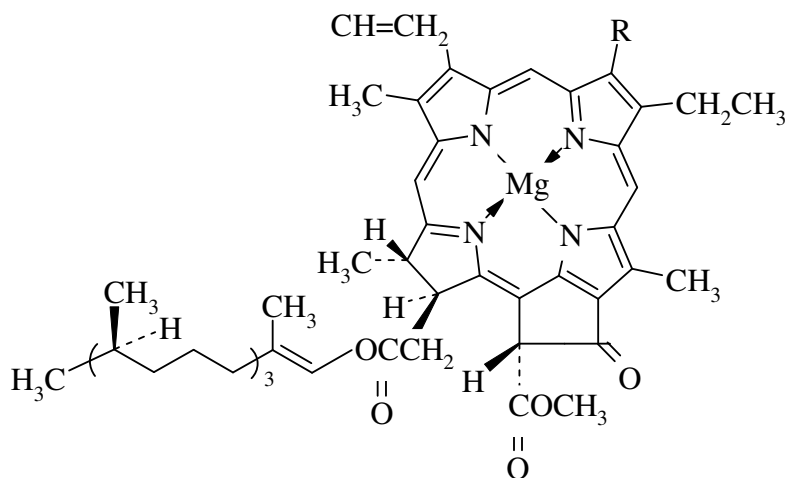
Tetrapiroliniai junginiai

Svarbią azotą turinčių gamtinių junginių grupę sudaro **tetrapiroliniai junginiai**, t. y. Junginiai, į kurių sudėtį įeina 4 pirolo žiedai. Dauguma tetrapirolinių junginių yra cikliniai. Patį paprasčiausią iš jų porfiną 1935 m. pirmą kartą susintetino E. H. Fišeris (Fischer), kondensuodamas 2-pirolkarbaldehidą (keturias molekules) skruzdžių rūgštyje:



Porfinas yra patvari aromatinė sistema, turinti 26 π -elektronus (11 dvigubųjų ryšių ir 2 N atomų elektronų poros). Sudaręs kompleksus su metalų katijonais, porfino žiedas įeina į svarbių gamtinių

junginių sudėtį: kompleksas su Fe – į hemoglobino, kompleksas su Co – vitamino B₁₂, kompleksas su Mg – chlorofilo sudėtį:

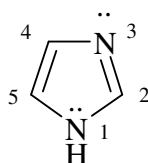


Chlorofilas *a* (R = CH₃)

Chlorofilas *b* (R = CHO)

Imidazolas

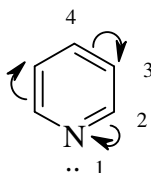
Tai penkianaris heterociklas, turintis 2 N atomus 1-oje ir 3-ioje žiedo padėtyse:



Jo N-1 atomo elektronų pora įeina į heteroaromatinę sistemą (kaip ir pirole), todėl šio atomo vandenilis gali būti pakeistas metalais (rūgštinės savybės), o N-3 atomas turi laisvąją elektronų porą, neįeinančią į konjuguotą sistemą, todėl gali prijungti protoną (bazinės savybės). Taigi, imidazolas yra amfoterinis junginys. Dėl tos priežasties imidazolo žiedas katalizuoja kai kurias fermentines reakcijas kaip rūgštinis arba bazinis biokatalizatorius.

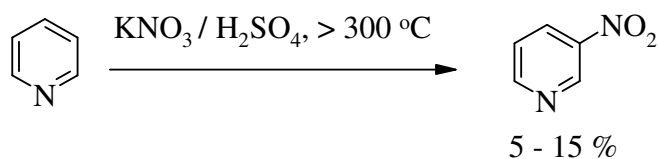
Piridinas

Tai šešianaris heterociklas su vienu N atomu žiede:



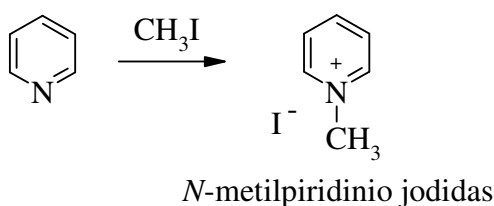
Piridino žiedo N atomo laisvoji elektronų pora neįeina į heteroaromatinę sistemą, todėl jis gali prisijungti protoną (pasižymi bazinėmis savybėmis). Piridino žiedo elektronų tankis yra pasislinkęs į labiau elektroneigiamą N atomo pusę, todėl žiedo C atomai (ypač 2 ir 4 padėtyse) turi dalinį teigiamą

krūvį. Dėl tos priežasties – sumažėjusio elektronų tankio aromatiniam žiede – piridino S_E reakcijos (sulfoninimas, nitrinimas, halogeninimas) vyksta labai sunkiai, daug griežtesnėmis sąlygomis, negu benzeno. Reakcijų metu pakaitai užima 3 padėtį, kurioje elektronų tankis santykinai didesnis:

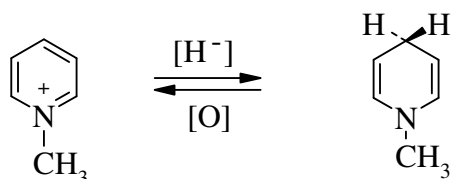


Į piridiną galima žiūrėti kaip į tretinį aminą, kurio N atomas turi nukleofilinių savybių.

Piridinas lengvai prisijungia halogenalkanus – susidaro ketvirtinės alkilpiridinio druskos:



Tokių druskų piridino žiedas yra dar labiau elektronų deficitinis, todėl jį dar lengviau gali atakuoti nukleofilai. Veikiant stipriam nukleofilui – hidrido jonui, *N*-metilpiridinio katijonas redukuojasi į 1,4-dihidro-*N*-metilpiridiną:

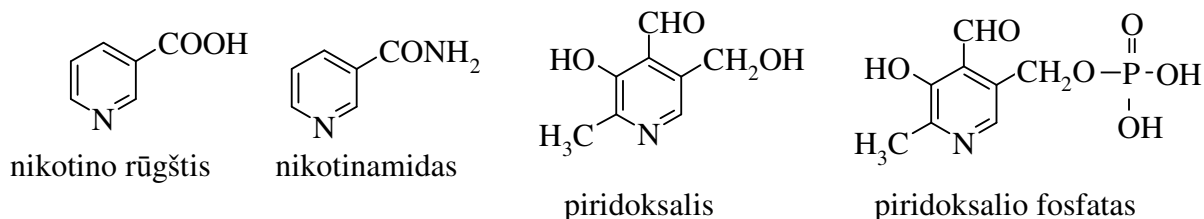


N-metilpiridinio katijonas 1,4-dihidro-*N*-metilpiridinas

Ši molekulė nestabili, nes joje suardytas aromatiškumas, todėl ji stengiasi susigrąžinti stabilesnį aromatinį būvį oksiduodamasi.

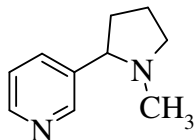
Šiomis oksidacijos-redukcijos reakcijomis pagrįstas kofermentų NAD^+ (nikotinamidadenindinukleotido) ir NADP^+ (nikotinamidadenindinukleotido fosfato) veikimas, virstant jiems savo redukuotomis formomis - $\text{NAD}\cdot\text{H}$ ir $\text{NADP}\cdot\text{H}$. Šių kofermentų struktūroje nikotinamido fragmente yra pakeistas piridinio katijonas ir jų veikla sąlygojama piridinio jono sugebėjimu grįžtamai prisijungti hidrido joną.

Piridino žiedas įeina į biologiškai svarbių junginių sudėtį:



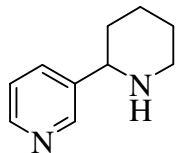
Nikotino rūgštis ir jos amidas – tai dvi vitamino PP formos. Piridoksalis – vitaminas B_6 . Piridoksaliao fosfato pavidalu jis dalyvauja transamininimo (peramininimo) reakcijose. Šių reakcijų metu organizme daugelio aminorūgščių aminogrupė pernešama oksorūgštims.

Piridino žiedas įeina ir į kai kurių alkaloidų struktūrą:



nikotinas

Randamas tabako lapuose (iki 8 %). Veikia vegetacinę nervų sistemą, pakelia kraujospūdį. Didelis kiekis sukelia kvėpavimo takų paralyžių. Mirtina dozė žmogui - apie 0,05 %.

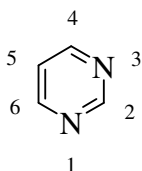


anabazinas

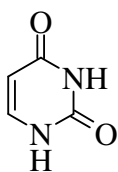
Anabazino aptinkama drauge su nikotinu. Naudojamas žemės ūkyje kaip insekticidas, o veterinarijoje - gyvulių ligoms gydyti.

Pirimidinas

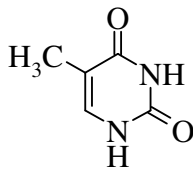
Tai šešianaris heterociklas, 1-oje ir 3-ioje padėtyse turintis 2 N atomus:



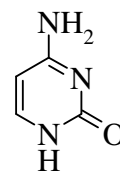
Pirimidino žiedas yra uracilo, timino ir citozino, įeinančių į nukleorūgščių bei kai kurių kofermentų sudėtį, molekulėse:



uracilas

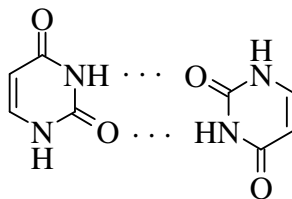


timinas

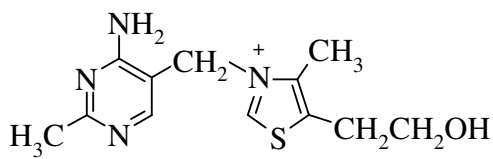


citozinas

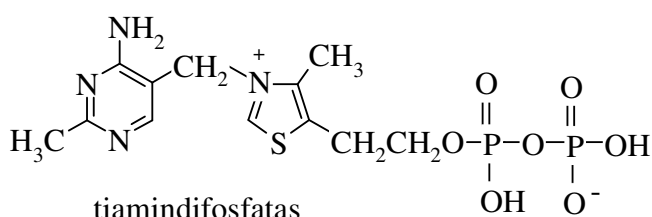
Šiems junginiams būdingi tarpmolekuliniai vandeniliniai ryšiai, kas svarbu nukleorūgščių struktūros formavimuisi:



Pirimidino žiedas įeina į vitamino B₁ struktūrą:



tiaminas

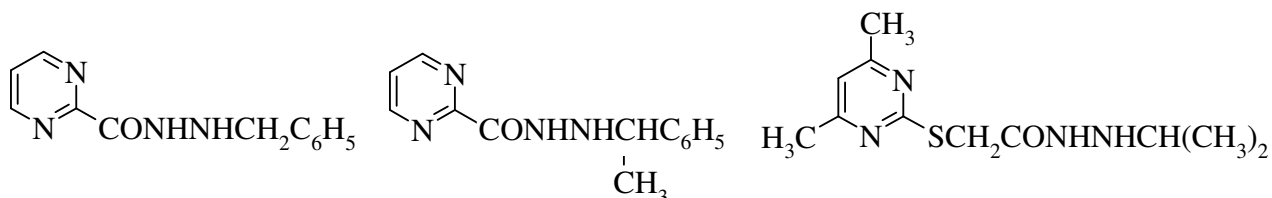


tiamindifosfatas

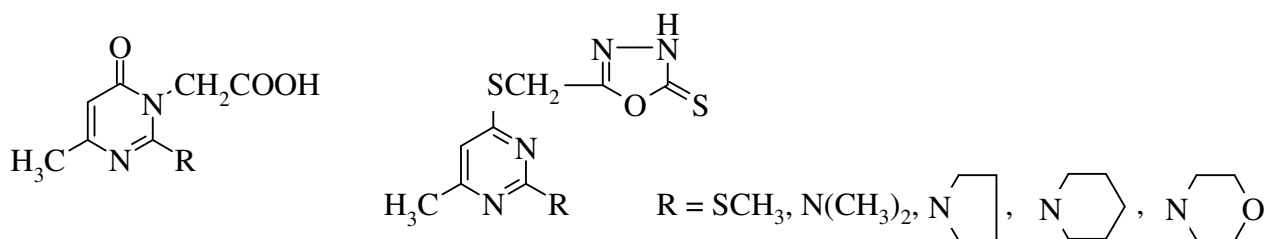
Šio vitamino aptinkama mielėse, sėlenose, pupelėse. Jo trūkstant, pažeidžiama nervų sistema, sutrinka širdies veikla. Vitamino B₁ yra kofermento tiamindifosfato kokarboksilazės – piruvatą ir α-oksoglutaratą dekarboksilinančio fermento – struktūroje.

VU Organinės chemijos katedroje susintetinti pirimidino dariniai pasižymėjo įvairiu biologiniu aktyvumu:

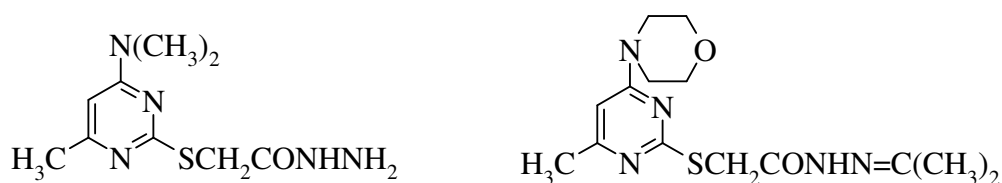
CNS sistemą veikiančys (anti-MAO aktyvumas):



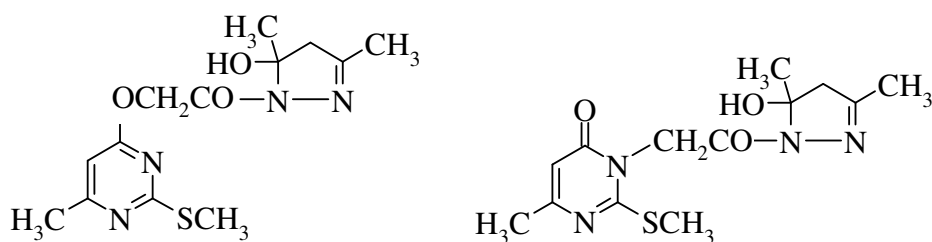
Slopinantys uždegimą (priešuždegiminis aktyvumas):



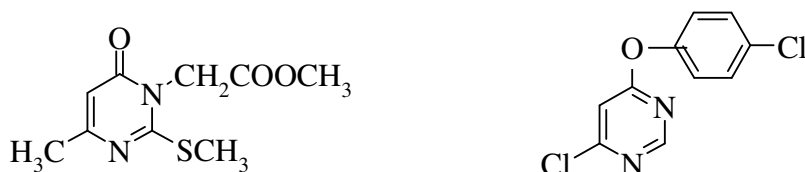
Mažinantys cholesterolio, trigliceridų ir lipidų kiekį kraujyje (hipolipideminis aktyvumas):



Stiprinantys širdies raumens susitraukimo jėgą (kardiotoninis aktyvumas):

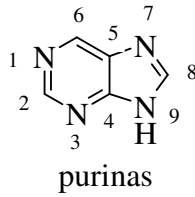


Naikinantys įvairius grybelius (fungicidinis aktyvumas):

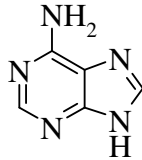


Purinas

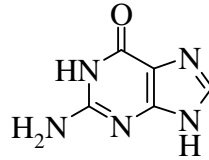
Tai kondensuotas heterociklas, sudarytas iš pirimidino ir imidazolo žiedų:



Organizmų gyvybiniams procesams svarbiausi yra jo amino- ir hidroksidariniai:



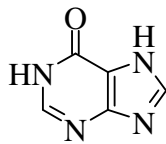
adeninas



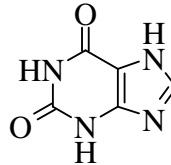
guaninas

Purino aminodariniai, vadinami purino bazėmis, yra nukleorūgščių struktūriniai komponentai.

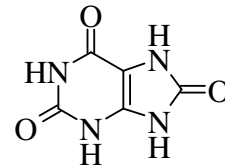
Oksopurinai susidaro organizme skylant nukleorūgštims:



hipoksantinas



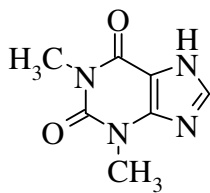
ksantinas



šlapimo rūgštis

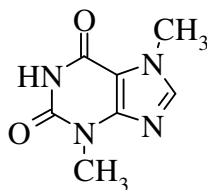
Šlapimo rūgštis – galutinis purino darinių metabolizmo produktas. Ji išsiskiria iš organizmo su šlapimu druskų uratų pavidalu (0,5 – 1 g per dieną). Padidėjus šlapimo rūgšties druskų koncentracijai kraujo plazmoje, ji kaupiasi sąnariuose, raiščiuose, sukeldama uždegimus.

Purino eilės alkaloidai priklauso *N*-metilintiems ksantino dariniams:



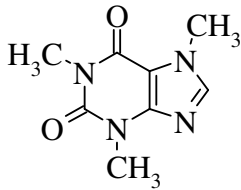
teofilinas

Nedideli jo kiekiai randami arbatžolėse. Turi diuretinių savybių.



teobrominas

Tai kakavos pupelių alkaloidas. Jo yra ir arbatžolėse. Stimuliuoja centrinę nervų sistemą, pasižymi diuretinėmis savybėmis.



kofeinas

Jo yra kavoje (1 - 1,5 %) ir arbatžolėse (iki 5 %). nedideli kiekiai stimuliuoja širdies veiklą ir centrinę nervų sistemą.

21. Nukleorūgštys

Nukleorūgščių pavadinimas kilęs nuo lotyniško žodžio *nucleus* – branduolys, nes šios medžiagos, būdamos rūgštinio pobūdžio, pirmą kartą buvo aptiktos ląstelių branduoliuose. Vėliau analogiškos medžiagos buvo rastos ir ląstelių protoplazmoje. Buvo nustatyta, kad nukleorūgštys lemia paveldimų požymių (genetinės informacijos) perdavimą ir sąlygoja baltymų biosintezės procesą.

Nukleorūgštys – tai stambiamolekuliniai junginiai, kurių molekulinė masė svyruoja nuo 25 tūkst. iki 1 mln.

Nukleorūgščių polimerinės grandinės sudarytos iš monomerų – nukleotidų, dėl ko nukleorūgštys vadinamos polinukleotidais. Taigi, nukleorūgštis galima suskaidyti į mononukleotidus, kurie hidrolizuojasi į pirimidino arba purino bazines, ribozę arba deoksiribozę ir fosforo rūgštį:



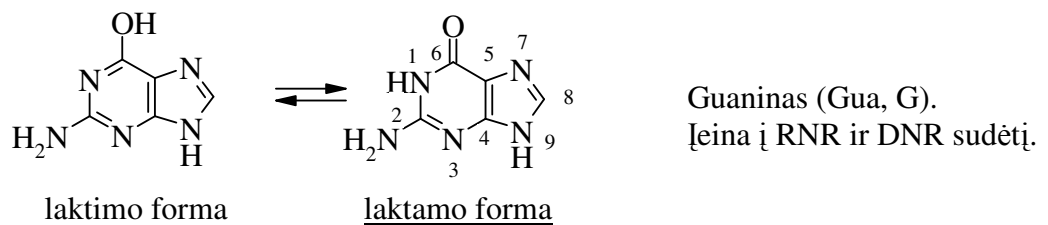
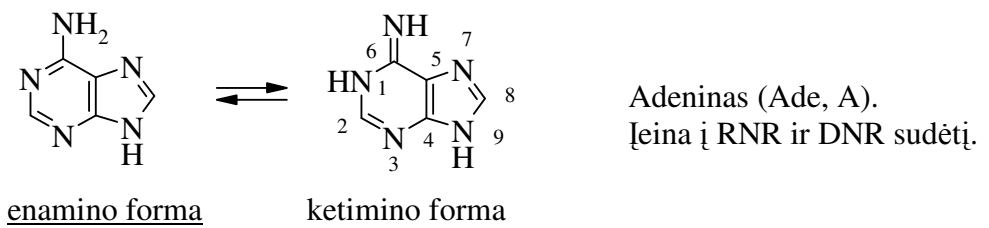
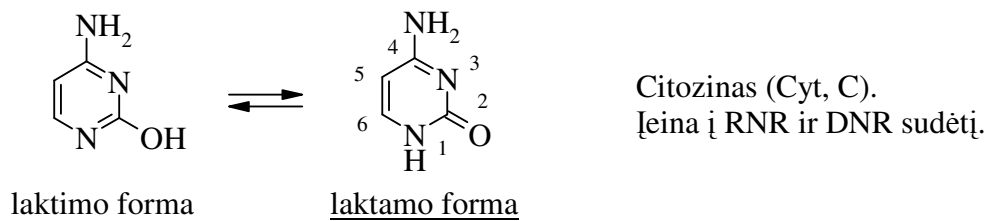
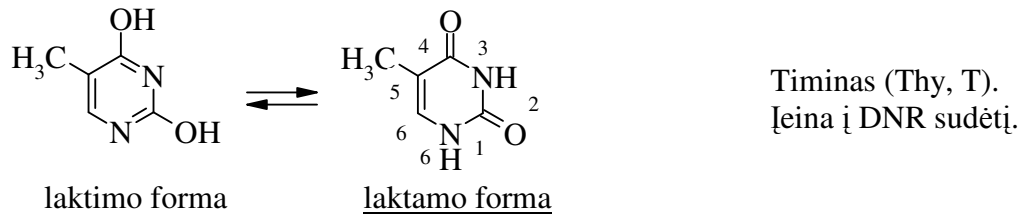
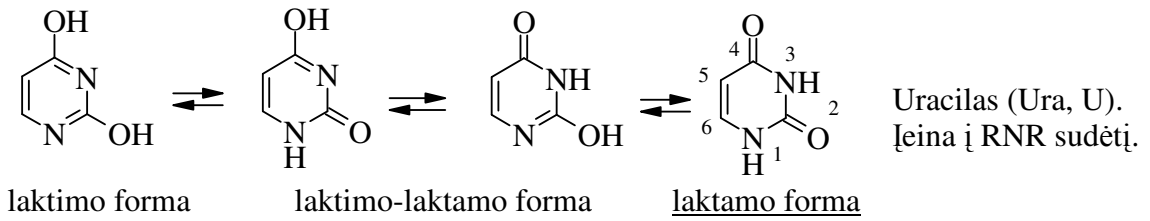
Nukleorūgštys, į kurių sudėtį įeina ribozės liekana, vadinamos ribonukleorūgštimis (RNR), o į kurių sudėtį įeina deoksiribozės liekana – deoksiribonukleorūgštimis (DNR).

DNR dažniausiai randamos ląstelių branduoliuose, o RNR – protoplazmoje, ribosomose, mitochondrijose. DNR funkcijos susiję su paveldimų požymių perdavimu, o RNR – su baltymų biosinteze. Ant DNR vyksta RNR sintezė, o pastarųjų pagalba sintetinamas baltymas.

21.1. Heterociklinės bazės

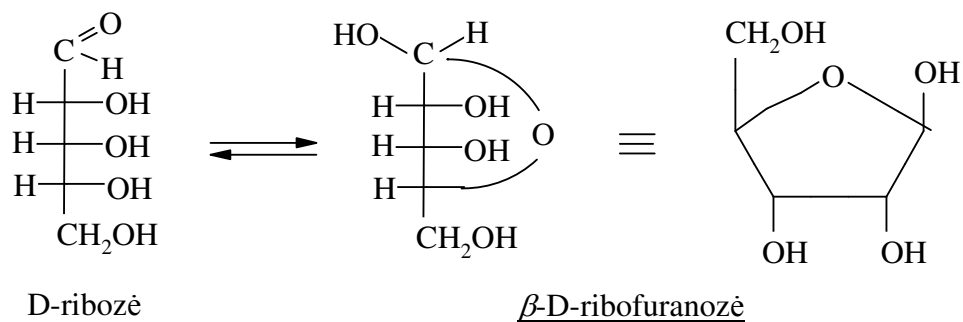
Nukleorūgščių sudėtyje yra 5 pagrindinės heterociklinės bazės: uracilas, timinas, citozinas (pirimidino bazės), adeninas ir guaninas (purino bazės). Paprastai DNR sudėtyje būna timinas, citozinas, adeninas ir guaninas, o RNR – vietoj timino – uracilas. Šios 5 bazės vadinamos **pagrindinėmis heterociklinėmis bazėmis**. Kai kuriose nukleorūgštyse aptinkama ir netipiškų heterociklinių bazių, kurios vadinamos **minorinėmis**.

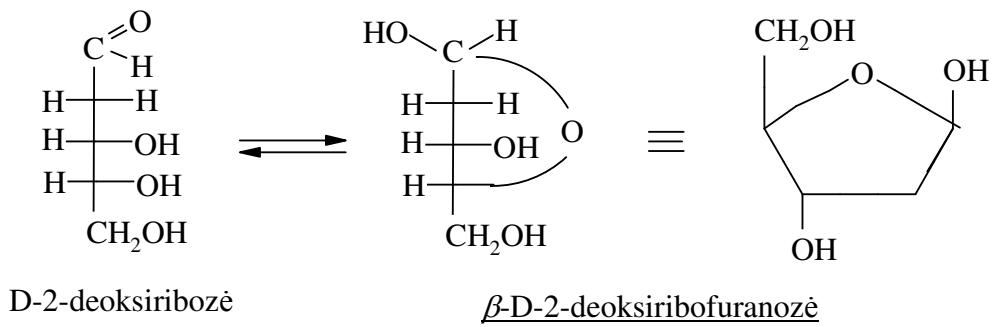
Pirimidino ir purino bazėms yra būdinga tautomerija. UV, IR ir BMR spektroskopijos tyrimais nustatyta, kad įeinančios į nukleorūgščių sudėtį heterociklinės bazės yra laktamo ir enamino (adeninas) formos:



21.2. Monosacharidai

RNR sudėtyje aptinkama D-ribozė, o DNR – D-2-deoksiribozė:

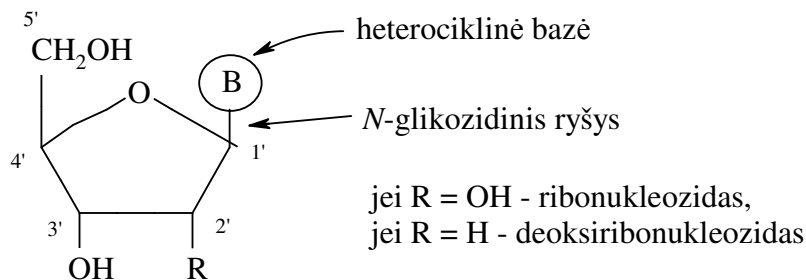




Nukleorūgštyse D-ribozė ir D-2-deoksiribozė būna ciklinės furanozinės formos β -anomerų pavidalu.

21.3. Nukleozidai

Anksčiau aptartos heterociklinės bazės su β -D-ribofuranoze arba β -D-2-deoksiribofuranoze sudaro *N*-glikozidus, kurie nukleorūgščių chemijoje vadinami nukleozidais:



bendra nukleozidų formulė

Glikozidinis ryšys susidaro tarp ribozės arba deoksiribozės anomerinio C-1 atomo ir pirimidino bazės N-1 arba purino bazės N-9 atomo.

Priklausomai nuo angliavandens liekanos prigimties, skiriami ribonukleozidai ir deoksiribonukleozidai. Nukleozidų pavadinimai sudaromi iš atitinkamų nukleobazių trivialiųjų pavadinimų pridėdant priesagą -idinas pirimidino nukleozidams ir -ozinas purino nukleozidams:

Citozinas + ribozė → citidinas (C)

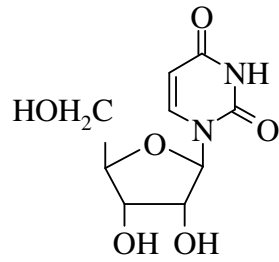
Citozinas + deoksiribozė → deoksicitidinas (dC)

Adeninas + ribozė → adenzinas (A)

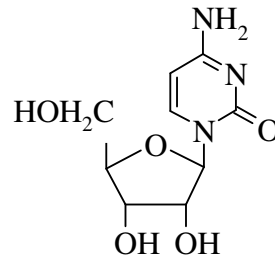
Adeninas + deoksiribozė → deoksiadenozinas (dA)

Sutrumpintai nukleozidai gali būti žymimi viena pirmąja jų lotyniškojo pavadinimo raide pridėdant deoksiribonukleozidams raidę d (deoksiadenozinas – dA).

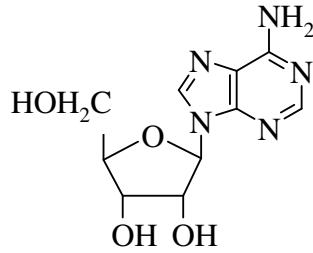
Nukleozidai, įeinantys į RNR sudėtį (ribonukleozidai):



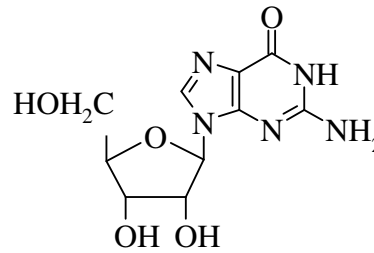
Uridinas (U)



Citidinas (C)

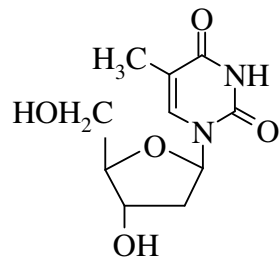


Adenozinas (A)

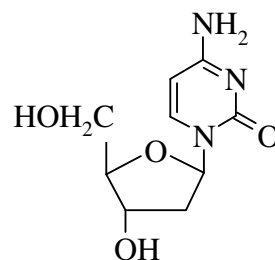


Guanozinas (G)

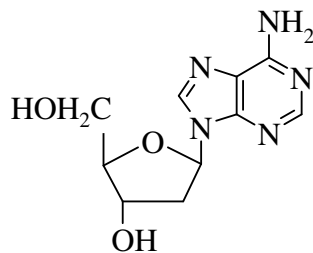
Nukleozidai, įeinantys į DNR sudėtį (deoksiribonukleozidai):



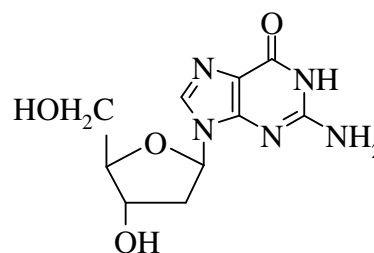
Deoksitimidinas (dT)



Deoksicitidinas (dC)

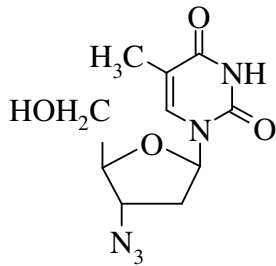


Deoksiadenozinas (dA)



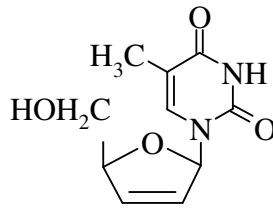
Deoksiguanozinas (dG)

Šiuo metu žinoma nemažai nukleozidų, pasižyminčių antivirusiniu aktyvumu ir naudojamų žmogaus imunodeficito viruso (ŽIV) gydymui. Štai keletas jų:

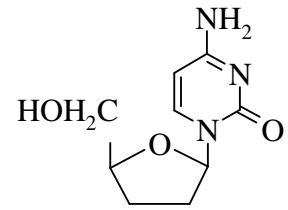


Zidovudinas

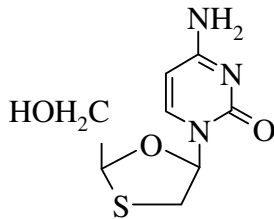
(3'-azido-2',3'-dideoksitimidinas)



Stavudinas

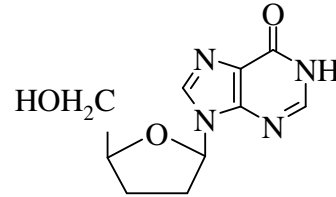


Zalcitabinas



Lamivudinas

(2',3'-dideoksi-3-tiacitidinas)

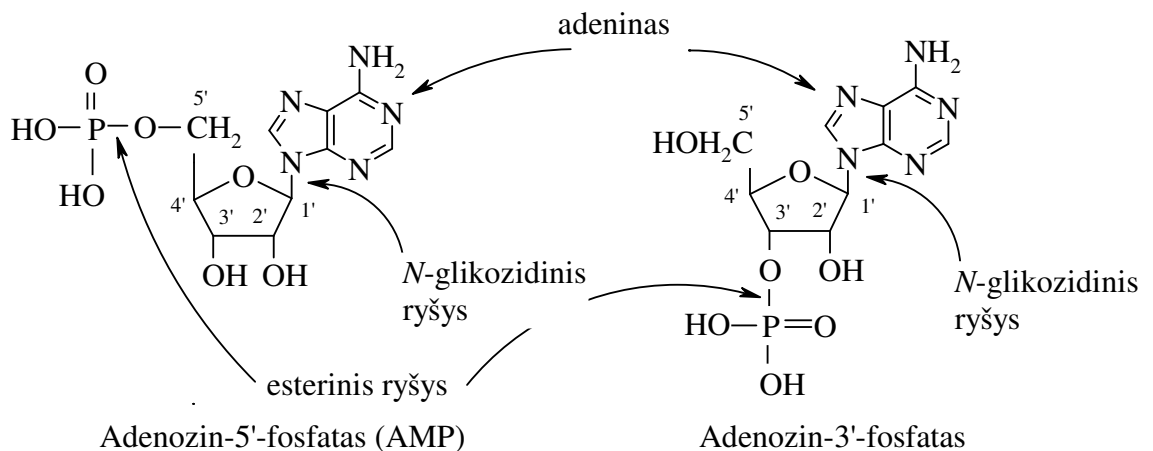


Didanozinas

(2',3'-dideoksiinozinas)

21.4. Nukleotidai

Nukleozidų fosfatai vadinami **nukleotidais**. Fosforo rūgštis paprastai esterifikuoja ribozės arba deoksiribozės likutyje alkoholinę hidroksigrupę prie C-5' arba C-3' atomo:



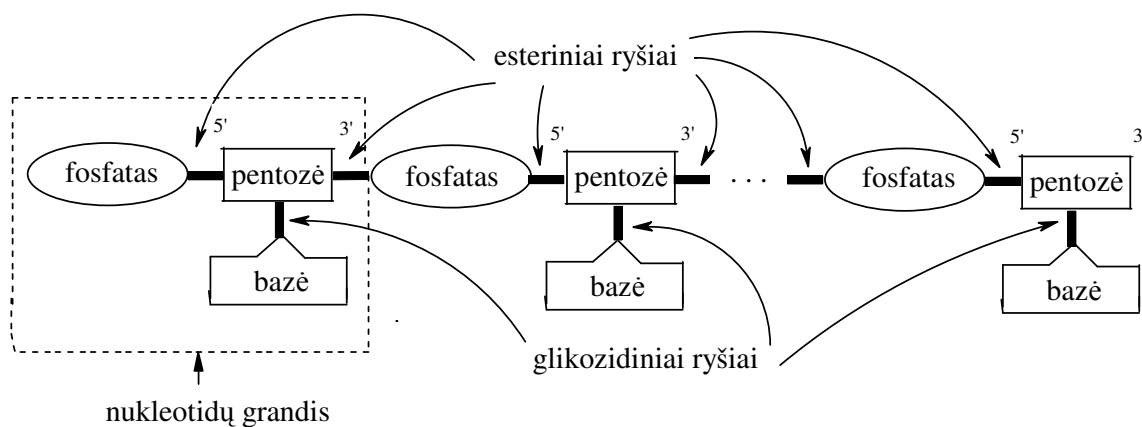
Tris komponentus nukleotido molekulėje suriša esterinis ir *N*-glikozidinis ryšys.

Nukleotidų pavadinimai sudaromi iš nukleozido pavadinimo, nurodant fosfatinės liekanos padėtį. Biocheminėje literatūroje nukleotidai dažnai vadinami monofosfatais, pabrėžiant tai pavadinime: pvz., AMP – adenozin-5'-monofosfatas.

21.5. Nukleorūgščių struktūra

Nukleotidų grandys polinukleotidų grandinėje jungiasi per fosfatinę grupę. Fosfatinė grupė sudaro 2 esterinius ryšius: su prieš esančios nukleotidų grandies C-3' atomu ir po esančios C-5' atomu:

Bendra polinukleotidų grandinės sandara

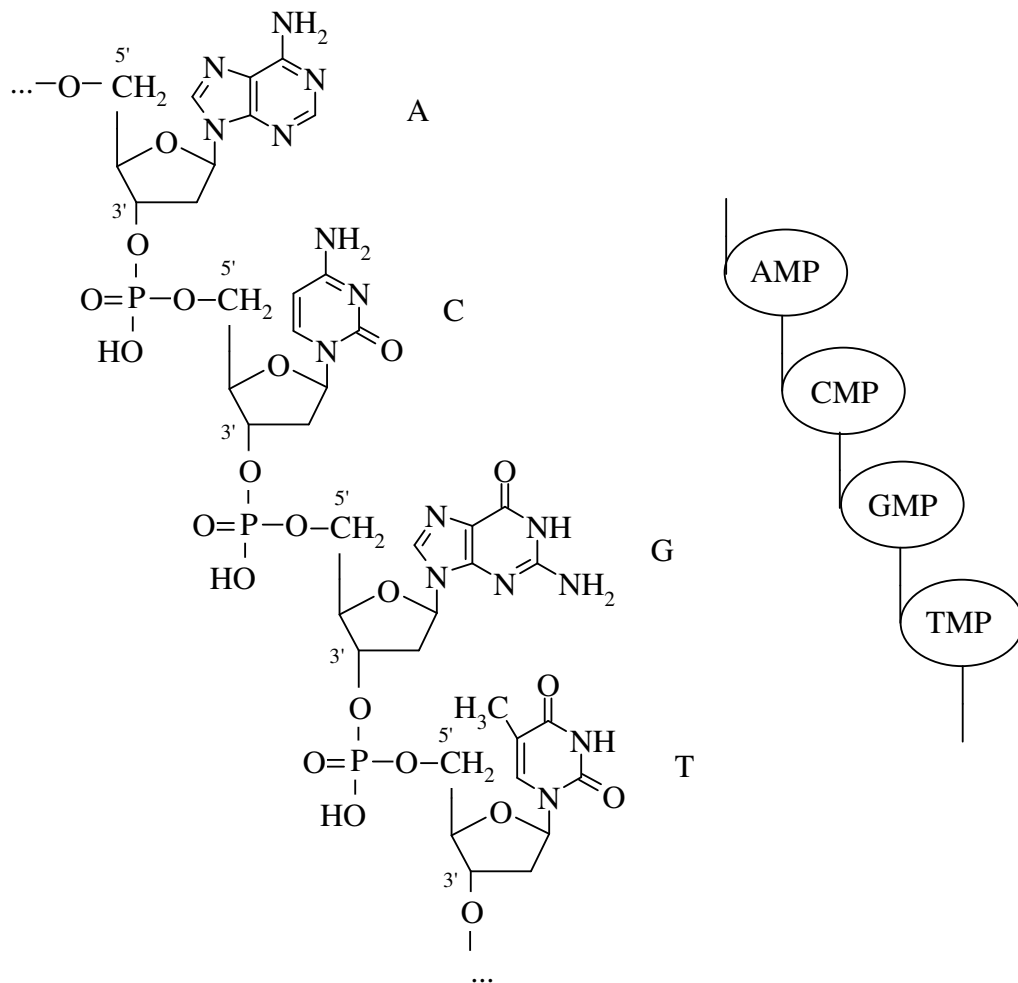


Polinukleotidų grandinės karkasas sudarytas iš vienas paskui kitą einančių pentozių ir fosfatinių likučių, o heterociklinės bazės yra lyg šoninės grupės, prisijungusios prie pentozių liekanų.

21.5.1. Pirminė nukleorūgščių struktūra

Pirminė nukleorūgščių struktūra nusakoma dviem pagrindinėmis charakteristikomis: nukleotidų sudėtimi (t. y., kokie nukleotidai ir koku santykiu sudaro polinukleotidų grandinę) ir nukleotidų seka (t. y., nukleotidų grandžių išsidėstymo tvarka).

DNR grandinės dalies pirminę struktūrą galima būtų pavaizduoti taip:

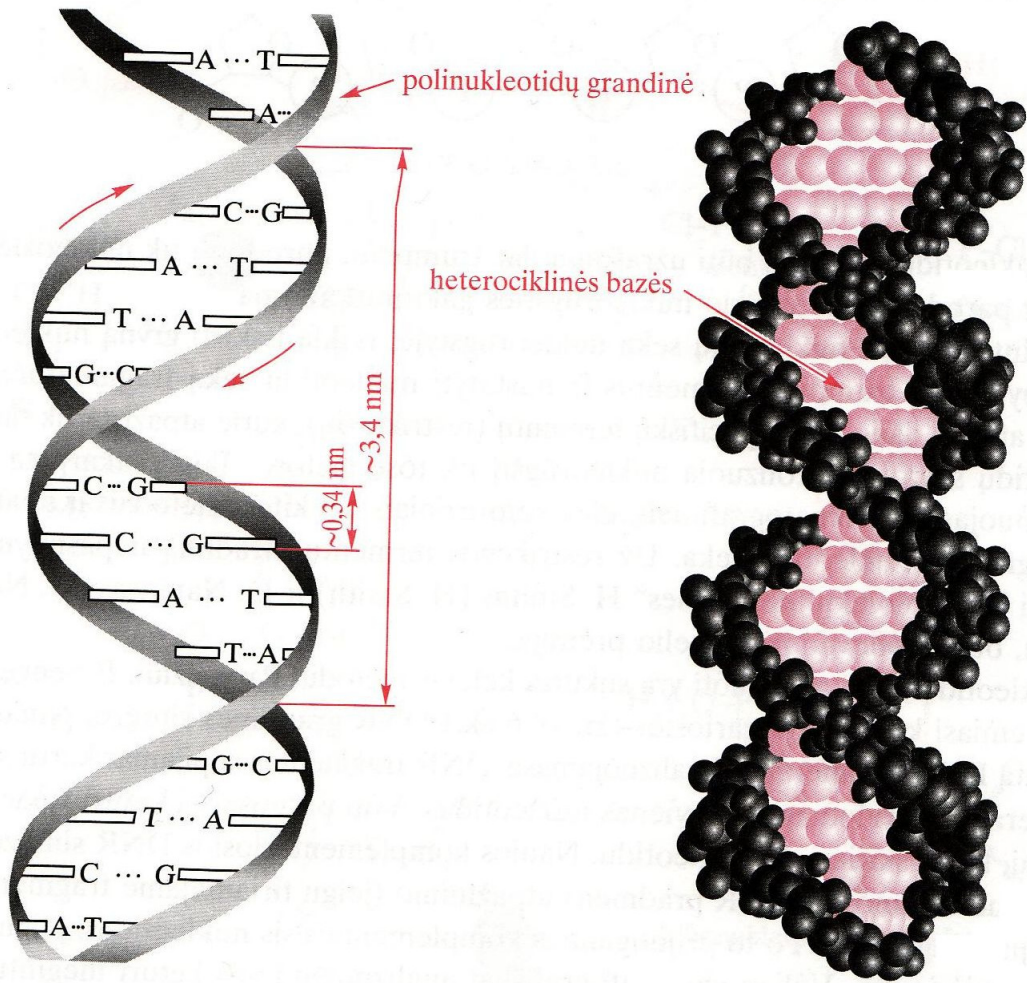


Sutrupintai šią DNR grandinės dalį būtų galima užrašyti taip: A–C–G–T.

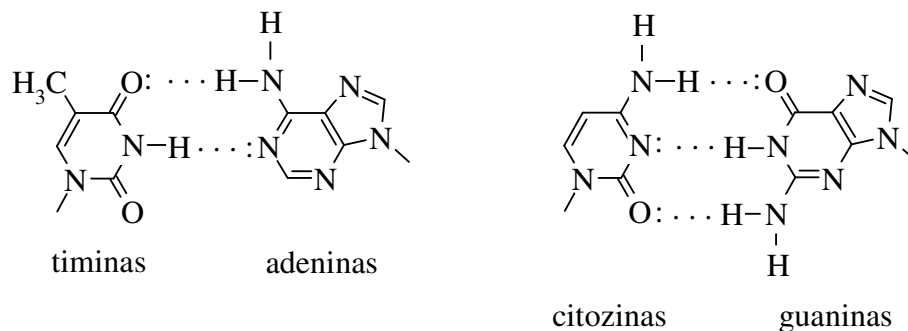
21.5.2. Antrinė DNR struktūra

Antrinė struktūra – tai polinukleotidų grandinės išsidėstymas erdvėje. Daugumai DNR molekulių charakteringa dvigubos spiralės struktūra, nors žinomos ir kitos erdvinės formos (viengrandinės žiedinės, dvispiralinės žiedinės ir t. t.).

Pagal dvigubos spiralės modelį, kurį 1953 m. pasiūlė Kembridžo universitete dirbę mokslininkai Dž. Votsonas (Watson), F. Krikas (Crick) ir M. Vilkinsas (Wilkins) (Nobelio premija 1962 m.), DNR sudaryta iš dviejų polinukleotidų grandinių, susuktų į dešinę pusę apie bendrą ašį ir sudarančių dvigubą spiralę, kurios diametras 1,8 – 2,0 nm. Purino ir pirimidino bazės nukreiptos į spiralės vidų:



Tarp vienos grandinės purino bazių ir kitos pirimidino susidaro vandeniliniai ryšiai. Šios bazės sudaro **komplementarias poras**: timinas sudaro porą su adeninu (2 vandeniliniai ryšiai), citozinas – su guaninu (3 vandeniliniai ryšiai):

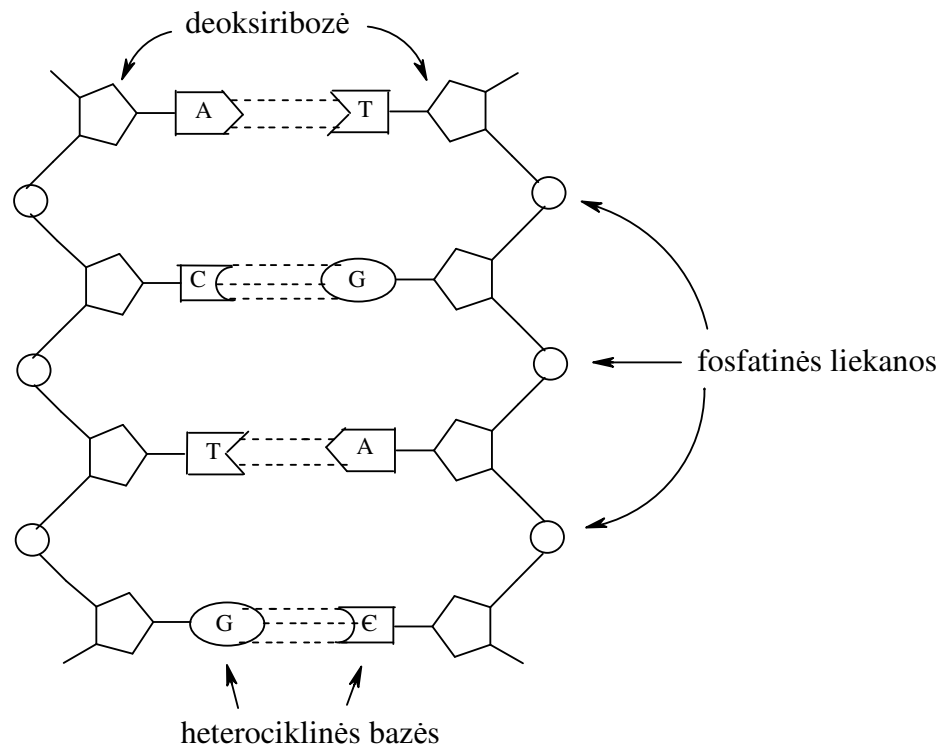


Vandeniliniai ryšiai susidaro tarp vienos bazės aminogrupės ir kitos bazės oksogrupės, o taip pat tarp amidinio ir imidinio azoto atomo:



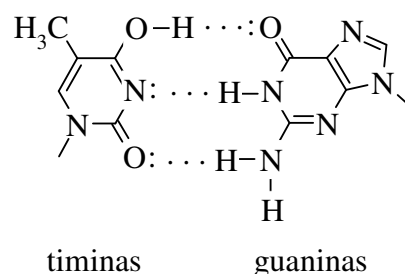
Vandeniliniai ryšiai tarp komplementarių bazių – viena iš sąveikos rūšių, stabilizuojančių dvigubą spiralę. Dvi DNR grandinės, sudarančios dvigubą spiralę, ne identiškos, o komplementarios

tarpusavyje. Tai reiškia, kad vienos grandinės struktūra (nukleotidų seka) apsprendžia kitos grandinės pirminę struktūrą:



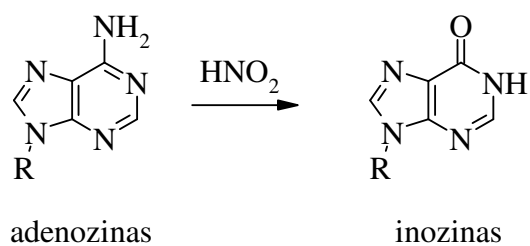
Grandinių komplementarumas sudaro cheminį pagrindą svarbiausiai DNR funkcijai – paveldimų požymių saugojimui ir perdavimui. Nukleotidų sekos išsaugojimas užtikrina teisingą genetinės informacijos perdavimą. Tačiau, veikiant įvairiems faktoriams, DNR nukleotidų seka gali pakisti (mutacija), dėl ko keičiasi ir RNR, transkribuojant („perrašant“) genetinį kodą iš DNR į RNR. Galiausiai keičiasi aminorūgščių seka sintetinamajame baltyme. Kaupiantis mutacijoms, klaidų skaičius baltymų biosintezėje daugėja.

Labiausiai paplitusi mutacijų rūšis – vienos bazių poros pakeitimas kita. Viena iš priežasčių – tautomerinės pusiausvyros pasikeitimas. Pvz., būdamas laktamo formoje, timinas nesudaro vandenilinių ryšių su guaninu, o laktimo-laktamo – sudaro:



Dėl šios priežasties įprasta pora „timinas – adeninas“ gali būti pakeista „timinas – guaninas“.

Kita mutacijų atsiradimo priežastis – cheminių faktorių arba spinduliuotės poveikis. Pvz., adoziną veikiant nitrito rūgštimi, gali vykti deaminavimo reakcija, susidarant kitam nukleozidui inozinui:



Inozinas sudaro komplementarią porą su citidino nukleozidu, kai tuo tarpu adenosinas – su timidinu.

LITERATŪRA

1. R. Baltrušis, J. Degutis, G. Dienys, V. Mickevičius, A. Šačkus, P. Vainilavičius. Organinė chemija. 1 dalis. – Vilnius: Žodyno I-kla, 1995.
2. R. Baltrušis, G. Dienys, V. Mickevičius, A. Šačkus, P. Vainilavičius. Organinė chemija. 2 dalis. – Vilnius: Aldorijos I-kla, 1999.
3. V. Laurinavičius. Organinė ir bioorganinė chemija. – Vilnius: Žiburio I-kla, 2002.
4. Z. J. Beresnevičius, P. R. Kadziauskas. Organinė chemija. Uždavinytas. – Kaunas: Technologijos I-kla, 2006.
5. T. W. G. Solomons, C. B. Fryhle. Organic Chemistry. – John Wiley & Sons, Inc., 2000.
6. J. McMurry. Fundamentals of Organic Chemistry. – Brooks/Cole, 2003.