

BIOORGANINĖS CHEMIJOS KURSO PROGRAMA

1. Organinių junginių struktūros ir reaktingumo teoriniai pagrindai

- 1.1. Organinių junginių klasifikavimas pagal anglies atomų grandinės tipą. Alkanai, alkenai, cikloalkanai, arenai, heterociklai [1] 14-16, [9] 13-16.
- 1.2. Organinių junginių klasifikavimas pagal funkcines grupes. Pagrindiniai angliavandenilių funkciniai dariniai: alkoholiai ir fenoliai, eteriai, tioliai, sulfidai, aldehidai ir ketonai, karboksirūgštys, aminorai [1] 16-17, [9] 17-18.
- 1.3. Organinių junginių nomenklatūra [8] 51-61, [9] 18-25, [9] 63-66.
- 1.4. Atomų tarpusavio sąveika molekulėje. Elektroniniai indukcijos ir mezomerijos efektai. Elektronų donoriai ir akceptorai [1] 21-34, [3] 14-20; [9] 63-66.
- 1.4. Organinių molekulių erdvinė struktūra ir izomerijos rūšys
 - 1.4.1. Struktūrinė izomerija (anglies atomų grandinės, daugiagubų ryšio arba funkcinės grupės padėties bei funkcinų grupių izomerija, tautomerija) [1] 41, 59, 281; [3] 42-43, [9] 26-27.
 - 1.4.2. Stereoizomerija
 - 1.4.2.1. Atvirų grandinių junginių konformacijos. Konformerai [1] 46-49, [3] 31-35, [9] 28-30.
 - 1.4.2.2. Cikloheksano konformacijos (kėdės, valtys). Ašinės ir ekvatorinės padėties [1] 100-101, [3] 37-40, [9] 31-32.
 - 1.4.2.3. Molekulių simetrija, enantiomerai ir diastereomerai, santykinė ir absoliučioji konfigūracija, racematų skaidymas [3] 43-58, [9] 33-40.
- 1.5. Organinių junginių reakcijų klasifikavimas. Reagentų tipai. Tarpinės dalelės.
 - 1.6.1. Heterolizinės reakcijos. Elektrofilai ir nukleofilai. [1] 34-35, [3] 61-62, [9] 70-71.
 - 1.6.2. Homolizinės (laisvaradikalinės) reakcijos. Laisvieji radikalai. [1] 34-35, [3] 60.
 - 1.6.3. Tarpinės dalelės (karbenio katijonai, karbanijonai, laisvieji radikalai). Jų struktūra ir santykinis stabilumas [1] 36-39, [9] 74-76.
 - 1.6.4. Organinių junginių reakcijų klasifikavimas pagal cheminių kitimų pobūdį (pakeitimo, atskilimo, jungimosi ir persigrupavimo reakcijos). [1] 35, [3] 64, [9] 71-72.

2. Alifatiniai ir aromatiniai angliavandeniliai

- 2.1. Alkanų struktūra ir savybės.
 - 2.1.1. Fizikinės savybės [1] 49-50.
 - 2.1.2. Radikalinio pakeitimo reakcijos [1] 51-56, [3] 74-77; [9] 101-104.
 - 2.1.3. Biologinio oksidavimo ypatumai [9] 105-106.
 - 2.1.4. Alkanų pirolizė [1] 56; [9] 106.
 - 2.1.5. Alkanų izomerizacija [1] 56-57.
- 2.2. Cikloalkanų cheminių savybių ypatumai [1] 101-102; [9] 114.
- 2.3. Alkenų ir dienų struktūra ir savybės.
 - 2.3.1. Fizikinės savybės [1] 64, 89-90.
 - 2.3.2. Alkenų elektrofilinės ir radikalinės jungimosi reakcijos (halogeninimo, hidrinimo, hidrohalogeninimo, hidratacijos, polimerizacijos [1] 65-69, 70-71, 154-159; [3] 94-99; [9] 107-112, 115.
 - 2.3.3. Alkenų oksidavimas deguoniniais oksidatoriais. Biologinis oksidavimas [1] 72-74.
- 2.4. Konjuguotų dienų struktūra ir savybės.
 - 2.4.1. Jungimosi reakcijos [1] 90-92, [3] 99-100; [9] 113.

- 2.4.2. Polimerizacija [1] 159-161.
- 2.4.3. Terpenai [7] 5-12.
- 2.5. Aromatiniai angliavandeniliai (arenai).
 - 2.5.1. Elektrofiliinio pakeitimo reakcijos (halogeninimo, nitrinimo, sulfoninimo, acilinimo, alkilinio). Pakaitų kreipiamasis veikimas [1] 112-119; [3] 77-92; [9] 116-121.
 - 2.5.2. Jungimosi reakcijos [1] 119-120.
 - 2.5.3. Oksidavimas deguonimi. Biologinis oksidavimas [9] 97-98.
 - 2.5.4. Kondensuotų arenų (naftaleno, benzpireno) cheminių savybių ypatumai [1] 130-132, 136; [9] 121-123.

3. Alkoholiai, fenoliai, eteriai, tioliai ir sulfidai

- 3.1. Alkolių ir fenolių klasifikavimas, nomenklatūra, izomerija [1] 172-174, 203-204; [4] 3-5, 33-34.
- 3.2. Alkolių ir fenolių fizikinės savybės [1] 174-176, 204; [4] 9-10, 36.
- 3.3. Alkolių cheminės savybės.
 - 3.3.1. Rūgštinės ir bazinės savybės [1] 182-183.
 - 3.3.2. O-H ryšio reakcijos [1] 183, [4] 10, 12-13.
 - 3.3.3. C-OH ryšio reakcijos [1] 183-184; [4] 11-12.
 - 3.3.4. Dehidratavimo, dehidrinimo ir oksidavimo reakcijos [1] 184-186; [4] 12-14.
- 3.4. Fenolių cheminės savybės
 - 3.4.1. Rūgštinės ir bazinės savybės [1] 208; [4] 36-38.
 - 3.4.2. O-Acilinimo ir O-alkilinio reakcijos [1] 209; [4] 38-39.
 - 3.4.3. Oksidacijos-redukcijos reakcijos [1] 212-215; [4] 39.
 - 3.4.4. Žiedo elektrofiliinio pakeitimo reakcijos [1] 210-212; [4] 39-40.
- 3.5. Eterių cheminės savybės [1] 220-221; [4] 47-48.
- 3.6. Tioliai ir sulfidai
 - 3.6.1. Rūgštinės ir bazinės savybės [1] 228, 230; [4] 52.
 - 3.6.2. Esterinio ir peresterinio reakcijos
 - 3.6.3. Alkilinio reakcijos [1] 228, 230; [4] 54.
 - 3.6.4. Oksidacijos-redukcijos reakcijos [1] 228-229, 231; [4] 54.
 - 3.6.4.1. Tiol-disulfidinė pusiausvyra [4] 54.
 - 3.6.4.2. Oksidavimas stipriais oksidatoriais [4] 54, 56.

4. Aldehidai, ketonai ir jų dariniai

- 4.1. Aldehidų ir ketonų struktūra, nomenklatūra ir fizikinės savybės [1] 237-239, 243-244; [4] 58-59, 63.
- 4.2. Aldehidų ir ketonų cheminės savybės.
 - 4.2.1. Bazinės savybės [4] 63-64.
 - 4.2.2. OH-Rūgštinės savybės. Ketoenolinė tautomerija [4] 70-71.
 - 4.2.3. Nukleofilinio jungimosi reakcijos.
 - 4.2.3.1. Hidratacija [1] 245; [4] 64.
 - 4.2.3.2. Sąveika su alkoholiais. Žiedo-grandinės izomerija [1] 246; [4] 65.
 - 4.2.3.3. Reakcijos su amoniaku, aminorais ir kitais N-nukleofilais [1] 249-251; [4] 366-69.
 - 4.2.3.4. Polimerizacija [1] 256-257.
 - 4.2.4. Oksidacijos-redukcijos reakcijos.
 - 4.2.4.1. Aldolinė-krotoninė kondensacija [1] 252-255; [4] 71-73.
 - 4.2.4.2. α -C-Atomo oksidavimas [1] 258; [4] 75.
 - 4.2.4.3. Dismutacijos (disproporcionavimo) reakcijos [4] 73-74.

- 4.2.4.4. Aldehidų ir ketonų oksidavimas. Biologinis oksidavimas [1] 257; [4] 374-75.
- 4.2.4.5. Aldehidų ir ketonų redukavimas [1] 258.
- 4.2.5. Kompleksodara [1] 281.
- 4.2.6. Aldehidai ir ketonai gamtoje.

5. Karboksirūgštys ir jų funkciniai dariniai

- 5.1. Struktūra, nomenklatūra ir fizikinės savybės [1] 288-291, 293-295; [4] 87-89, 93; [9] 163-164.
- 5.2. Sočiųjų karboksirūgščių ir jų darinių cheminės savybės [4] 94-95; [9] 162-163.
 - 5.2.1. Rūgštinės savybės, neutralizacijos reakcijos ir druskų hidrolizė [1] 296-297; [4] 91-93, 95; [9] 165.
 - 5.2.2. Bazinės savybės.
 - 5.2.3. Karboksirūgštys - acilinimo reagentai
 - 5.2.3.1. Karboksirūgščių O-acilinimas [1] 300; [4] 97; [9] 165.
 - 5.2.3.2. Alkoholių O-acilinimas [1] 301-302; [4] 96, 105; [9] 165.
 - 5.2.3.3. Tiolių S-acilinimas [4] 105; [9] 166.
 - 5.2.3.4. Aminų N-acilinimas [1] 298-299; [4] 96, 105; [9] 166-167.
 - 5.2.3.5. C-Acilinimas (Klaizeno kondensacija) [1] 356-357; [9] 169-170.
 - 5.2.4. Karboksirūgščių dariniai, jų savybės ir kitimai.
 - 5.2.4.1. Esterių ir tioesterių hidrolizė [1] 302; [4] 110; [9] 166.
 - 5.2.4.2. Esteriai - alkoholių ir aminų acilinimo reagentai [4] 111.
 - 5.2.4.3. Amidų nukleofilinio pakeitimo reakcijos [1] 299; [4] 119.
 - 5.2.5. Karboksirūgščių ir jų darinių oksidacijos-redukcijos reakcijos
 - 5.2.5.1. H^+ - oksidatorius.
 - 5.2.5.2. Karboksigrupės anglies atomo oksidacinės-redukcinės savybės [1] 305; [4] 98-99.
 - 5.2.5.3. α -Padėties anglies atomo oksidavimas ir kondensacijos reakcijos [1] 303, 335; [4] 98.
- 5.3. Karboksirūgščių ir jų darinių, turinčių kitų funkcinių grupių, savybių ypatumai.
 - 5.3.1. Dikarboksirūgštys (oksalo, malono, gintaro, glutaro) [1] 325-331; [4] 127-129; [9] 170.
 - 5.3.2. Hidroksikarboksirūgštys (pieno, obuolių, vyno, citrinų) [1] 340, 342-350, 352-353; [4] 138-142; [9] 172-174.
 - 5.3.3. Oksokarboksirūgštys (glioksilo, piruvinė, acetylacto, oksalilacto, α -ketoglutarato) [1] 354-360; [4] 143-148; [9] 176-177.
 - 5.3.3.1. Ryšio C-C skilimo reakcijos . [4] 144, 147.
 - 5.3.3.2. C-C ryšio susidarymo reakcijos [4] 145, 146.
 - 5.3.3.3. Redukcijos reakcijos (hidrinimas, peramininimas) [4] 144, [6] 16.
 - 5.3.3.4. Ketoenolinė tautomerija [4] 145-147.
 - 5.3.3.5. Kompleksodara.
 - 5.3.4. Nesočiosios karboksirūgštys (akrilo, oleino, linolo, linoleno, arachidono) [1] 313, 316-317; [4] 129-132.
 - 5.3.5. Pagrindinės karboksirūgščių metabolizmo reakcijos .
 - 5.3.5.1. Riebalų rūgščių biosintezė.
 - 5.3.5.2. Riebalų rūgščių biologinis oksidavimas (β -oksidavimas, α -oksidavimas, ω -oksidavimas).
 - 5.3.5.3. Krebso ciklo reakcijos [4] 150-152.
 - 5.3.6. Aromatinės karboksirūgštys ir jų dariniai - vaistinės medžiagos.
 - 5.3.6.1. Salicilo rūgšties dariniai [1] 373-375; [4] 157-160.

5.3.6.2. 4-Aminobenzenkarboksirūgšties dariniai [4] 160-164.

6. Lipidai

6.1. Klasifikavimas [6] 100-101.

6.2. Riebalai ir vaškai.

6.2.1. Fizikinės riebalų savybės [6] 108-111.

6.2.2. Cheminės riebalų savybės.

6.2.2.1. Hidrolizė [6] 112; [9] 317.

6.2.2.2. Peresterinimas.

6.2.2.3. Jungimosi reakcijos [6] 112, 114-115; [9] 317.

6.2.2.4. Oksidavimo reakcijos [6] 111-112; [9] 317-318.

6.2.2.5. Polimerizacijos reakcijos [6] 115-116.

6.2.3. Vaškai [6] 103-104; [9] 316-317.

6.3. Sudėtiniai lipidai.

6.3.1. Fosfolipidai [6] 118-121; [9] 319-322.

6.3.2. Sfingolipidai [6] 121-122; [9] 322.

6.3.3. Glikolipidai [6] 122-123; [9] 322-323.

6.3.4. Mažamolekuliai bioregulatoriai.

6.3.4.1. Steroidai [2] 167-170; [7] 14-25; [9] 331-335.

6.3.4.2. Riebaluose tirpūs vitaminai (D, A, E, K, Q) [7] 25-33; [9] 329-331.

6.3.4.3. Prostaglandinai [9] 323-325.

7. Aminorūgštys, peptidai ir baltymai

7.1. α -Aminorūgščių struktūra, klasifikavimas ir fizikinės savybės [6] 4-10; [9] 207-210.

7.2. α -Aminorūgščių cheminės savybės.

7.2.1. Rūgštinės, bazinės savybės ir prototropinė tautomerija [2] 37-39; [6] 10-11; [9] 214-216.

7.2.2. Kompleksodara.

7.2.3. Elektrofilinės, nukleofilinės savybės.

7.2.3.1. Acilinio reakcijos (esterių, acilaminorūgščių, diketopiperazinių ir dipeptidų susidarymas) [2] 41-42; [6] 11-13; [9] 216-218.

7.2.3.2. Alkilinio reakcijos [2] 41; [6] 12; [9] 217.

7.2.3.3. Sąveika su formaldehidu [6] 12.

7.2.4. Oksidacinės-redukcinės savybės.

7.2.4.1. Tiolinė-disulfidinė pusiausvyra [6] 9.

7.2.4.2. Dekarboksilinimo reakcija. Biogeninių aminų (2-aminoetanolio, 2-aminoetantolio, pentanetilendiamino, β -alanino, γ -aminosviesto r., histamino ir triptamino) susidarymas [6] 12; [9] 221.

7.2.4.3. C_β - C_α aldolinis skilimas.

7.2.4.4. Tiesioginis deamininimas [6] 13, [9] 222.

7.2.4.5. Peramininimas [6] 15-16; [9] 220-221.

7.2.4.6. Oksidacinis deamininimas (reakcijos su HNO_2 , ninhidrinu, dehidrogenaze, vidinis molekulinis deamininimas) [2] 41; [6] 12; [9] 218, 223.

7.3. Peptidų struktūra ir savybės [2] 243-244; [6] 17-19.

7.3.1. Rūgštinės, bazinės savybės.

7.3.2. Kompleksodara.

7.3.3. Oksidacinės-redukcinės savybės.

7.3.4. Biologinės ir fiziologinės funkcijos.

7.4. Baltymų struktūra ir savybės.

- 7.4.1. Pirminė baltymų struktūra. Pagrindiniai jos nustatymo etapai [2] 244-248 [9] 225-227.
- 7.4.2. Antrinė baltymų struktūra. Reguliariosios α -spiralinės ir β -klostinės baltymų grandinės dalys [2] 249-251; [6] 30-31; [9] 220-234.
- 7.4.3. Tretinė ir ketvirtinė baltymų struktūros samprata [2] 252-253; [6] 31-32; [9] 234-238.
- 7.4.4. Baltymų molekulių forma (fibriliniai ir globuliniai baltymai) [6] 27-28; [9] 238.
- 7.4.5. Denatūravimas [6] 25-26.
- 7.4.6. Paviršinės savybės. Lipoproteinai.
- 7.4.7. Informacinės savybės.
- 7.4.8. Rūgštinės-bazinės savybės [2] 256.
- 7.4.9. Kompleksodara.
- 7.4.10. Elektrofiliinės-nukleofilinės (hidrolizė, reakcija su NH_3 , formaldehidu, 2,4-dinitrofluorbenzenu, fenilizotiocianatu) reakcijos [6] 27.
- 7.4.11. Oksidacinės-redukcinės savybės.

8. Angliavandeniai (sacharidai)

- 8.1. Monosacharidų struktūra, izomerija ir savybės [2] 183-199, [9] 244-258.
 - 8.1.1. Struktūrinė izomerija (aldozės, ketozės) [2] 183; [9] 244.
 - 8.1.2. Erdvinė izomerija (diastereomerai: gliukozė, manozė, galaktozė) [6] 53; [9] 245-246.
 - 8.1.3. Žiedo grandinės tautomerija (oksociklotaautomerija). Furanozės, piranozės [2] 187-193; [6] 55-59; [9] 247-249.
 - 8.1.4. Konformacijos [2] 196-199; [6] 62; [9] 249-250.
 - 8.1.5. Enantiomerai [2] 184-187, 195; [6] 51, 58.
 - 8.1.6. Monosacharidų dariniai (deoksiribozė, 2-aminogliukozė, 2-aminogalaktozė) [6] 80-82; [9] 258-259.
 - 8.1.7. Monosacharidų ir jų darinių cheminės savybės.
 - 8.1.7.1. Rūgštinės-bazinės savybės [2] 200.
 - 8.1.7.2. Kompleksodara.
 - 8.1.7.3. Elektrofiliinės-nukleofilinės reakcijos (hemiacetalinio hidroksilo reakcija, alkilimo ir acilimo reakcijos) [2] 210-214, 216-217; [6] 64-69; [9] 254-257.
 - 8.1.7.4. Oksidacijos-redukcijos reakcijos (epimerizacija, C-C aldolinis skilimas) [2] 204-207; [6] 74-75.
 - 8.1.7.5. Oksidavimas [2] 202-204; [6] 70-74; [9] 251.
 - 8.1.7.6. Redukavimas [2] 201-202; [6] 74.
 - 8.1.8. Gliukozės katabolizmas - glikolizė.
- 8.2. Disacharidų struktūra ir savybės [2] 225-226; [6] 83-84; [9] 260.
 - 8.2.1. Redukuojantys disacharidai (maltozė, celiobiozė, laktozė) [2] 226-230; [6] 84-88; [9] 260-263.
 - 8.2.2. Neredukuojantys disacharidai (sacharozė) [2] 230-231; [6] 88; [9] 265.
- 8.3. Polisacharidų struktūra ir savybės [2] 232-233; [6] 89-90; [9] 266.
 - 8.3.1. Homopolisacharidai (krakmolas, glikogenas, celiuliozė, chitinas) [2] 233-242; [6] 90-95; [9] 266-271.
 - 8.3.2. Heteropolisacharidai (hialurono rūgštis, chondroitinsulfatai).
 - 8.3.3. Proteoglikanai, glikoproteinai [6] 96-99, [9] 273-278.

9. Biologiškai svarbūs azoto junginiai.

9.1. Azoto atomo bioorganiniuose junginiuose elektronų konfigūracija.

9.2. Heterocikliniai aromatiniai junginiai.

9.2.1. Pirolas ir jo dariniai (porfinas, porfirinai, prolinas ir hidroksiprolinas) [2] 66-74, [9] 105-109.

9.2.2. Indolas ir jo dariniai (triptofanas, 5-hidroksitriptofanas, serotoninas) [2] 80-88, [9] 190.

9.2.3. Imidazolas ir jo dariniai (histidinas, histaminas) [2] 92-94; [9] 190-191.

9.2.4. Piridinas. Piridinio jonas. Alkilpiridinio sąveika su hidridanijonu. Nikotino rūgštis ir jos amidas (dvi vitamino PP formos) kofermentų NAD^+ ir NADP^+ struktūros dalis [5] 38-45, [9] 191-193.

9.2.5. Pirimidinas, hidroksi- ir aminodariniai (uracilas, timinas, citozinas). Laktimlaktaminė tautomerija [2] 118-119; [5] 58-60, [9] 195-196.

9.2.6. Purinas, hidroksi- ir aminodariniai (guaninas ir adeninas). Laktimlaktaminė tautomerija [2] 124-126; [5] 64-65, [9] 197-198.

9.2. Nukleozidai, nukleotidai ir nukleino rūgštys, jų struktūra ir savybės.

9.2.1. Nukleozidai [6] 35-36, [9] 279-289.

9.2.2. Nukleotidai [6] 36-41, [9] 289-296.

9.2.3. Nukleino rūgščių struktūra (pirminė, antrinė ir tretinė) ir savybės (paviršinės, informacinės, rūgštinės bazinės, oksidacinės redukcinės bei kompleksodara) [6] 41-45, [9] 296-306.

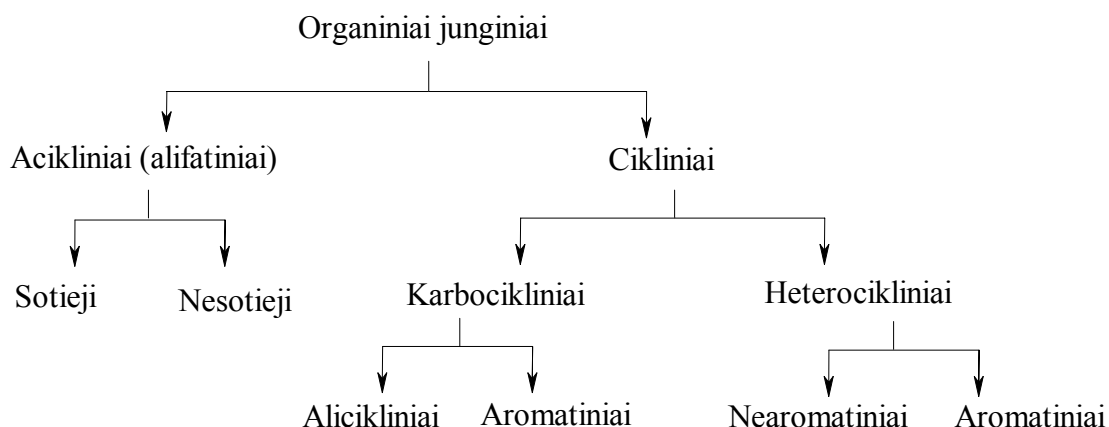
Literatūra:

1. R. Baltrušis, J. Degutis, G. Dienys, V. Mickevičius, A. Šačkus, P. Vainilavičius. Organinė chemija. - Vilnius. "Žodynas", 1995.
2. R. Baltrušis, G. Dienys, V. Mickevičius, A. Šačkus, P. Vainilavičius. Organinė chemija. - Vilnius. "Aldorija", 1999.
3. N. Raguotienė, R. Sabonienė, A. Urbonas. Organinių junginių sandaros ir aktyvumo reakcijose teoriniai pagrindai. - Vilnius: VU, 1985.
4. N. Raguotienė, A. Urbonas. Deguonies ir sieros turintys organiniai junginiai. - Vilnius: VU, 1996.
5. N. Raguotienė, A. Urbonas. Biologiškai aktyvūs heterocikliniai junginiai. - Vilnius: VU, 1991.
6. N. Raguotienė, R. Sabonienė, A. Urbonas. Bioorganiniai junginiai. - Vilnius: VU, 1986.
7. N. Raguotienė. Mažamolekuliai bioregulatoriai. - Vilnius: VU, 1988.
8. V. Jakubkienė, A. Urbonas. Organinė chemija (laboratoriniai darbai, nomenklatūra). - Vilnius, "Litimo", 2000.
9. V. Laurinavičius. Organinė ir bioorganinė chemija. – Vilnius, "Žiburyš", 2002.

1. ORGANINIŲ JUNGINIŲ STRUKTŪROS IR REAKTINGUMO TEORINIAI PAGRINDAI

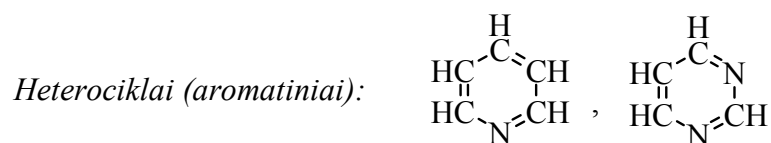
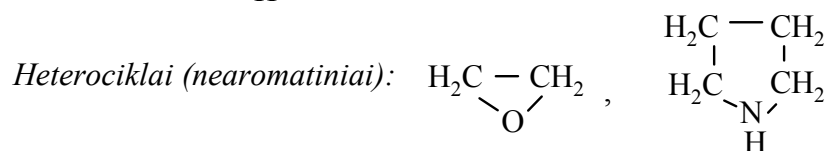
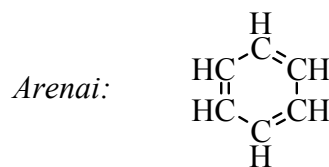
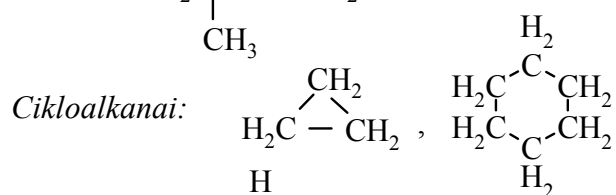
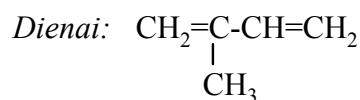
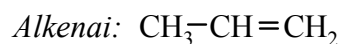
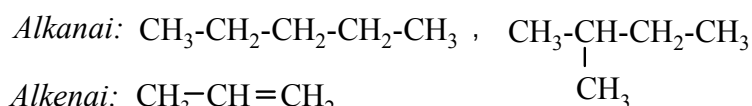
1.1. Organinių junginių klasifikavimas pagal anglies atomų grandinės tipą.

Alkanai, alkenai, cikloalkanai, arenai, heterociklai



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

Angliavandenilių pavyzdžiai:



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

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

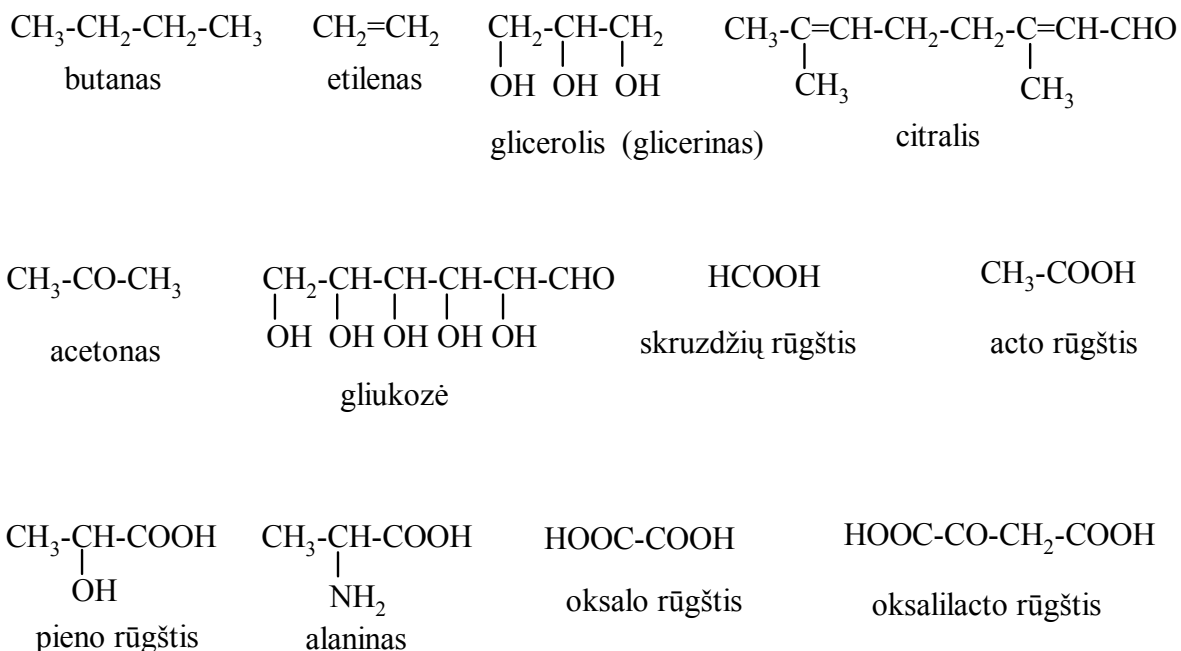
1 lentelė. Funkcinės grupės ir atitinkamos organinių junginių klasės

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

1.3. Organinių junginių nomenklatūra

- *Nesisteminiai (trivialieji) pavadinimai*

Nesisteminių pavadinimų pavyzdžiai:

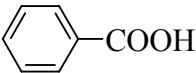
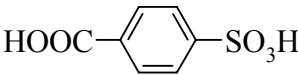
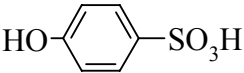
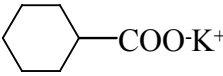
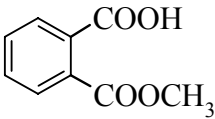
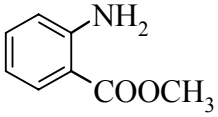


- *Sisteminiai pavadinimai*

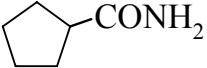
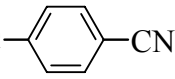
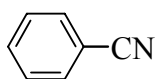

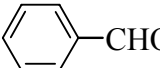
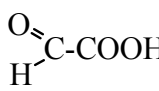
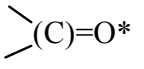
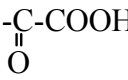
Sisteminiai pavadinimai, rodantys junginio struktūrinę formulę, sudaromi pagal IUPAC (tarptautinės teorinės ir taikomosios chemijos sąjungos) patvirtintas taisykles:

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

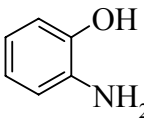
2 lentelė. Pagrindinės organinių junginių funkcinės grupės, kurios gali būti nusakomos priešdėliais arba priesagomis, išrikiuotos jų vyresniškumo mažėjimo tvarka

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

2-os lentelės tęsinys

Amidai $R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow NH_2 \end{smallmatrix}$	-CONH ₂	karbamoil-	-karboksamidas	HOOC-CH ₂ -CONH ₂ karbamoiletano rūgštis  ciklopentankarboksamidas
Nitrilai $R-C \equiv N$	-CN	cian(o)-	-karbonitrilas	HOOC-  4-cianbenzenkarboksirūgštis  benzenkarbonitrilas
	-(C)N*		-nitrilas	CH ₃ CN etannitrilas
Aldehydai $R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$	-CHO	formil-	-karbaldehydas	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -  3-formilheksano dirūgštis  benzenkarbaldehydas
	-(C)HO*	okso-	-alis	 2-oksoetano rūgštis HO-CH ₂ -CHO 2-hidroksietanalis CH ₃ CH ₂ CHO propanalis
Ketonai $R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow R^1 \end{smallmatrix}$	 (C)=O*	okso-	-onas	CH ₃ -  2-oksopropano rūgštis CH ₃ -CO-CH ₃ propanonas CH ₃ -CO-CH=CH-CH ₃ 3-penten-2-onas

2-os lentelės tęsinys

Alkoholiai	-OH	hidroksi-	-olis	$\text{CH}_3\text{-CH-COOH}$ OH
R-OH				2-hidroksipropano rūgštis
				$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ etanolis
				$\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 2-aminoetanolis
Tioliai	-SH	merkpto	-tiolis	$\text{HS-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
R-SH		-		2-merkptoetanolis
				$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ etantiolis
				$\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 2-aminoetantiolis
Alkenai	>C=C<^{**}	-	-enas	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$ 2-butenas
C_nH_{2n}				$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$ 2-butenalis
Alkinai	$\text{-C}\equiv\text{C-}^{**}$	-	-inas	$\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$ 1-butinas
$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$				$\text{CH}_3\text{-CH=CH-C}\equiv\text{CH}$ 2-penten-4-inas
Aminai	$\text{-NH}_2,$	amino-	-aminas	 2-aminofenolis
$\text{R-NH}_2,$	$\text{R}_2\text{NH}, \text{-NHR},$			
R_3N	-NR_2			$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ etanaminas

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

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

3 lentelė. Organinių junginių funkcinės grupės, nusakomos tik priešdėliais

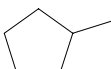
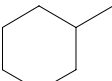
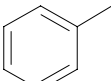
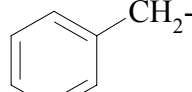
Junginių klasės pavadinimas ir bendroji formulė	Funkcinė grupė	Priešdėlis	Pavyzdžiai
Halogendariniai (halogenidai) R-Hal	-F, -Cl, Br, -I (-Hal)	fluor-, chlor-, brom-, jod- (halogen-)	CH ₃ CH ₂ Cl chlorešanas BrCH ₂ COOH 2-brometano rūgštis
Nitrodariniai R-NO ₂	-NO ₂	nitro-	CH ₃ NO ₂ nitrometanas
Eteriai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

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

Vienvalečiai alkanų radikalai:

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

Kiti dažniausiai sutinkami vienvalečiai radikalai:

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

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

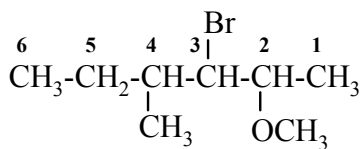
Į kiekvieną paskesnę kriterijų atsižvelgiama tik tada, jei pirmesnis neduoda vienareikšmiško atsakymo.

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

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

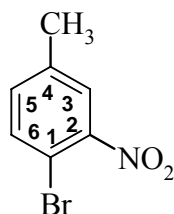
4 lentelė. Organinio junginio pavadinimo sudarymo schema

Priešdėlis	Pagrindinės anglies atomų grandinės pavadinimas		Galūnė
	šaknis	priesaga	
Abėcėlės tvarka	Pagrindinės anglies	Pagrindinės	Tik su
angliavandenilių	atomų grandinės	grandinės sotumo	pagrindinės
radikalų ir visų	arba karbociklinės	laipsnis (-an, -en,	funkcinės
funkcinių grupių,	(heterociklinės)	-in) ir pagrindinės	grupės priesaga
išskyrus vyriausiąją,	struktūros	funkcinės grupės	
pavadinimai lietuvių	pavadinimas	pavadinimas	
kalba			



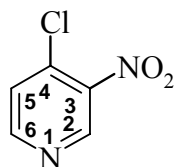
Pagrindinė anglies atomų grandinė: -heksan-
 Pakaitai: brom-, metil-, metoksi-

3-Brom-4-metil-2-metoksiheksanas



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

1-Brom-4-metil-2-nitrobenzenas

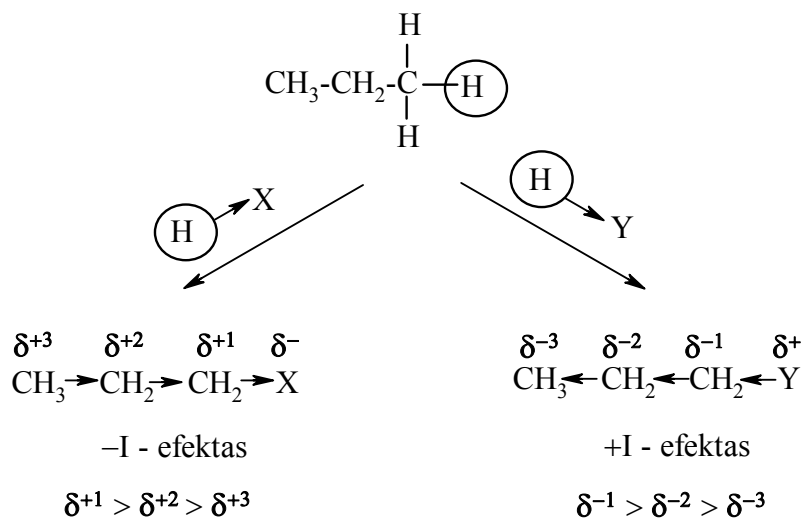


Anglies atomų grandinė: -piridin-
 Pakaitai: chlor-, nitro-

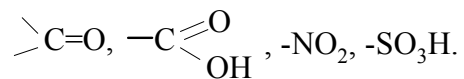
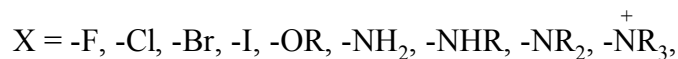
4-Chlor-3-nitropiridinas

1.4. Atomų tarpusavio sąveika molekulėje. Elektroniniai indukcijos ir mezomerijos efektai. Elektronų donoriai ir akceptoriai

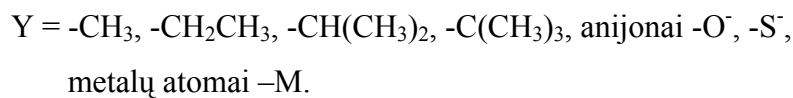
1.4.1. Elektroniniai efektai σ ryšių sistemoje



- *Elektronų akceptoriai:*

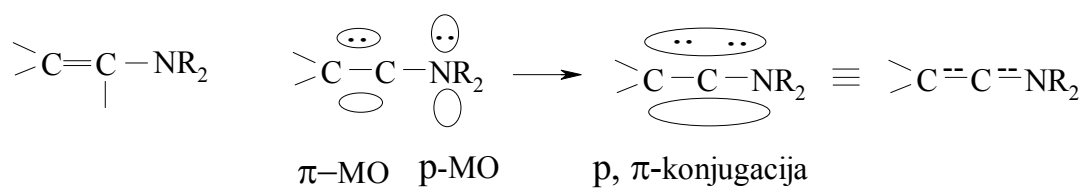
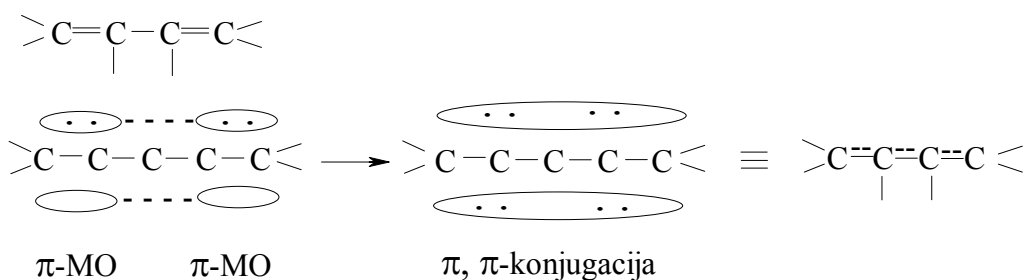


- *Elektronų donoriai:*

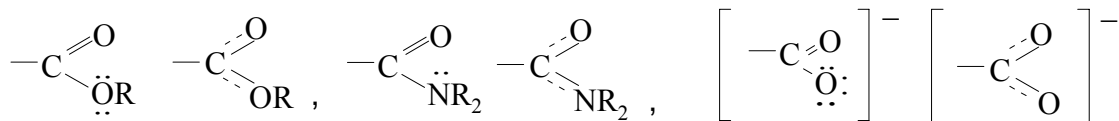


1.4.2. Elektroniniai efektai konjuguotose sistemose

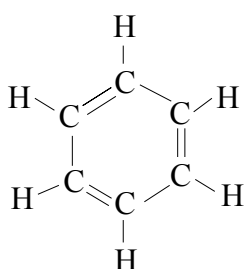
- *Linijinės konjuguotos sistemos*



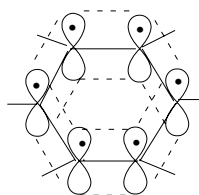
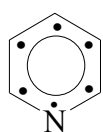
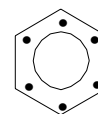
Pavyzdžiai :



- Ciklinės konjuguotos sistemos*



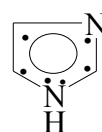
benzenas

 π -MO

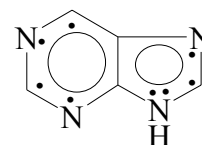
piridinas



pirimidinas



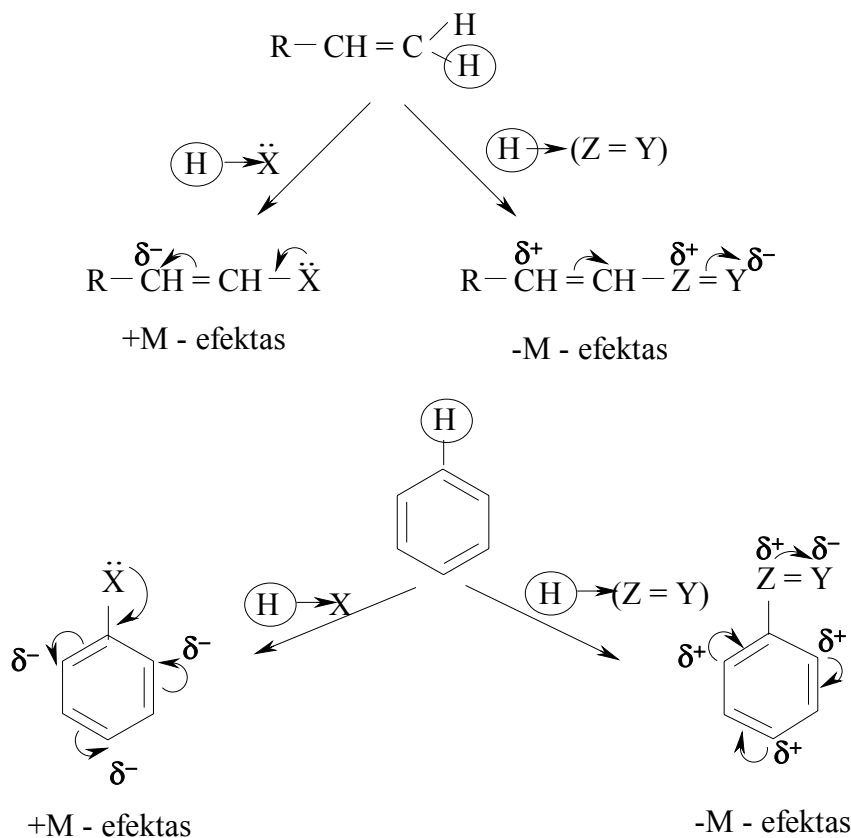
imidazolas



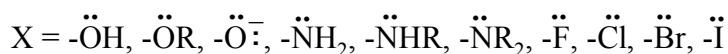
purinas

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

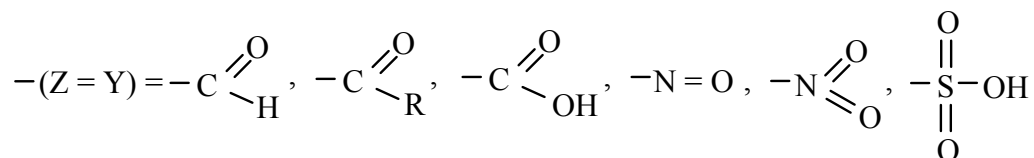
- Mezomerijos efektas*



- *Elektronų donoriai:*



- *Elektronų akceptoriai:*



5 lentelė. Pakaitų elektroniniai efektai

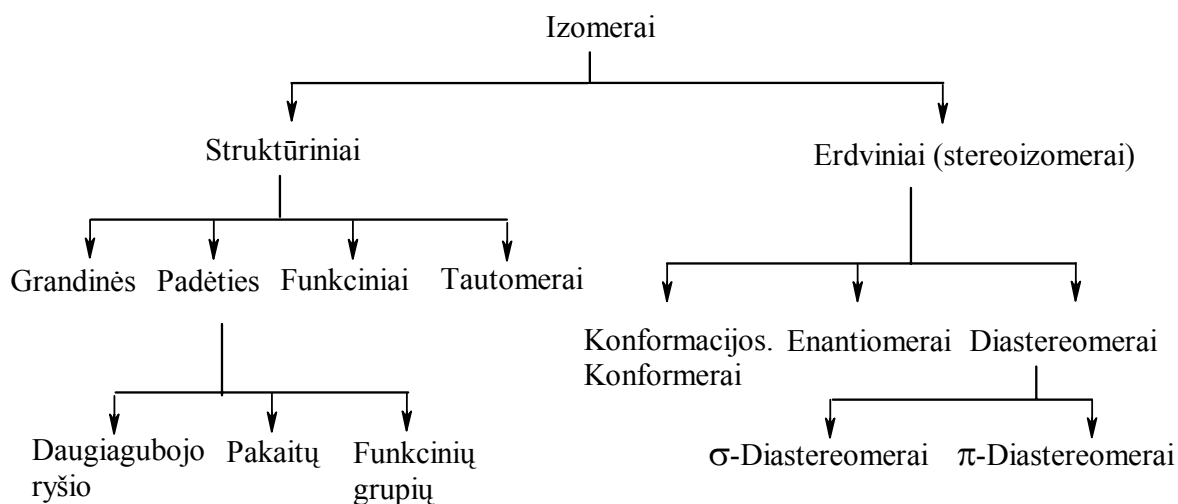
Pakaitas	Elektroniniai efektai		Pakaito įtaka konjuguotose (aromatinėse) sistemose
	indukcijos	mezomerijos	
Alkilas: -CH ₃ , -C ₂ H ₅ , ... -R	+I	–	Elektronų donoras
-NH ₂ , -NHR, -NR ₂	–I	+M	+M >> –I Elektronų donoras
-OH	–I	+M	+M > –I Elektronų donoras
Alkoksi: -OCH ₃ , -OC ₂ H ₅ , ... -OR	–I	+M	+M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

1.5. Organinių molekulių erdvinė struktūra ir izomerijos rūšys

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

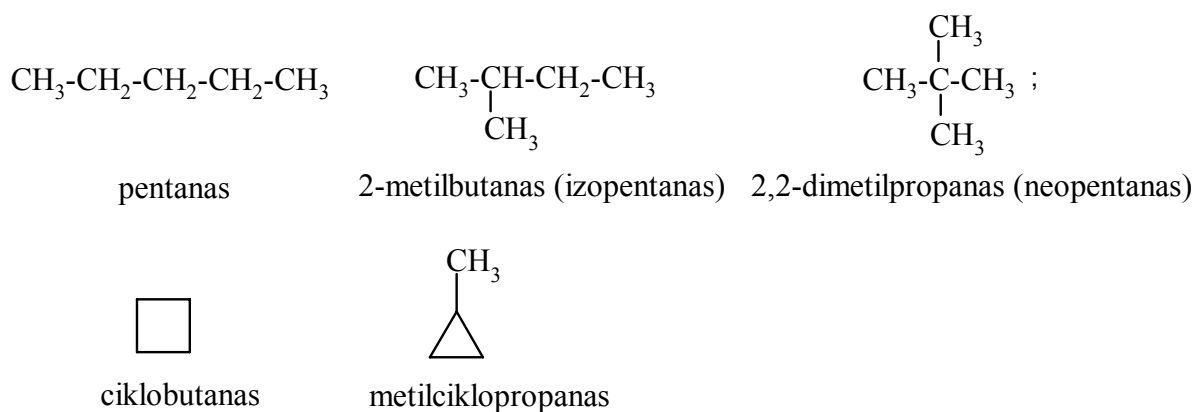
Skiriamieji izomerų požymiai:

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

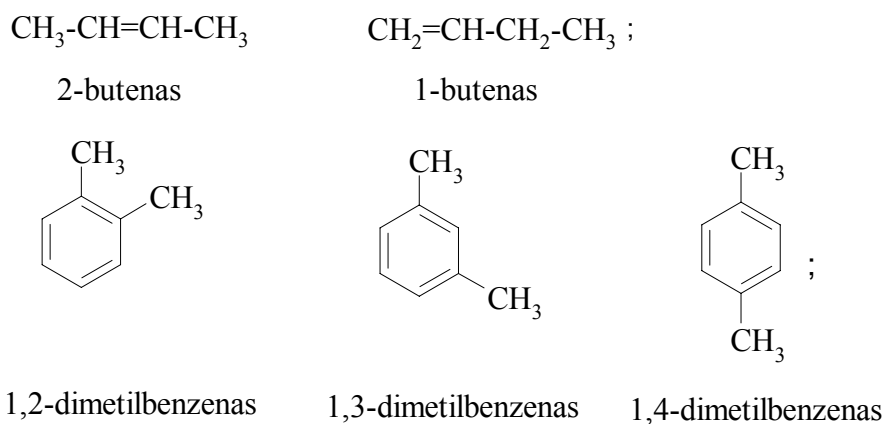


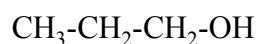
1.5.1. Struktūrinė izomerija

- *Anglies atomų grandinės izomerai*

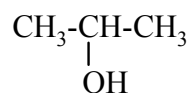


- *Padėties izomerai*



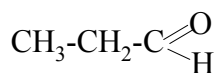


1-propanolis

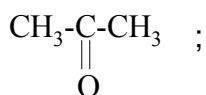


2-propanolis

- *Funkciniai izomerai*



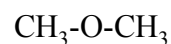
propanalis



propanonas



etanolis



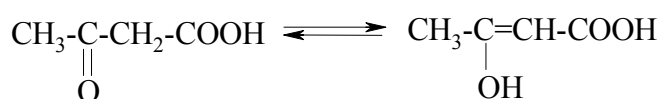
metoksimetanas

- *Tautomerai*

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

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

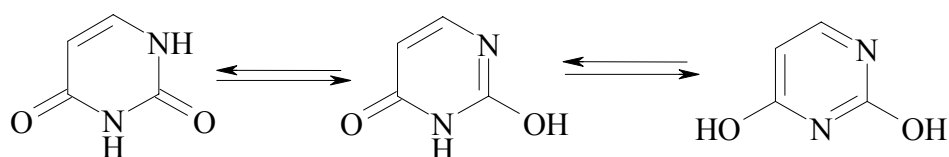
- *Ketoenolinė tautomerija*



ketoninė forma

enolinė forma

- *Laktamlaktiminė tautomerija*

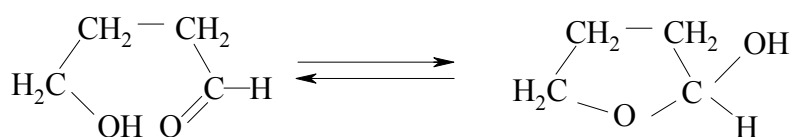


laktamas

hemilaktamas

laktimas

- *Žiedo grandinės tautomerija*



grandinės izomeras

žiedo izomeras

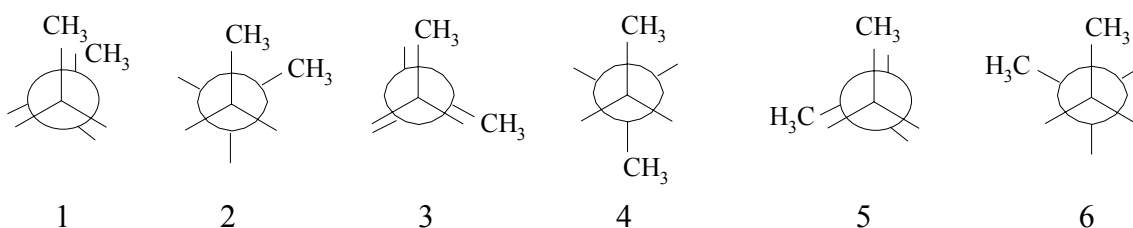
1.5.2. Stereoizomerija

- *Konformacijos. Konformerai*

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

- *Alkanų konformacijos*

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

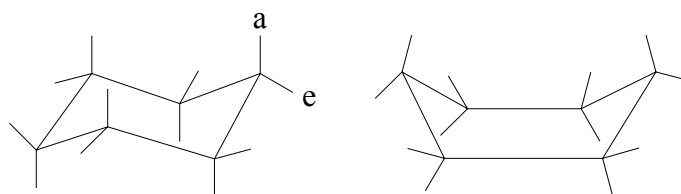


1, 3, 5- užstotosios konformacijos (sinperiplanarinės)

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

4- sustabdytoji (antiperiplanarinė)

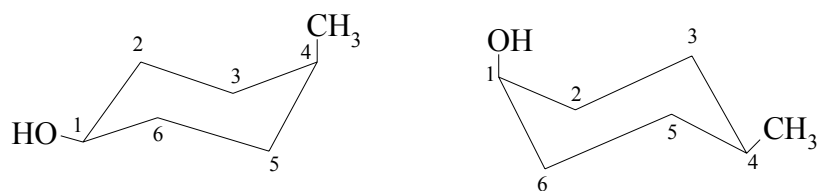
- *Cikloheksano konformacijos:*



kėdės

valties

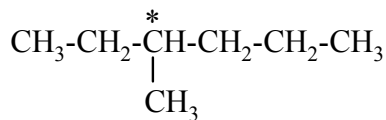
a - ašinis ryšys, b - ekvatorinis ryšys



4-Metilcikloheksanolio konformerai

• *Enantiomerai. Diastereomerai*

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

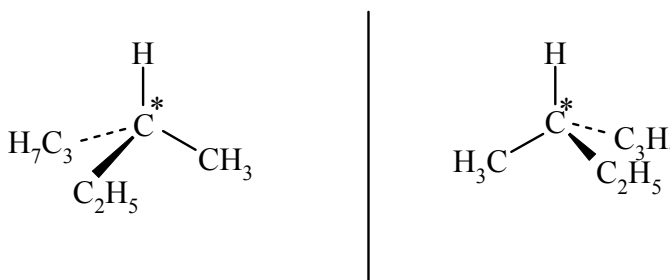


3-metilheksanas

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

Asimetrinis atomas dažniausiai yra *molekulės chiralinis centras*.

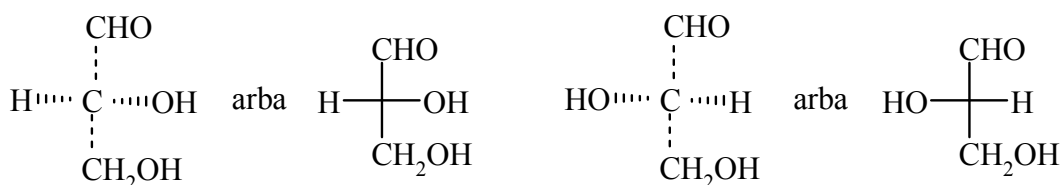
Molekulė, neturinti simetrijos elementų (simetrijos plokštumos, simetrijos centro), vadinama chiraline.



veidrodis

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

Glicerolio aldehido Fišerio projekcinės formulės :



D(+)-glicerolio aldehydas

L(-)-glicerolio aldehydas

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

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

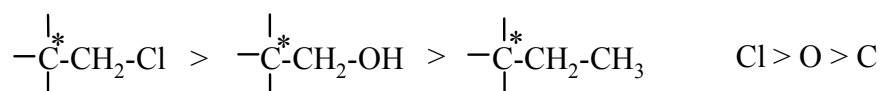
D, L – simboliai dažniausiai taikomi α -aminorūgštims ir karbohidratams.

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

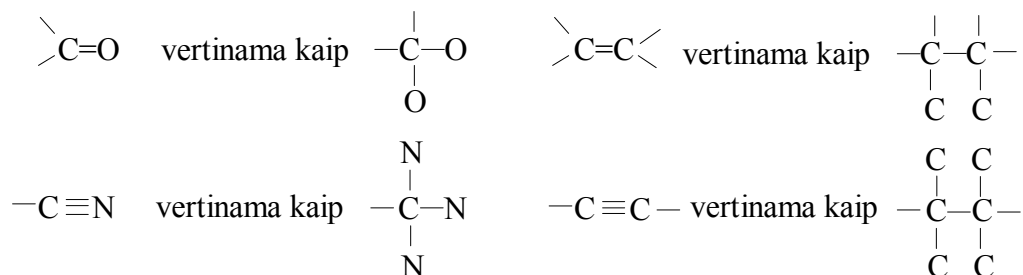
Vyresniškumo kriterijai:

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

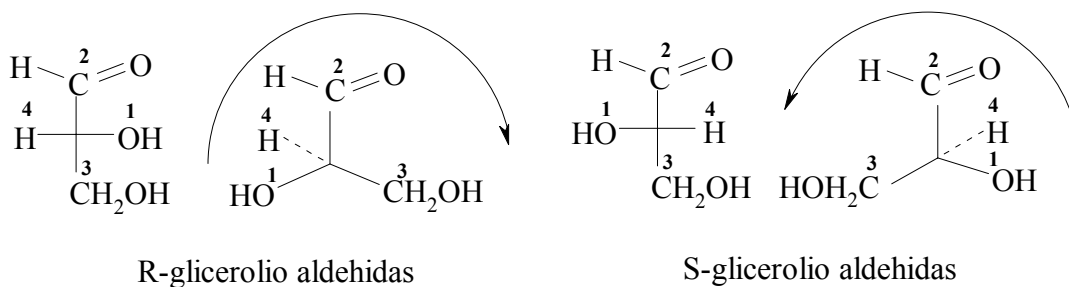
Tais atvejais, kai tiesiogiai prijungti atomai yra vienodi, pakaito vyresniškumą nulemia prie vienodų atomų prijungtų kitų atomų didžiausias eilės numeris periodinėje elementų sistemoje:



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

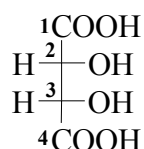


Tuomet molekulė orientuojama erdvėje taip, kad žemiausias sekos pakaitas erdvėje būtų toliausiai nutolęs nuo stebėtojo. Toliau nustatoma kitų trijų pakaitų vyresniškumo mažėjimo kryptis. Jei vyresniškumas mažėja pagal laikrodžio rodyklę, tai toks izomeras žymimas R (*lot. rectus* – dešinė), jei prieš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



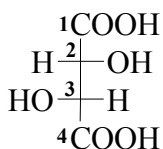
Diastereomerai – erdviniai izomerai, kurie nėra vienas kito veidrodinis atspindys. Diastereomerų fizikinės savybės yra skirtingos.

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



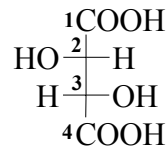
2R, 3S-vyno rūgštis

A



2R, 3R-vyno rūgštis

B

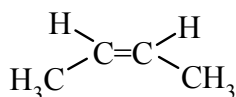


2S, 3S-vyno rūgštis

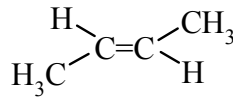
C

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

π-Diastereomerai – alkenų erdviniai izomerai:



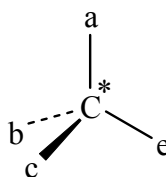
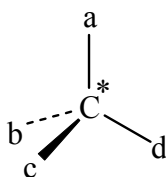
Z-2-butenas
cis-2-butenas



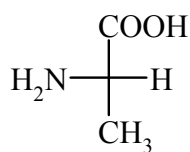
E-2-butenas
trans-2-butenas

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

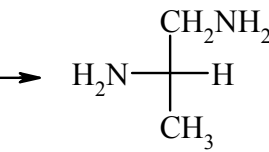
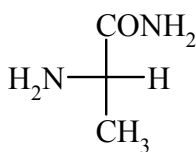
Santykinė konfigūracija – dvi skirtingos chiralinės molekulės C_{abcd} ir C_{abce} turi tą pačią santykinę konfigūraciją, jei trys bendri pakaitai abc yra vienodai išsidėstę ketvirtojo pakaito (d ar e) atžvilgiu.



Santykinė konfigūracija nustatoma tiriamojo ir sutartojo etalono konfigūracijų lyginimo būdu. Pvz.:



L-(+)-alaninas



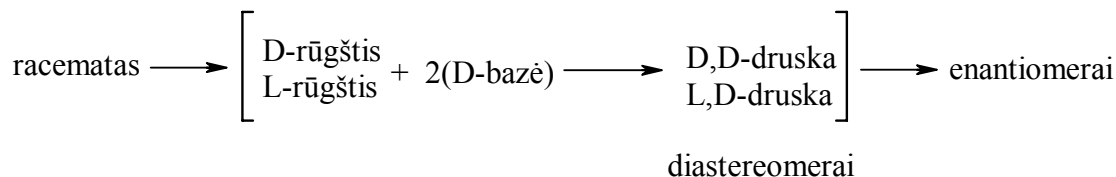
L-(+)-1,2-diaminopropanas

Racematas – optiškai neaktyvus enantiomerų lygių dalių molekulinis mišinys.

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

Racematų perskyrimo metodai:

- mechaninis (retai taikomas);
- biocheminis (mikroorganizmai vieną enantiomerą suvartoja);
- fermentinis (vienas enantiomeras junginio formoje);
- cheminis:



- chromatografinis (optiškai aktyvūs sorbentai).

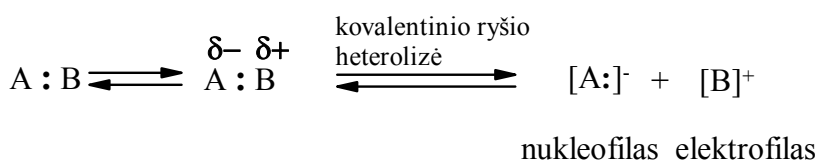
1.6. Organinių junginių reakcijų klasifikavimas. Reagentų tipai. Tarpinės dalelės

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

Pagal mechanizmą skirstomos į dvi grupes:

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

1.6.1. Heterolizinės reakcijos. Elektrofilai ir nukleofilai



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

H-elektrofilas : protonas H^+ ;

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

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

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

N-elektrofilai : $\overset{\delta^+}{\text{R}_2\text{N}}-\overset{\delta^-}{\text{X}}$, $\overset{\delta^-}{\text{X}}-\overset{\delta^+}{\text{NO}_2}$;

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

Elektrofilinėse-nukleofilinėse reakcijose elektrofilai yra nukleofilo elektronų poros akceptoriai.

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

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

H-nukleofilas : H^- ;

C-nukleofilai : R_2C^- , $\overset{\delta^-}{\text{R}_3\text{C}}-\overset{\delta^+}{\text{M}}$, $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$, $\text{RC}=\text{CR}$;

N-nukleofilai : $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$, $\text{R}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, $\text{R}_2\ddot{\text{N}}\text{H}$, $\text{R}_3\ddot{\text{N}}$;

O-nukleofilai : $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$, $\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{R}$, $\text{H}\ddot{\text{O}}^-$, $\overset{\delta^-}{\text{RO}}-\overset{\delta^+}{\text{M}}$;

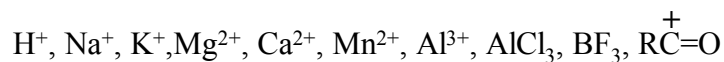
S-nukleofilai : $\text{H}_2\ddot{\text{S}}$, $\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{R}$, $\text{H}\ddot{\text{S}}^-$, $\overset{\delta^-}{\text{RS}}-\overset{\delta^+}{\text{M}}$;

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

Elektrofilinėse-nukleofilinėse reakcijose nukleofilai yra elektronų poros donoriai.

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

Elektrofilai ir nukleofilai pasižymi skirtingu poliarizuojamumu ir pagal tai kokybiškai skirstomi į kietus (mažas poliarizuojamumas) ir minkštus (didelis poliarizuojamumas).

Kieti elektrofilai:

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

Kieti nukleofilai:

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

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

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

Minkšti nukleofilai: $\text{RS}^-, \text{RSR}, \text{RSH}, \text{I}^-, \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2, \text{RC}\equiv\text{CR}$

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

Tarpinę padėtį užima:

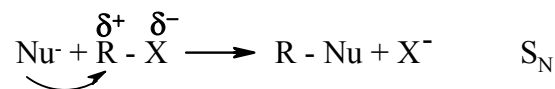
Elektrofilai: $\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{R}_3\text{C}^+, \text{C}_6\text{H}_5^+$;

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

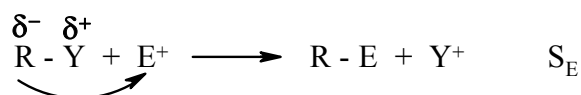
Pirsono principas: *stabilėsnis cheminis ryšys susidaro sąveikaujant kietam elektrophilui su kietu nukleofilu arba minkštam elektrophilui su minkštu nukleofilu.*

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

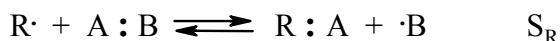
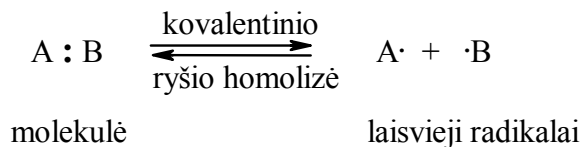
Nukleofilinės reakcijos:



Elektrofilinės reakcijos:



1.6.2. Homolizinės (laisvaradikalinės) reakcijos. Laisvieji radikalai

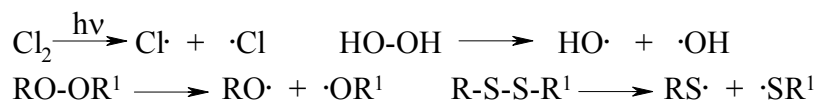


Grandininis mechanizmas:

- Grandinės pradžia
- Grandinės augimas
- Grandinės nutrūkimas

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

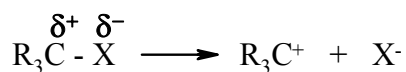
Lengviausiai laisvieji radikalai susidaro skylant nepoliniam σ ryšiams kuriuos sudaro to paties elemento atomai:



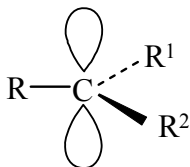
1.6.3. Tarpinės dalelės (karbenio katijonai, karbanijonai, laisvieji radikalai).

Jų struktūra ir santykinis stabilumas

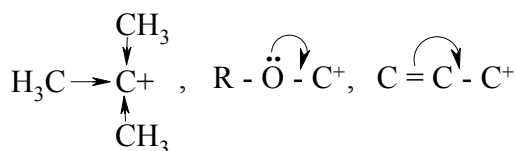
- *Karbenio katijonai:*

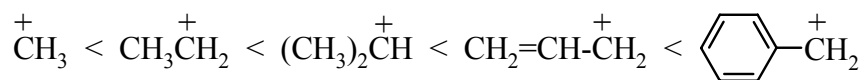


X - stiprios rūgšties liekana (dažniausiai HX, X=F, Cl, Br, I)

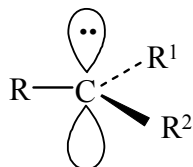


Karbenio katijonus stabilizuoja alkilo grupės (+I), p-elektronai ir π -ryšiai (+M):





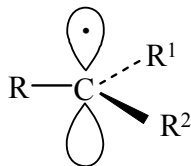
- *Karbanijonai:*



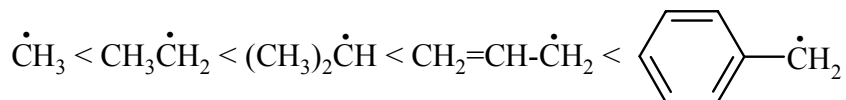
Karbanijonus stabilizuoja atomai arba atomų grupės, pasižyminčios $-I$, $-M$.



- *Laisvieji radikalai:*

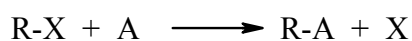


Laisvuosius radikalus stabilizuoja erdviniai trukdymai ir delokalizacija:

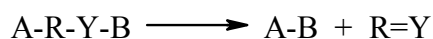


1.6.4. Organinių junginių reakcijų klasifikavimas pagal cheminių kitimų pobūdį (pakeitimo, atskilimo, jungimosi ir persigrupavimo reakcijos)

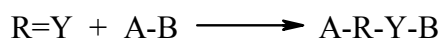
- *Pakeitimo (substitucijos) reakcijos (S):*



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



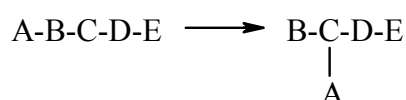
- *Jungimosi (adacijos) reakcijos (A):*



6 lentelė. Organinių junginių reakcijų klasifikacija

Reakcijos	Elektrofilinės-nukleofilinės		Laisvaradikalinės
	(joninės, heterolizinės)		(homolizinės)
Pakeitimo	S _E	S _N	S _R
Jungimosi	A _E	A _N	A _R
Eliminavimo	E _E	E _N	E _R

- *Persigrupavimo reakcijos*



Išmokę šį skyrių turite:

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

1. ALIFATINIAI IR AROMATINIAI ANGLIAVANDENILIAI

2.1. Alkanų struktūra ir savybės

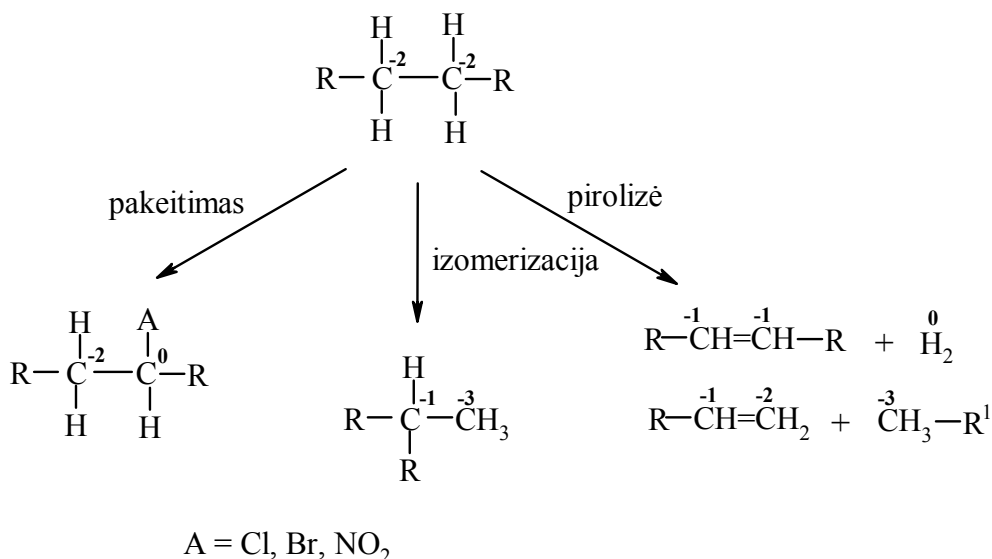
- *Fizikinės savybės*

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

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

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

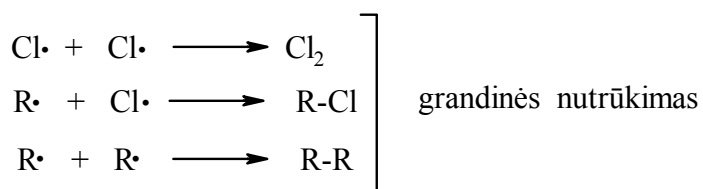
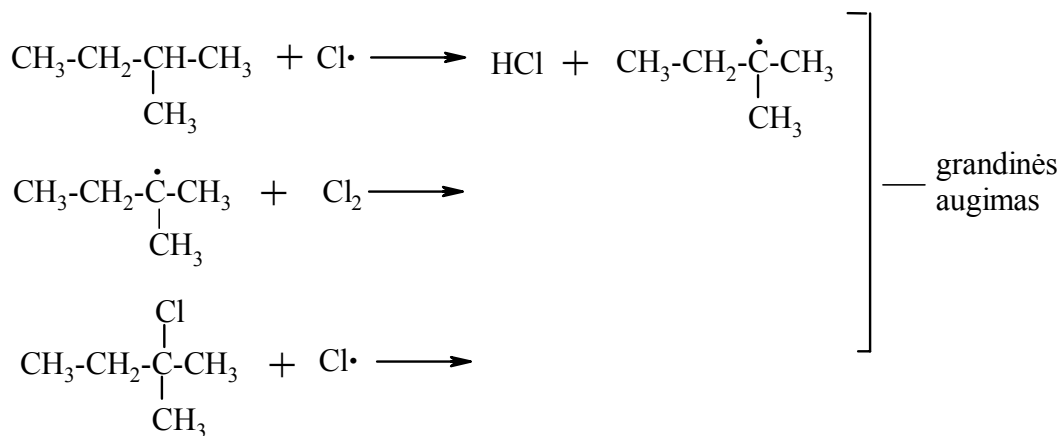
- *Cheminės savybės*



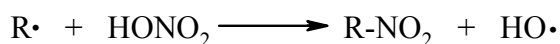
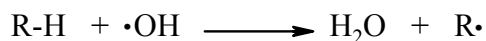
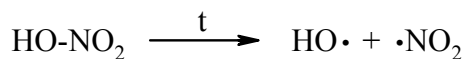
Schemoje pateiktos reakcijos yra oksidacijos – redukcijos reakcijos, kadangi kinta C atomų oksidacijos laipsnis

- *Radikālīnās pakeitimo reakcijas (S_R)*

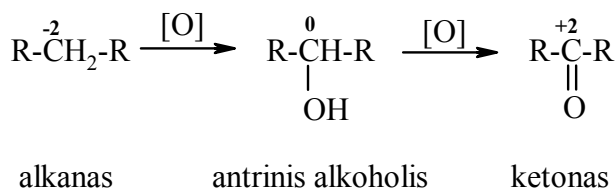
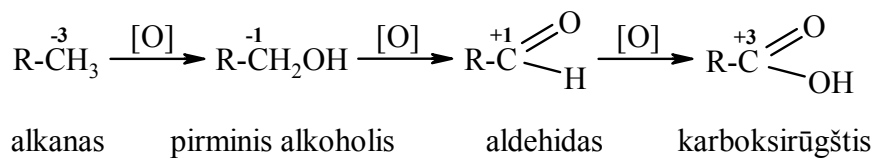
- *Alkanu halogēnināšana*



- *Alkanu nitrināšana*

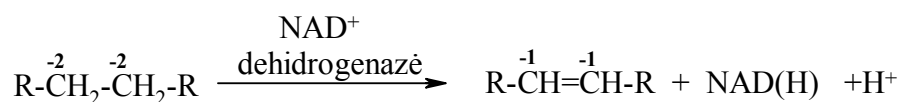


- *Chemiskais alkanu oksidēšana*

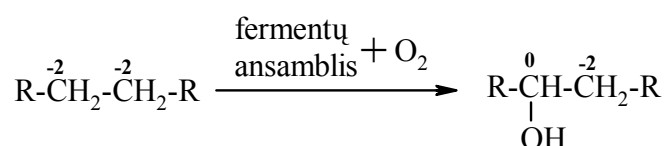


- *Biologinis alkanų oksidavimas*
 - *Heterolizinis oksidavimas (mitochondrijose)*
 - *alkanų dehidrogenazinis oksidavimas*

Tarpinis kompleksas [alkanas – kofermentas NAD^+ – fermentas dehidrogenazė]



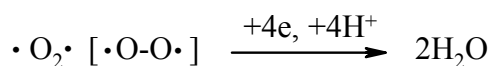
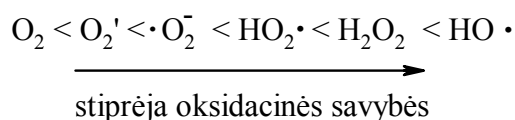
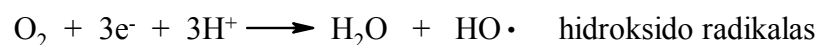
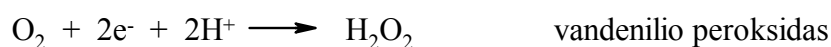
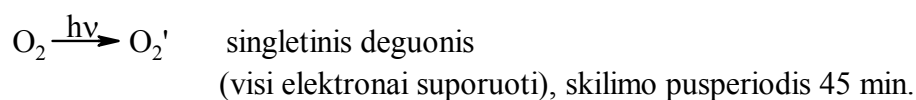
- *monooksigenazinis oksidavimas (hidroksilinimas)*



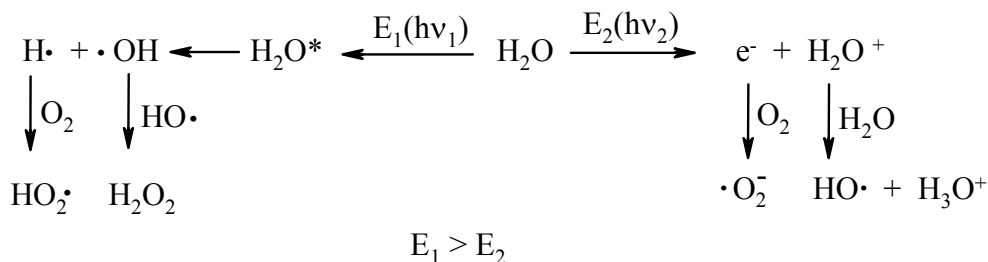
Ši reakcija yra organinio svetimkūnio, turinčio alkilų radikalų, pašalinimo iš organizmo pirmoji stadija (didina jo hidrofilumą).

- *Homolizinis (laisvaradikalinis) oksidavimas*

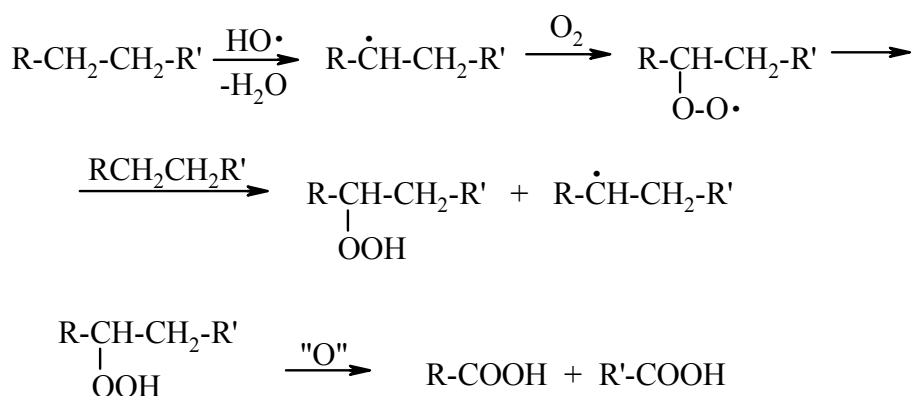
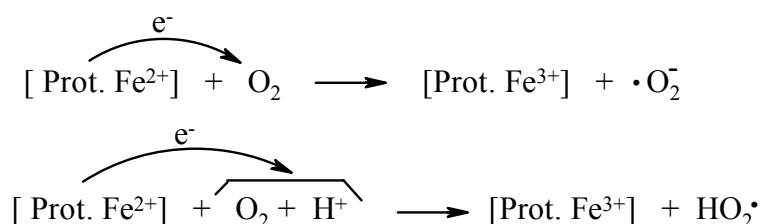
Pagrindinis radikalų šaltinis organizme yra molekulinis O_2 . Dalinai redukuojant deguonį susidaro įvairios aktyviosios (toksinės) jo formos:



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



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



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

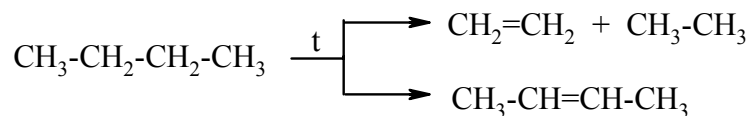
Šias funkcijas atlieka:

- antioksidatoriniai ir antiperoksidiniai fermentai: superoksiddismutazė, katalazė, gliutationperoksidazė;
- antioksidatoriai – pasižymintys redukcinėmis savybėmis organiniai junginiai: įvairūs tioliai (glutacionas, cisteinas, dihidrolipo rūgštis), askorbo rūgštis

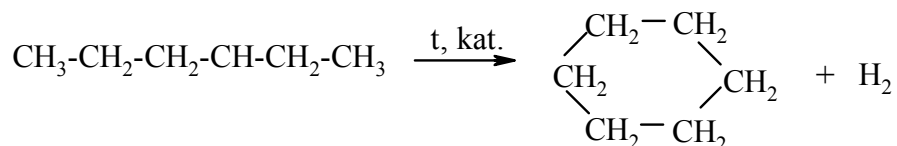
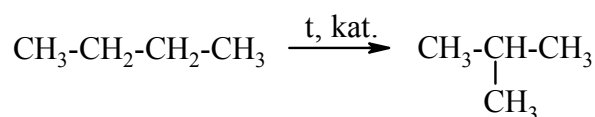
(vitaminas C), β -karotinas, vitaminai E (tokoferolis), K, P ir steroidiniai hormonai.

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

- *Alkanų pirolizė*

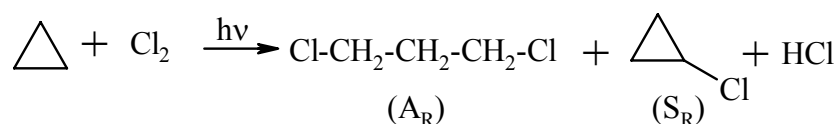


- *Alkanų izomerizacija*



2.2. Cikloalkanų cheminių savybių ypatumai

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



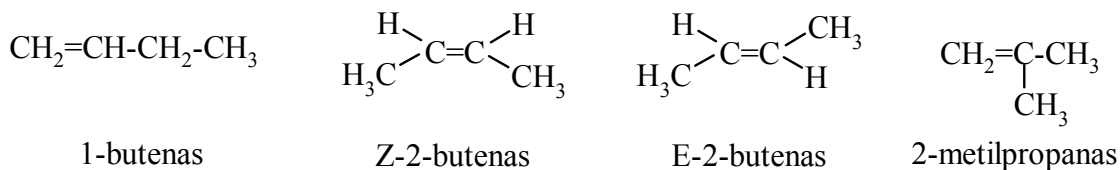
Alkanų ir cikloalkanų taikymas medicinoje:

- mažos molekulinės masės alkanai taikomi vietinėje anestezijoje;
- ciklopropanas – bendroje narkozėje;
- tirpikliai gamtinių medžiagų (riebalų ir eterinių aliejų) ekstrakcijoje;
- vazelino pagrindu ruošiami išoriniam naudojimui vaistai (alkanai gerai tirpsta riebaluose ir lengvai difunduoja per odą).

2.3. Alkenų struktūra ir savybės

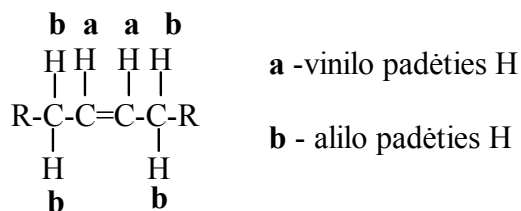
Alkenams būdingas dvigubasis ryšys tarp anglies atomų.

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



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

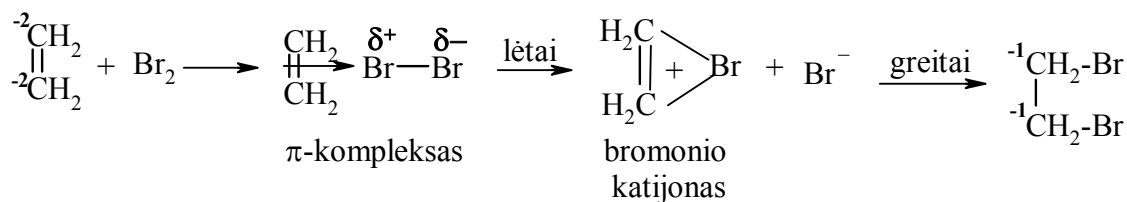
- *Jungimosi reakcijos*



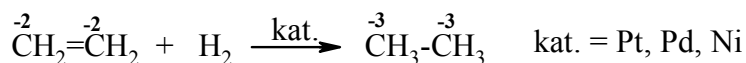
Alkenų cheminį aktyvumą lemia dvigubasis ryšys, kuris pasižymi elektronų donorinėmis savybėmis ir yra lengvai poliarizuojamas. Be to, jis daro įtaką alilo padėties C-H ryšių aktyvumui. Kadangi C=C ryšys yra nukleofilinis, jis dalyvauja elektrofilinio (A_E) ir radikalinio (A_R) prijungimo reakcijose.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

- *Alkenų elektrofilinio jungimosi reakcijos (A_E)*

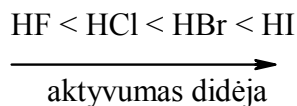
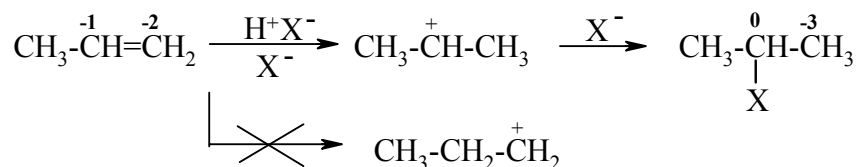
- Halogeninimas



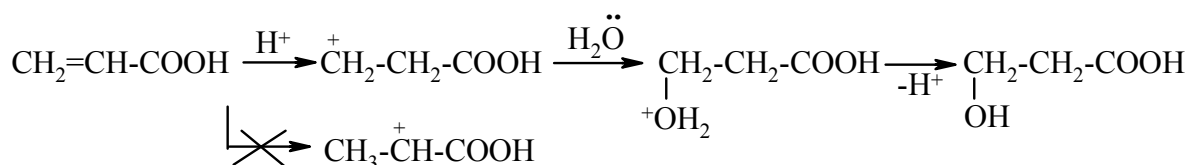
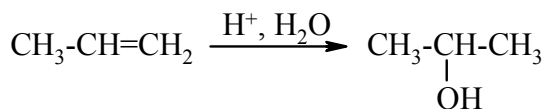
- *Hidrinimas*



- *Hidrohalogeninimas*



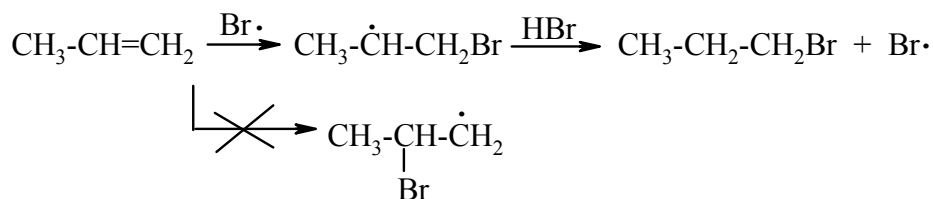
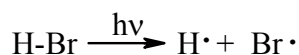
- *Hidratavimas*



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

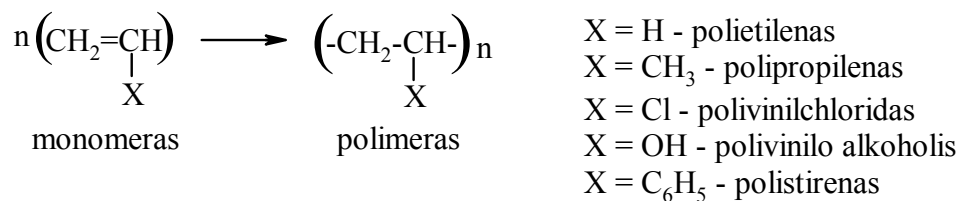
- *Alkenų radikalinio jungimosi reakcijos (A_R)*

- *Hidrobrominimas*



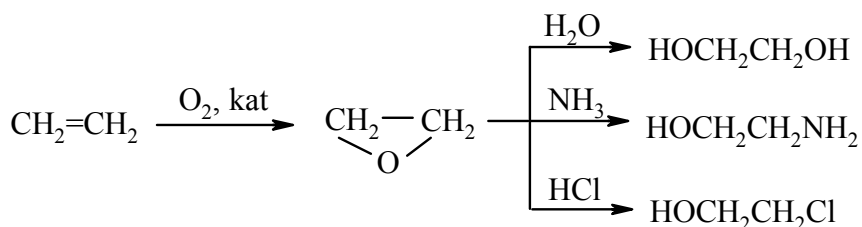
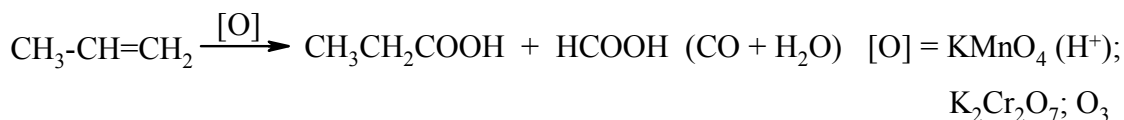
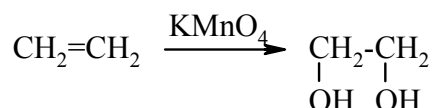
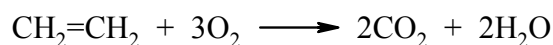
Šitas pavyzdys rodo, kad biocheminė jungimosi prie dvigubosios ryšio reakcija gali vykti kita linkme, jei dėl radiacinio švitinimo arba laisvaradikalinio oksidavimo organizme atsirastų laisvųjų radikalų.

- Alkenų polimerizacija



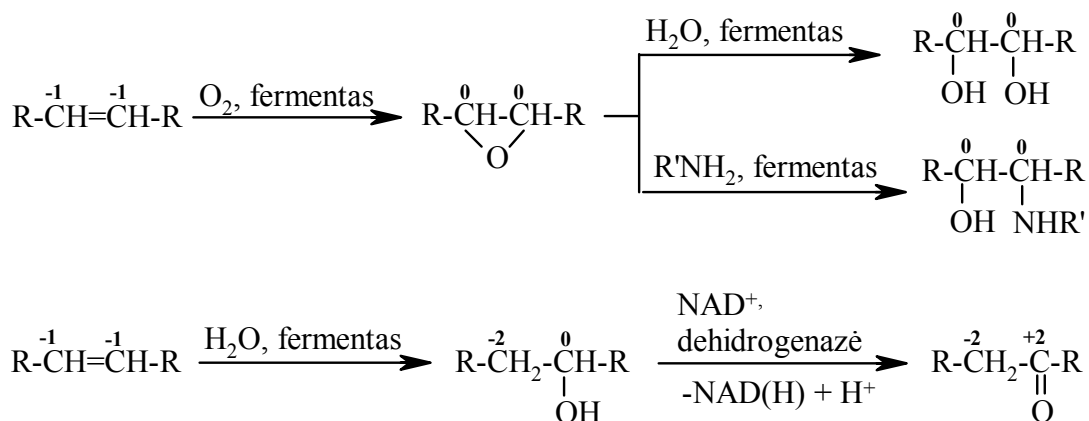
Alkenų polimerizacija gali vykti pagal joninį (elektrofilinį-nukleofilinį) bei laisvaradikalinį mechanizmą.

- Alkenų oksidavimas deguoniniais oksidatoriais

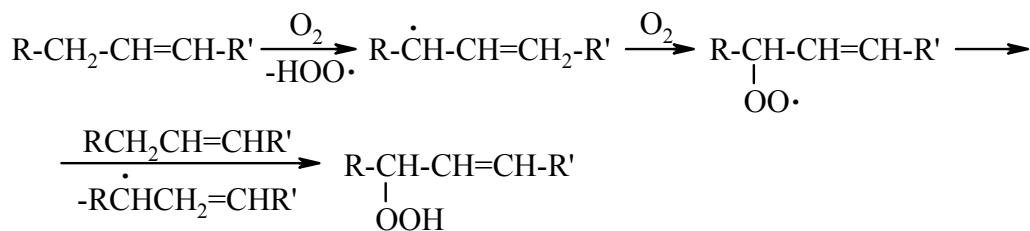


- Biologinis oksidavimas

- Fermentinis oksidavimas



- *Laisvaradikalinis oksidavimas*

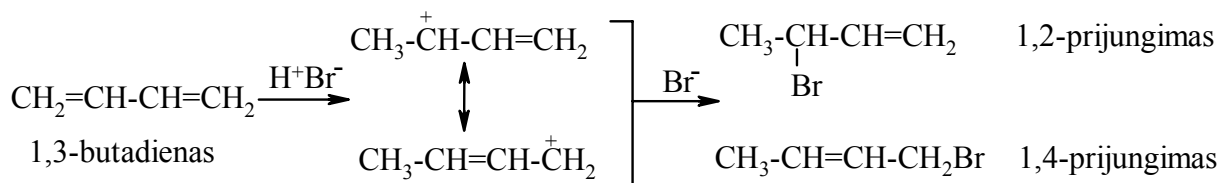


Jei oksiduojama atmosferos oro deguonimi – autooksidacija. Dėl autooksidacijos genda maisto produktai, o taip pat ore džiūsta aliejiniai dažai.

2.4. Konjuguotų dienų struktūra ir savybės

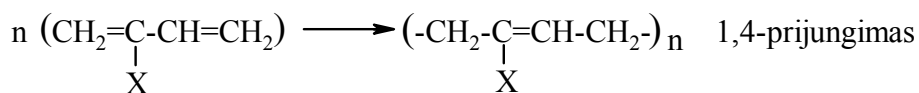
- *Jungimosi reakcijos*

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



- *Polimerizacija*

Polimerizacija gali vykti pagal joninį arba laisvaradikalinį mechanizmą.

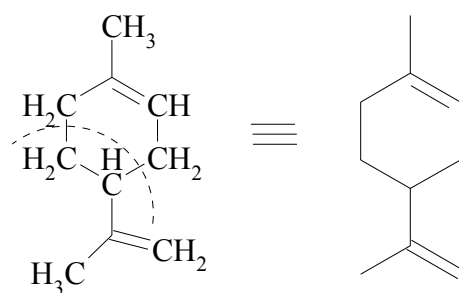
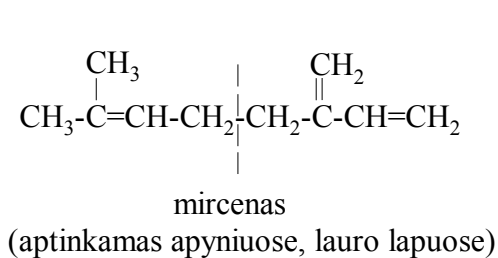


Kaučiukai: X = H - butadieno (divinilo)
 X = CH₃ - izopreninis
 X = Cl - chlorpreninis

- *Terpenai*

(C₅H₈)_{2n} – terpenai, izopreno (C₅H₈) di-, tetra- arba heksamerizacijos produktai.

Terpenai būna neciklinės ir ciklinės (di-, tri- ir policiklinės) struktūros.



limonenas
(aptinkamas citrusiniuose augaluose, mētoje)

Terpenai aptinkami augaluose, spygliuočių dervoje, kaučiukinių augalų sultyse.

Terpentinas – terpenų mišinys.

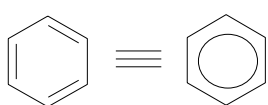
Terpenoidai – terpenų dariniai, turintys –OH, –CHO, =C=O funkcinės grupės.

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

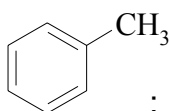
2.5. Aromatiniai angliavandeniliai (arenai)

Turtingi anglimi cikliniai angliavandeniliai su būdinga jiems cikloheksatrieno ryšių sistema ir pasižymintys ypatingomis fizikinėmis bei cheminėmis savybėmis vadinami arenais (aromatiniais angliavandeniliais).

Arenai:

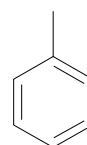


benzenas

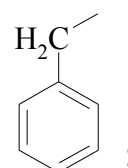


toluenas

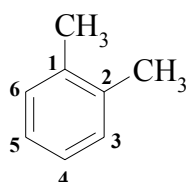
Radikalai:



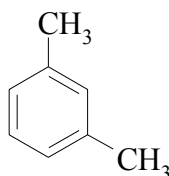
fenilas



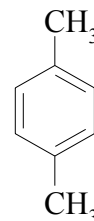
benzilas



1,2-dimetilbenzenas
(o-ksilenas)



1,3-dimetilbenzenas
(m-ksilenas)



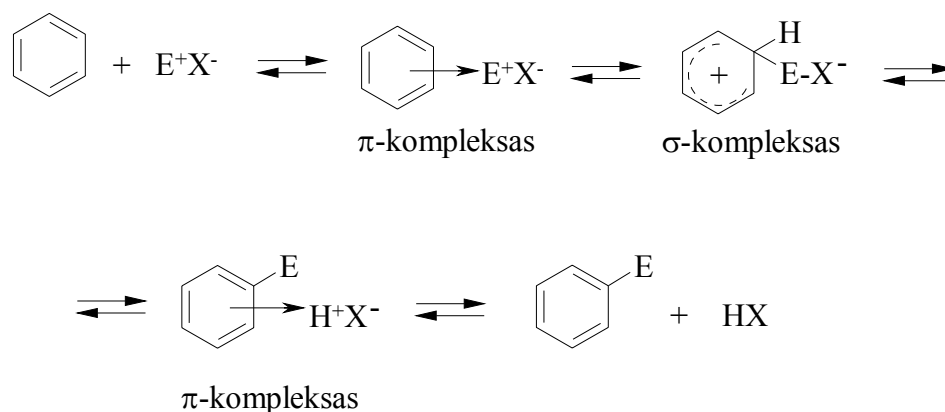
1,4-dimetilbenzenas
(p-ksilenas)

Benzono žiedas - π elektronų donoras, todėl reaguoja su elektrofilais. Benzeno π elektronų sistema sunkiai poliarizuojasi bei blogai poliarizuoja reagentą, todėl aktyvinti reagentą dažnai naudojami katalizatoriai.

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

- *Elektrofilinės pakeitimo reakcijos (S_E)*

Bendrasis mechanizmas:



- *Pakaitų įtaka*

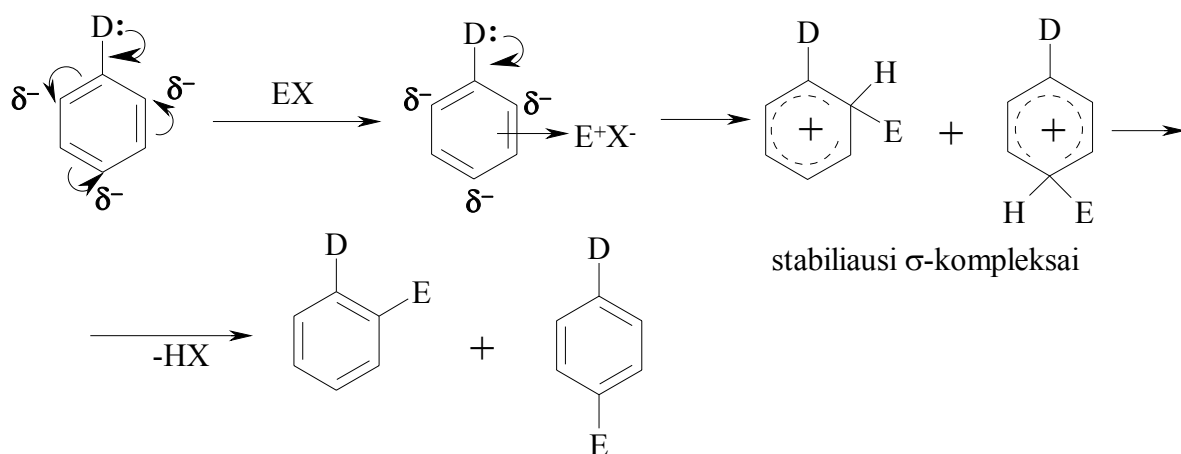
Pakaitų elektroniniai efektai veikia elektronų tankio pasiskirstymą nereaguojančioje substrato molekulėje (statinis faktorius), taip pat elektronų tankio pasiskirstymą junginyje reakcijos metu, t.y. susidarančių tarpinių kompleksų stabilumą (dinaminis faktorius). Reakcijai daug didesnę reikšmę turi dinaminis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

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

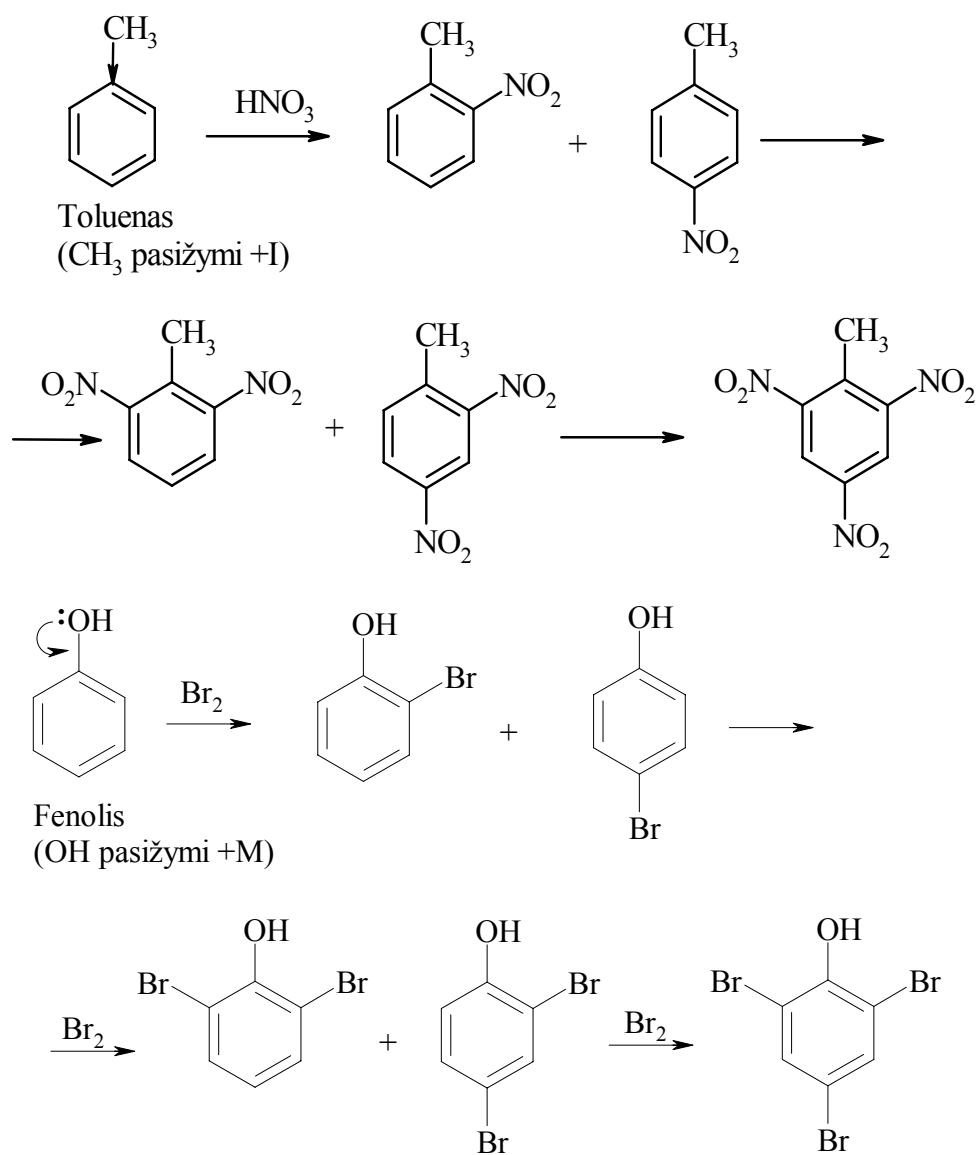
Benzono žiede elektronų donoriniai pakaitai nukreipia naują pakaitą į orto- ir parapadėtis (pirmos eilės pakaitai), o elektronų akceptoriniai – į metapadėtį (antros eilės pakaitai).

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

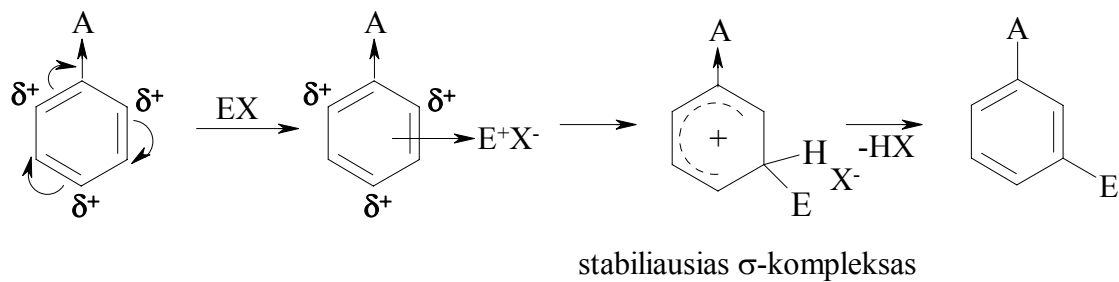
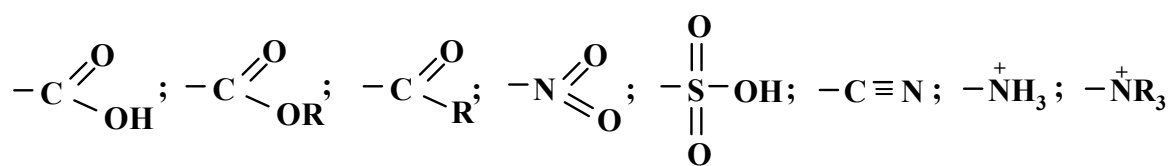
$-\text{CH}_3$; $-\text{CH}_2\text{R}$; $-\text{CH}=\text{CH}_2$; $-\text{C}_6\text{H}_5$; $-\text{OH}$; $-\text{OR}$; $-\text{NH}_2$; NHR ; NR_2 ; $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$



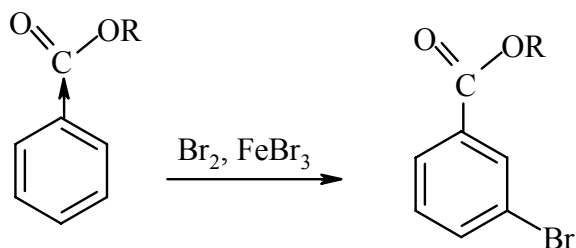
Pavyzdžiai:



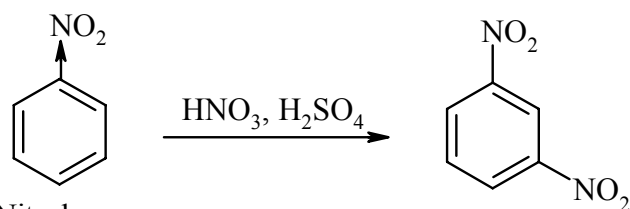
Antros eilės pakaitai (elektronų akceptoriai, m-orientantai):



Pavyzdžiai:

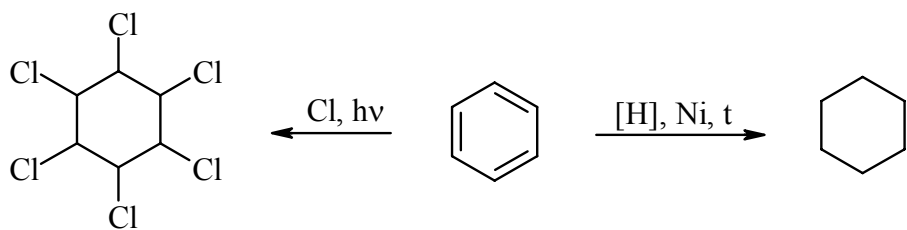


Alkilbenzenkarboksilatas
(COOR pasižymi -I, -M)



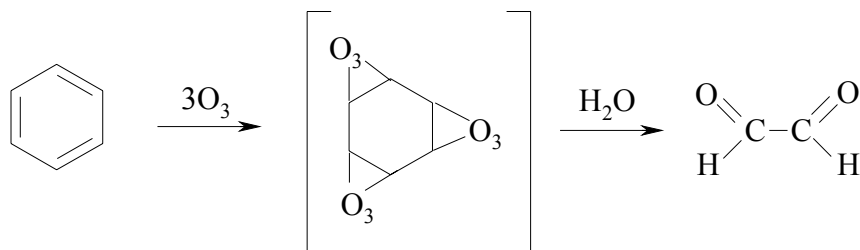
Nitrobenzenas
(NO₂ pasižymi -I, -M)

- *Radikalinės jungimosi reakcijos (A_R)*

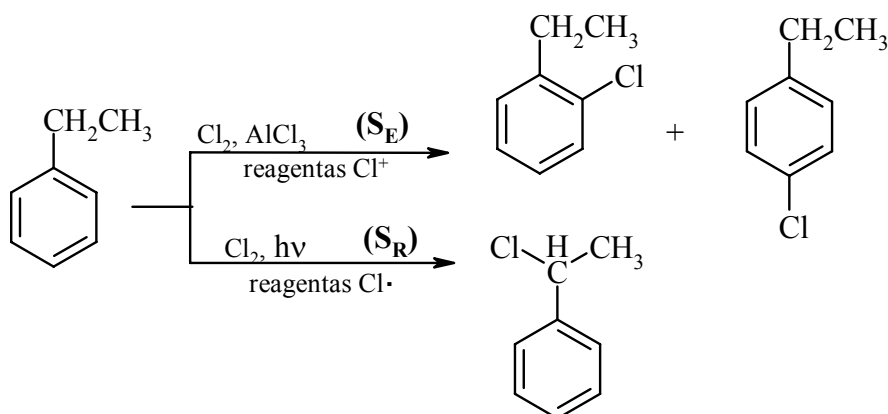


heksachlorcikloheksanas

cikloheksanas



Benzeno homologams būdingos S_E ir S_R reakcijos.

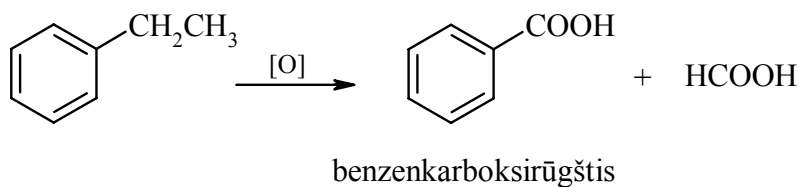


Organizme biocheminių reakcijų mechanizmas gali kisti dėl UV spinduliavimo, radiacijos arba perteklinio laisvaradikalinio oksidavimo.

- *Oksidavimas deguonimi, biologinis oksidavimas*

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

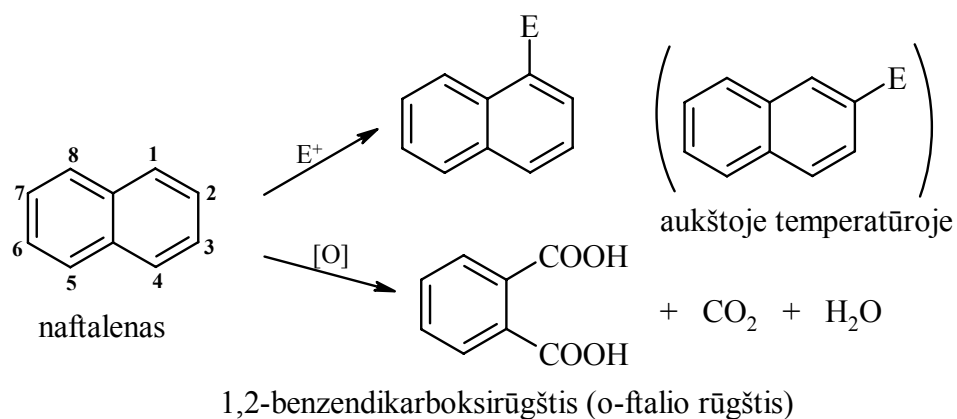
Cheminio ir biologinio oksidavimo reakcijose dalyvauja su benzeno žiedu susijungę anglies atomai.



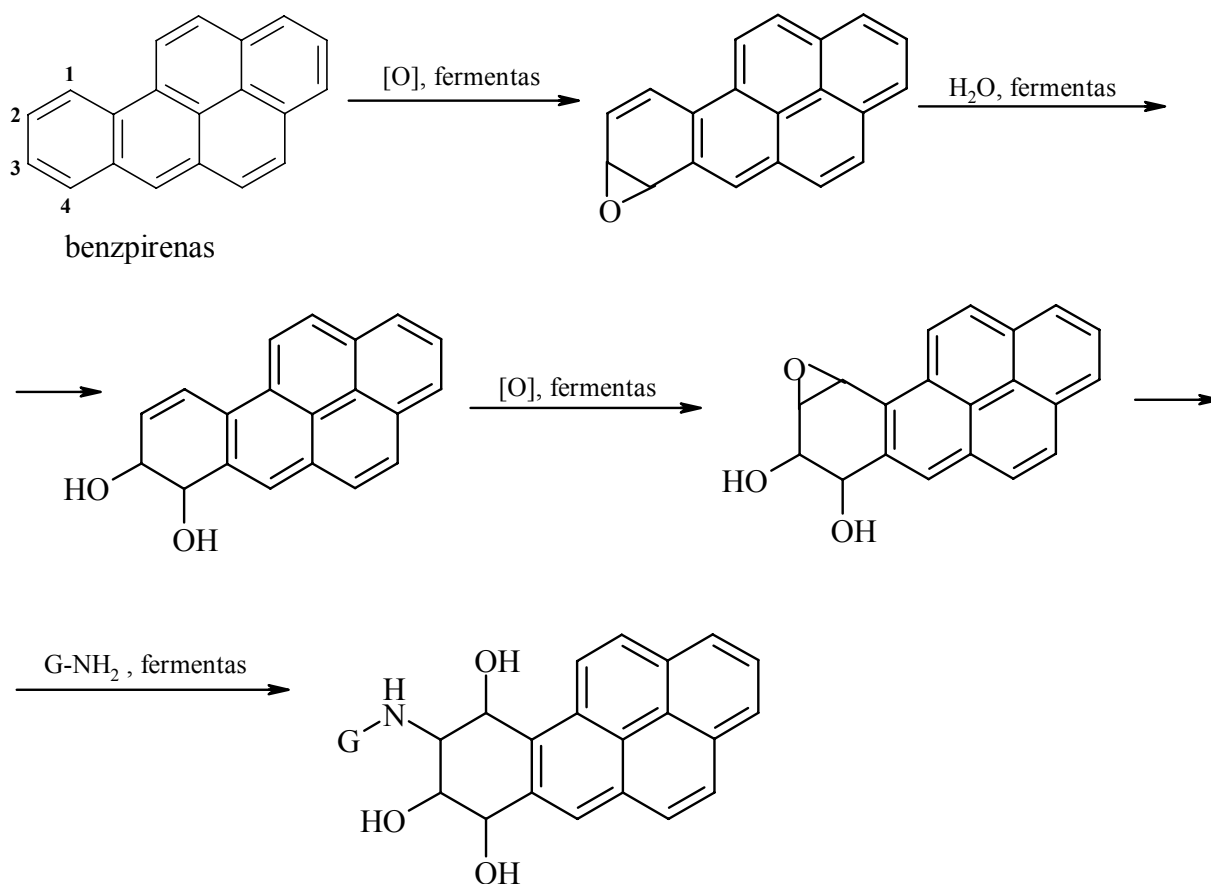
$[O] = O_2, KMnO_4, K_2Cr_2O_7$, biologiniai oksidatoriai.

Ši benzeno homologų savybė apsprendžia mažą jų toksiškumą.

- Kondensuotų arenų (naftaleno, benzpireno) cheminių savybių ypatumai







Gebėjimu lengvai oksiduotis aiškinamas benzpireno kancerogeniškumas.



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

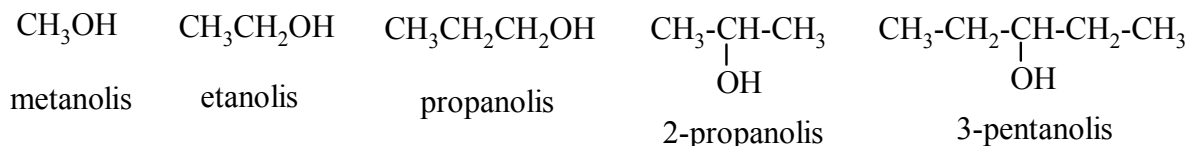
Išmokę šį skyrių turite žinoti:

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

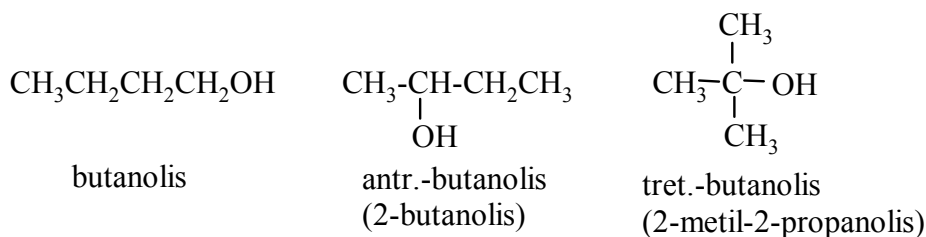
3. ALKOHOLIAI, FENOLIAI, ETERIAI, TIOLIAI IR SULFIDAI

3.1. Alkolių ir fenolių klasifikavimas, nomenklatūra, izomerija

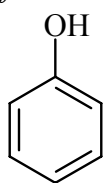
Junginiai, turintys vieną ar kelias hidroksigrupes, prijungtas prie sp^3 hibridizuotų anglies atomų, vadinami alkoholiais.



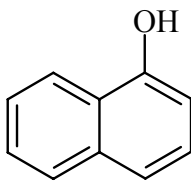
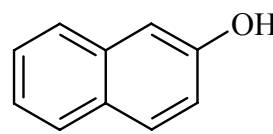
Alkoholiai skirstomi į pirminius, antrinius ir tretinius pagal tai, prie kokio anglies atomo (pirminio, antrinio ar tretinio) prijungta hidroksigrupė.



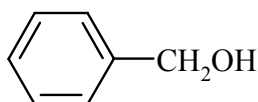
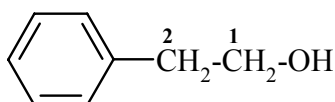
Arenų dariniai, kuriuose hidroksigrupės yra prijungtos prie aromatinio žiedo anglies atomų, vadinami *fenoliais*.



fenolis

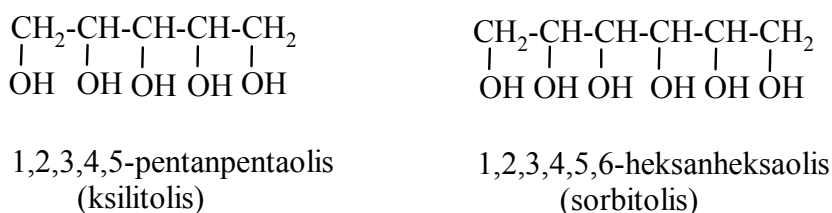
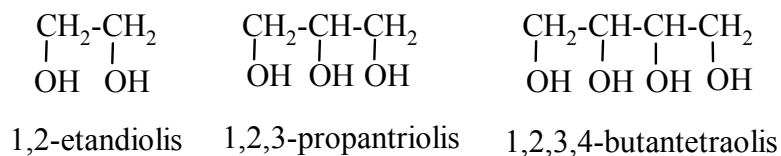
1-naftolis
(α -naftolis)2-naftolis
(β -naftolis)

Aromatiniai alkoholiai (hidroksigrupė yra aromatinio žiedo šoninėje grandinėje):

fenilmetanolis
(benzilo alkoholis)2-feniletanolis
(pagrindinė rožių aliejaus sudedamoji dalis)

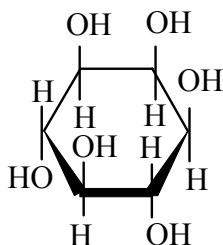
Pagal hidroksigrupių skaičių alkoholiai ir fenoliai skirstomi į mono-, di-, tri- ir polihidroksilinius.

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

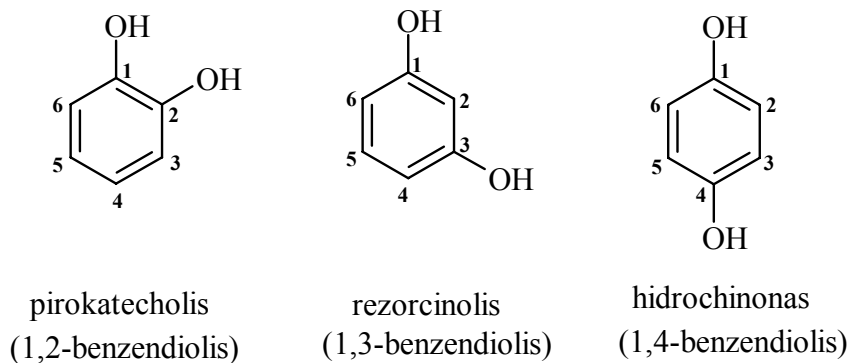


Diabetikai vartoja ksilitolį ir sorbitolį vietoje cukraus (didėjantis hidroksigrupės skaičius – saldaus skonio priežastis).

Ciklinės struktūros šešiahidroksiliai alkoholiai $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_6$ vadinami *inozitoliais* (8 erdviniai izomerai). Reikšmingiausias iš jų yra mezoinozitolis (vitaminas B₈), įeinantis į kai kurių fosfolipidų sudėtį:



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

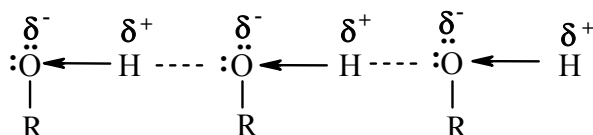


3.2. Alkoholių ir fenolių fizikinės savybės

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



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



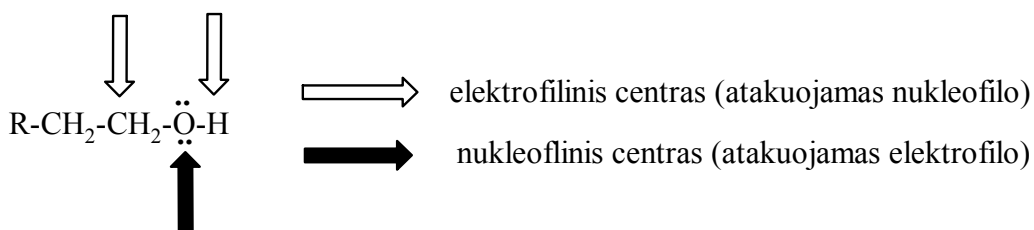
Dėl tarpmolekulių vandenilinių ryšių alkoholiai ir fenoliai pasižymi palyginti aukštomis virimo temperatūromis.

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

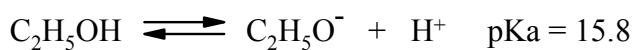
Dėl gebėjimo sudaryti vandenilinius ryšius alkoholiai ir fenoliai pasižymi antiseptinėmis savybėmis (taikomi biologijoje, medicinoje ir veterinarijoje). Jie suardo baltymų hidratinį sluoksnį. Dėl to įvyksta baltymų denatūravimas – natūralios erdvinės struktūros pakitimas ir biologinių funkcijų išnykimas. Praskiesti alkoholiai iššaukia grįžtamąjį baltymų denatūravimą, o fenoliai – negrįžtamąjį.

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

3.3. Alkoholių cheminės savybės



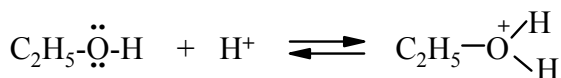
- *Rūgštinės-bazinės savybės*



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

	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$
pKa	19.2	15.8	15.1	14.0	11.4

$\xrightarrow{\hspace{10em}}$
 rūgštinės savybės didėja



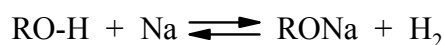
etiloksonio katijonas

[c (H₂SO₄) > 25%] - rūgšties koncentracija, kurioje susidaro oksonio katijonas.

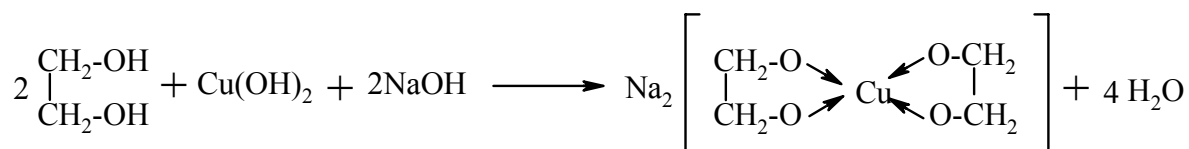
- *Ryšio O-H reakcijos*

- *Rūgštinės savybės*

Alkoholiai reaguoja su šarminiais metalais.



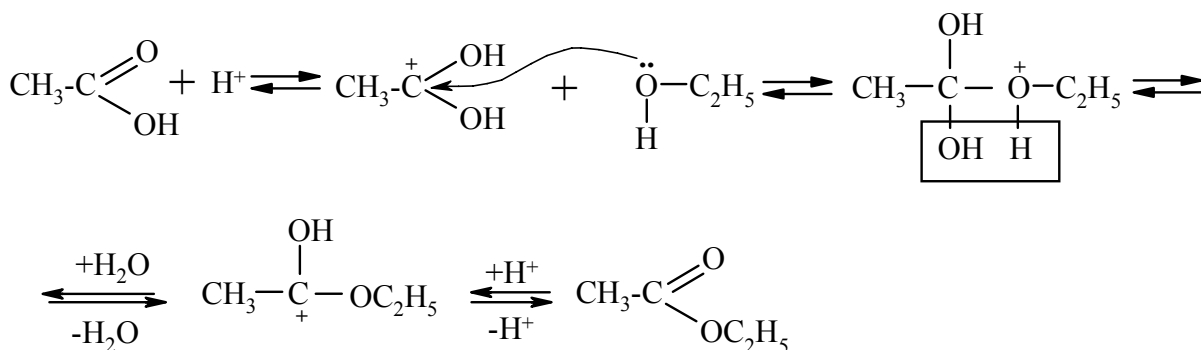
Dioliai yra stipresnės rūgštys, todėl šarminėje terpėje reaguoja su d-metalais, sudarydami patvarius ciklinius kompleksinius junginius – chelatus:



Reakcija taikoma polihidroksiliniams alkoholiams atpažinti.

- *Esterinimo reakcijos*

- *Alkoholių sąveika su organinėmis rūgštimis*



Esterinimo reakcija yra grįžtama. Grįžtama reakcija vadinama esterių hidrolize (H⁺ katalizė) arba muilinimu (HO⁻ katalizė).

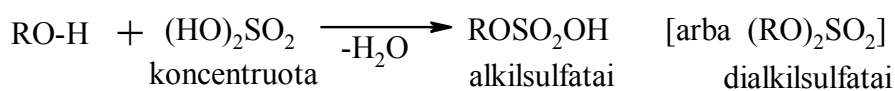
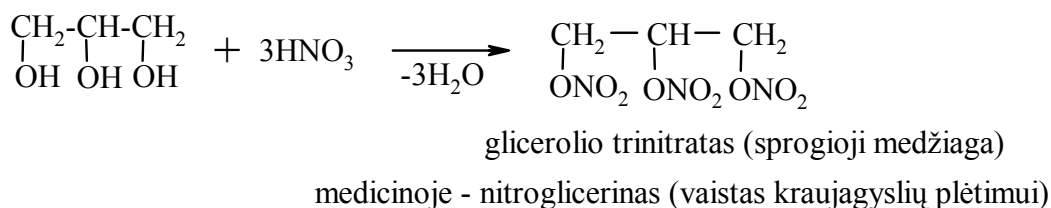
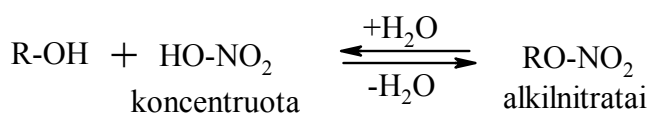
Organizme (vandens kiekis viršija 50%) esterinio reakcija vyksta substrato-fermento komplekse. Dėka fermento baltymo konformacijų reakcijos centras apsupamas nepolinių fragmentų ir dėl hidrofobinės sąveikos iš reakcijos vietos šalinamas H_2O . Tokiu būdu susidaro palankios sąlygos esterinimui.

Acilininimas - vandenilis keičiamas acilgrupe ($R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow \end{smallmatrix}$).

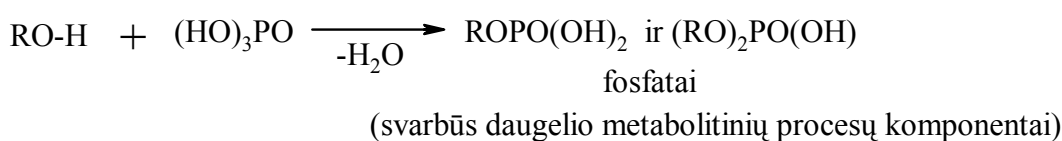
Acetilininimas - vandenilis keičiamas acetilgrupe ($CH_3-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow \end{smallmatrix}$).

Šie terminai paplitę aprašant biocheminius procesus.

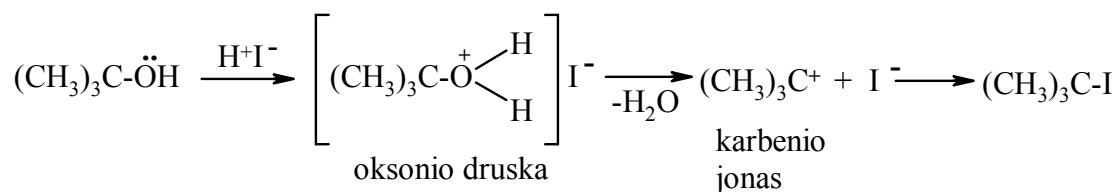
- *Alkoolių sąveika su neorganinėmis rūgštimis*



$ROSO_2ONa$ - sintetiniai plovikliai ($R = C_{10} - C_{18}$)

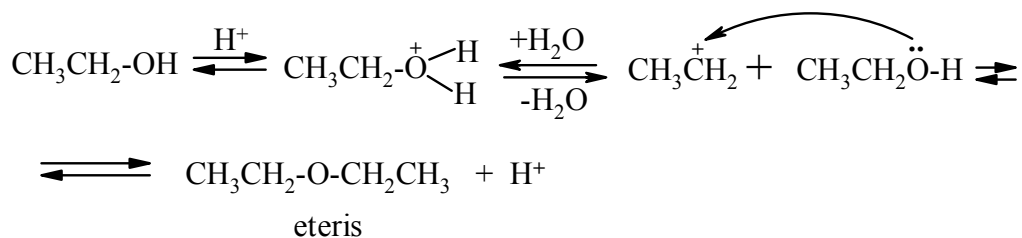


- *Ryšio C-OH reakcijos*
 - *Hidroksigrupės nukleofilinis pakeitimas*



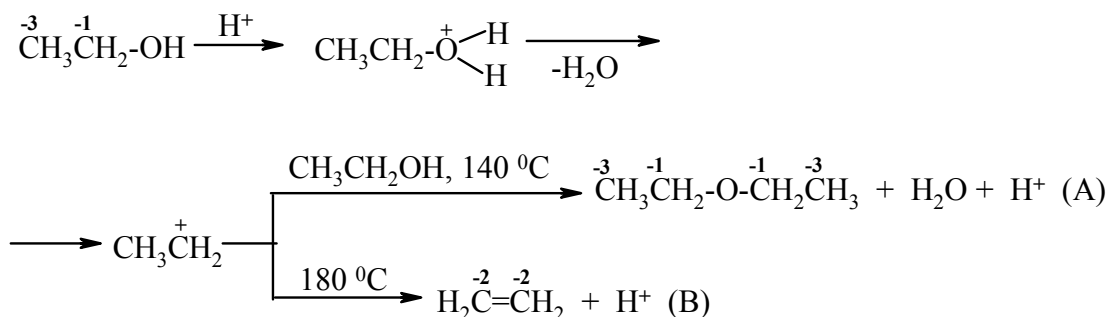
Lengviausiai reaguoja tretiniai alkoholiai, kadangi jie pasižymi didžiausiu bazingumu ir iš jų susidaro stabiliausi karbenio jonai.

- *Pirminių alkoholių tarpmolekulinis dehidratavimas* ($T < 140^\circ$)



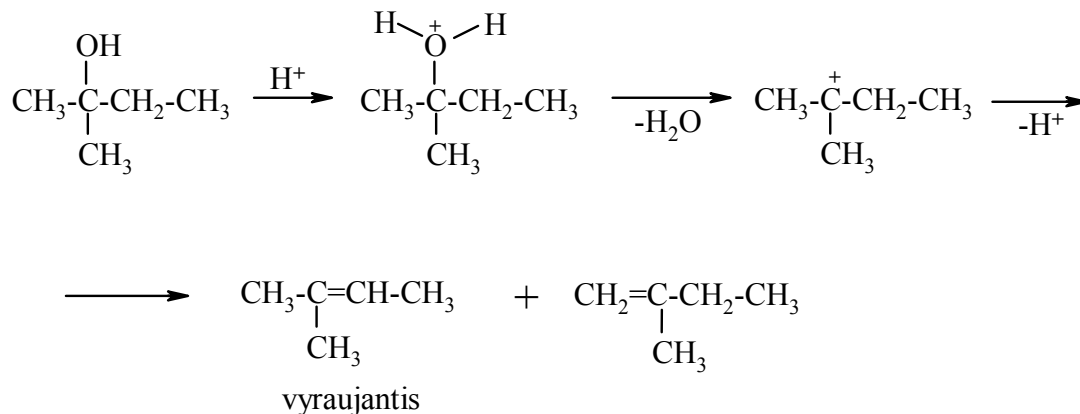
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ - amfolitas (molekulėje pasireiškia bazinės ir rūgštinės savybės).

- *Oksidacijos-redukcijos reakcijos*
- *Vidinis molekulinis dehidratavimas* (B)



A – tarpmolekulinis dehidratavimas.

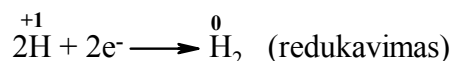
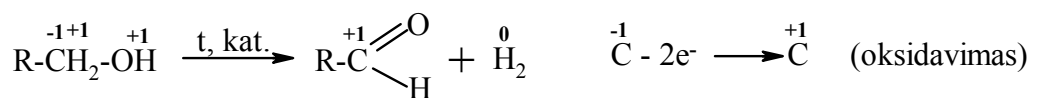
Lengviausiai dehidratuojasi tretiniai alkoholiai.



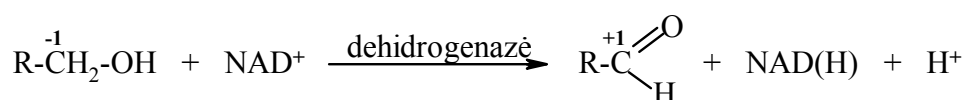
In vivo alkoholių dehidratavimas vyksta substrato-fermento komplekse, kuriame H_2O eliminavimą skatina fermento baltymo nepolinių fragmentų hidrofobinė sąveika reakcijos centro srityje. Vykstant hidratavimo reakcijai fermento baltymas keičia konformaciją taip, kad reakcijos centre padidėtų polinių fragmentų, gausinančių H_2O kiekį ir skatinančių hidratavimą.

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

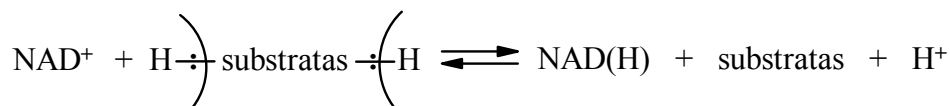
- *Dehidrinimas*



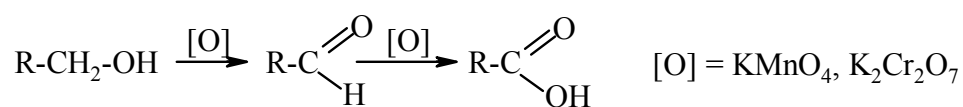
In vivo alkoholiai dehidrinami fermentų dehidrogenazių su atitinkamais kofermentais (čia laisvas H_2 neišsiskiria).



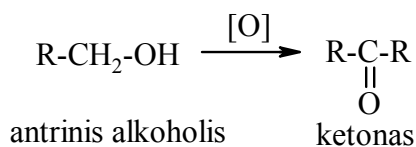
Įvairių biosubstratų dehidrinimo bendra schema:



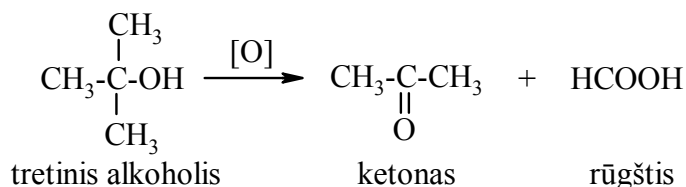
- *Oksidavimas*



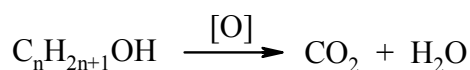
pirminis alkoholis aldehidas rūgštis



antrinis alkoholis ketonas



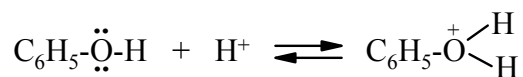
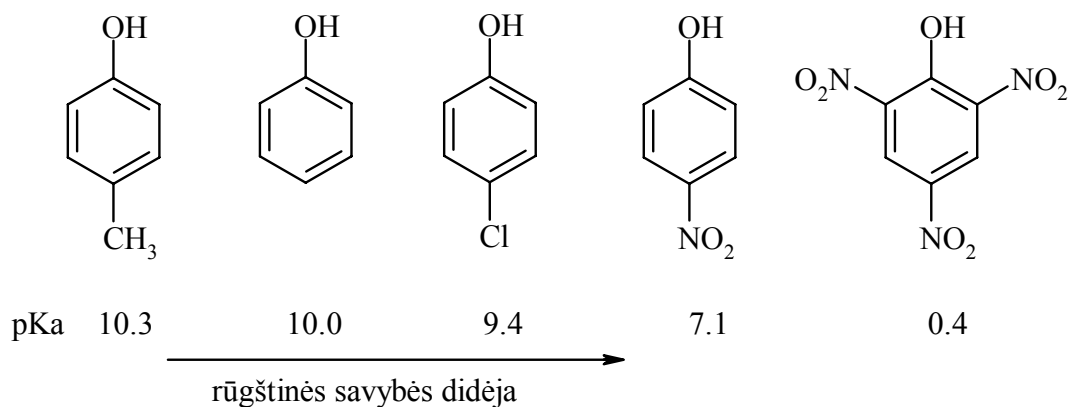
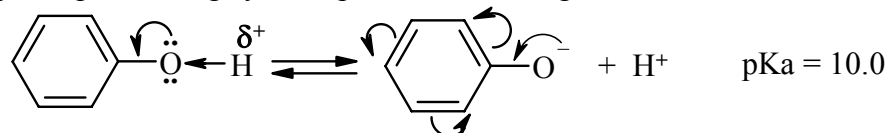
tretinis alkoholis ketonas rūgštis



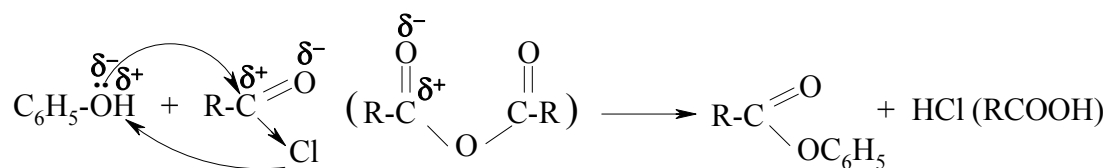
3.4. Fenolių cheminės savybės

- *Rūgštinės – bazinės savybės*

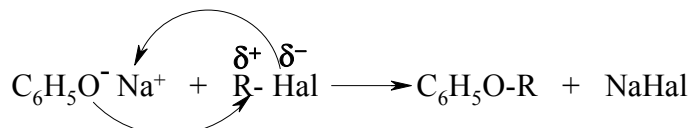
Fenoliai yra stipresnės rūgštys ir silpnesnės bazės negu alkoholiai.



- *O-Acilinimas*

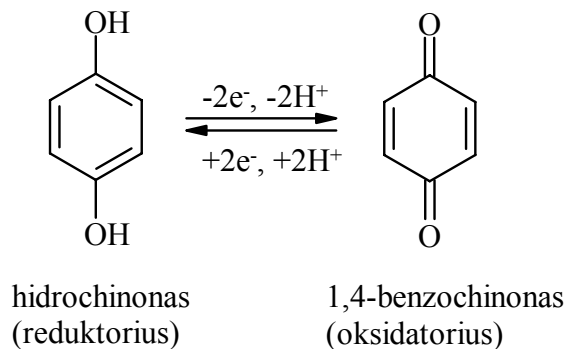


- *O-Alkilinimas*



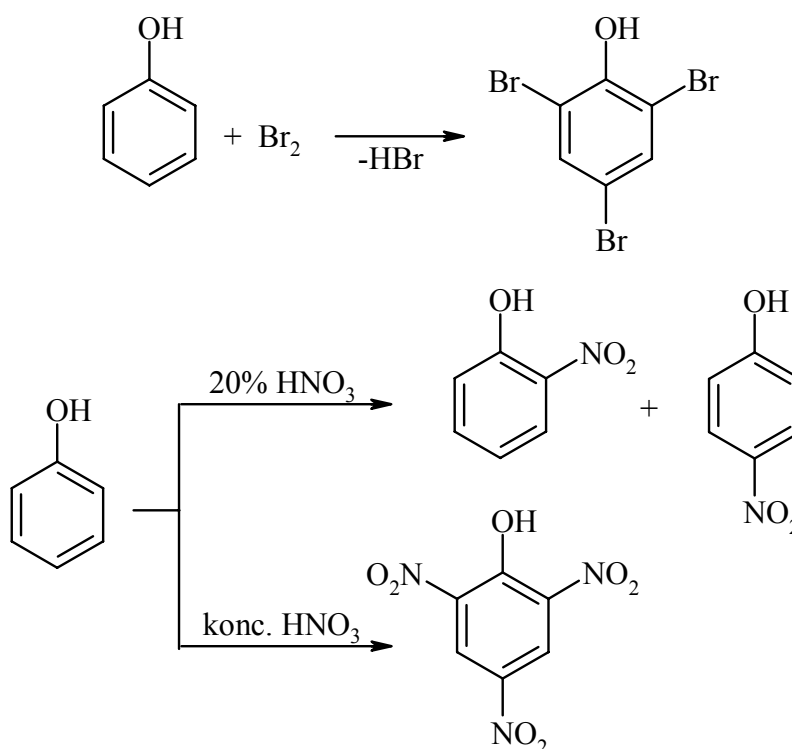
- *Oksidacijos-redukcijos reakcijos*

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



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

- *Elektrofilinės pakeitimo reakcijos (S_E)*

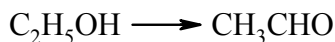


- *Vertingiausi alkoholiai*

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

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

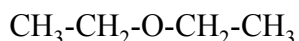
C_2H_5OH – nedideli kiekiai sužadina CNS, didesni slopina (silpnina smegenų ir raumenų sistemų funkcijas, mažina jautrumą ir reakciją). Ilgesnį laiką ir nesaikingai vartojant susergama alkoholizmu. Etanolis lengvai reaguoja su daugeliu svarbių metabolitų, keisdamas jų biologines funkcijas. Svarbi jo kitimo organizme stadija:



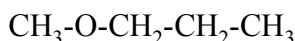
$HO-CH_2-CH_2-OH$ – antifrizas, nuodingas, kadangi virsta oksalo rūgštimi, o pastaroji – skruzdžių rūgštimi.

$HO-CH_2-CH(OH)-CH_2OH$ – netoksiškas, įeina į daugelio lipidų sudėtį. Iš jo sintetinamas glicerolio trinitratas, kosmetikos preparatai odai minkštinti.

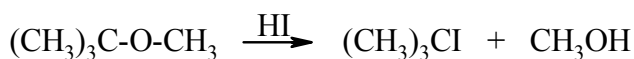
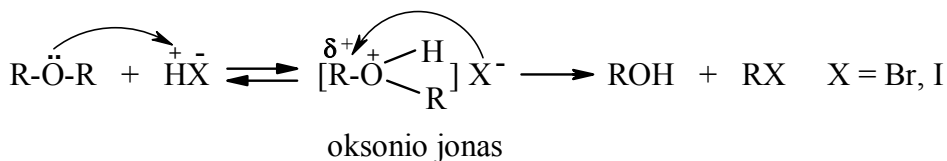
3.5. Eterių cheminės savybės



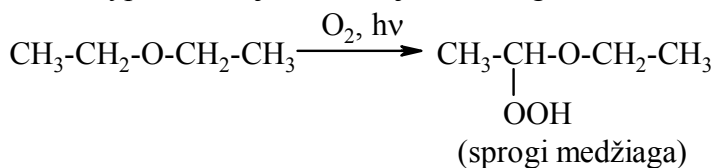
dietileteris
(etoksietanas)



metilpropileteris
(metoksipropanas)



Eteriai, ypač šviesoje, oksiduojasi oro deguonimi sudarydami hidroperoksirus:

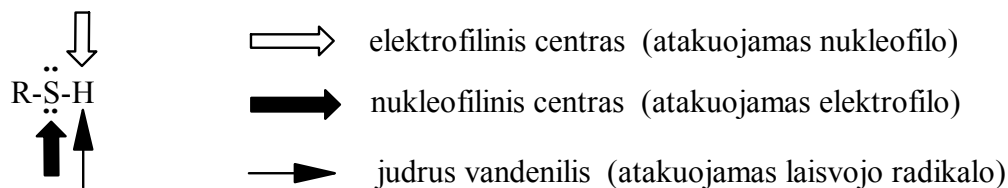


Dietileteris ir kiti eteriai – puikūs polinių ir nepolinių organinių junginių tirpikliai, taikomi jiems ekstrahuoti iš gamtinių objektų.

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

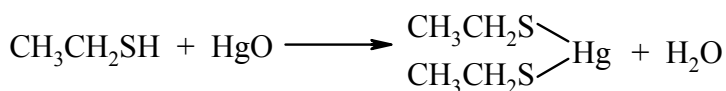
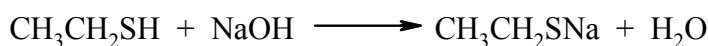
3.6. Tioliai ir sulfidai

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



- *Rūgštinės – bazinės savybės*

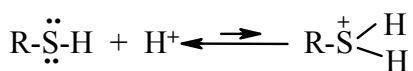
Tioliai 5-6 eilėmis rūgštingesni už atitinkamus alkoholius. Tai apsprendžia didesnio S atomo spindulys, didinantis S⁻ poliarizuojamumą bei stabilumą.



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

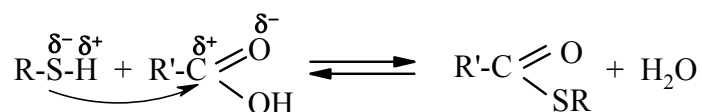
Jie yra labiau poliarizuojami už “gyvybės metalus”, todėl, patekę į organizmą, pastaruosius išstumia iš gamtinių metaloproteinų, sudarydami naujus, patvarius be reikiamų biologinių savybių junginius.

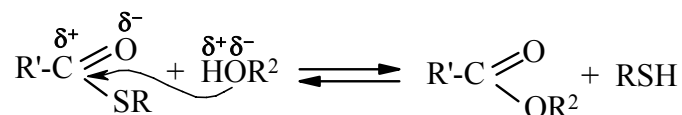
Tioliai yra silpnesnės bazės už alkoholius. Protonas prisijungia prie S tioliams sąveikaujant su konc. rūgštimis (pvz.: c (H₂SO₄) > 70%).



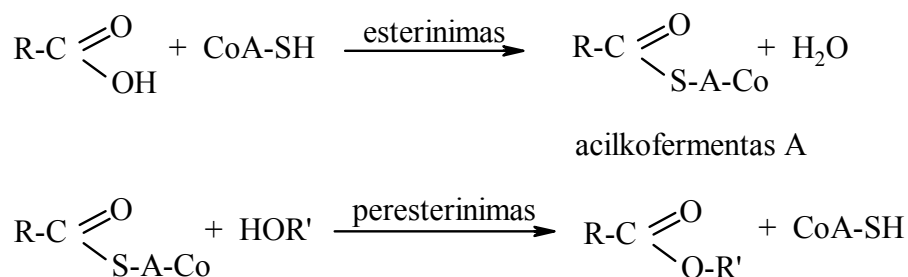
- *Nukleofilinės – elektrofilinės reakcijos*

- *Esterinimo ir peresterinimo reakcijos*



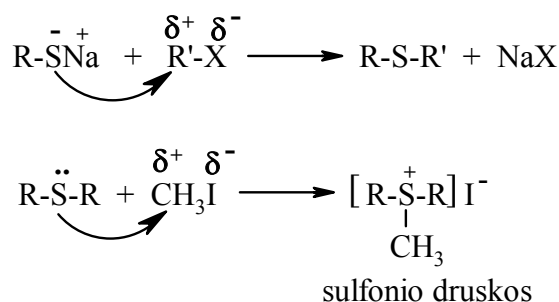


Tokiomis reakcijomis gyvame organizme pernešamos acilgrupės. Pernešėjas – SH grupę turintis kofermentas A (CoA-SH):

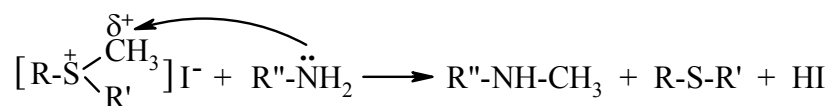


Gyvuose organizmuose dažniausiai $\text{R} = \text{CH}_3$.

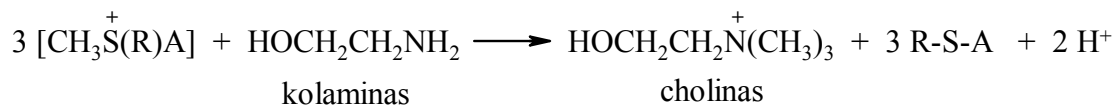
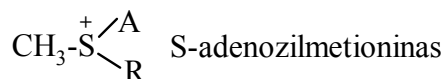
- *Alkilinimo reakcijos*



Sulfonio druskos lengvai alkilina nukleofilus.



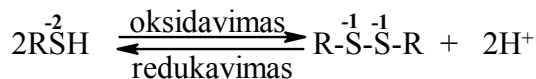
Organizme tokia reakcija vyksta dalyvaujant aminorūgščiai metioninui, turinčiai sulfidinę grupę $\text{CH}_3\text{-S-R}$, kuri sąveikauja su adenzinu (A) ir sudaro sulfonio druską S-adenozilmetioniną. Pastaroji organizme metilina gamtinius azoto nukleofilus: kolaminą, noradrenaliną, nikotinamidą.



- *Oksidacijos – redukcijos reakcijos*

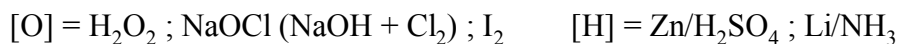
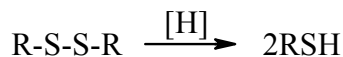
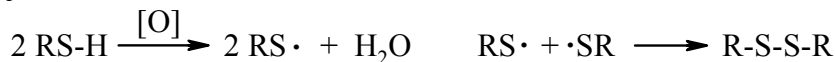
Tioliuose ir sulfiduose S turi mažiausią oksidacijos laipsnį (-2), todėl pasižymi stipriomis redukcinėmis savybėmis.

- *Tiol-disulfidinė pusiausvyra*

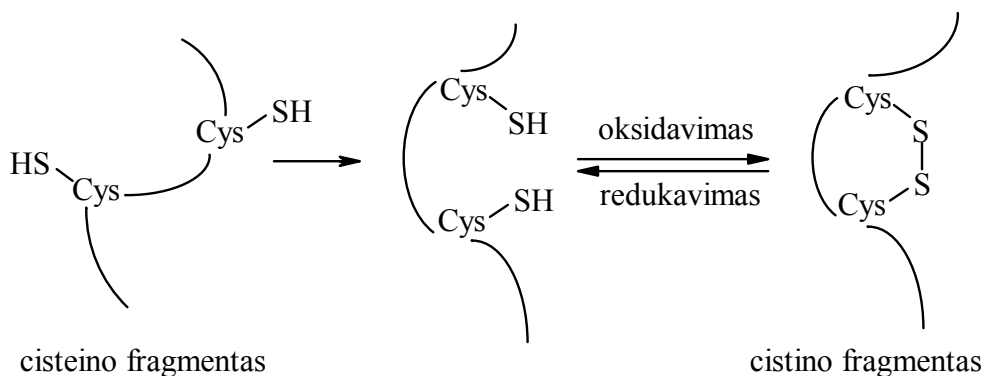


$$\varphi_0' = - (0.2 \div 0.3) \text{ V} \quad (\text{redukcinis potencialas})$$

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

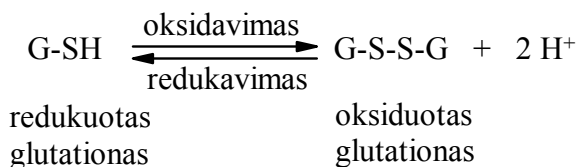


Susikaupus organizme oksidatorių pertekliui (pvz., laisvaradikalinės reakcijos metu), jie atakuoja baltymus, kurių sudėtyje yra aminorūgštis cisteinas (Cys-SH). Pastaroji oksiduojama į cistiną (Cys-S-S-Cys):

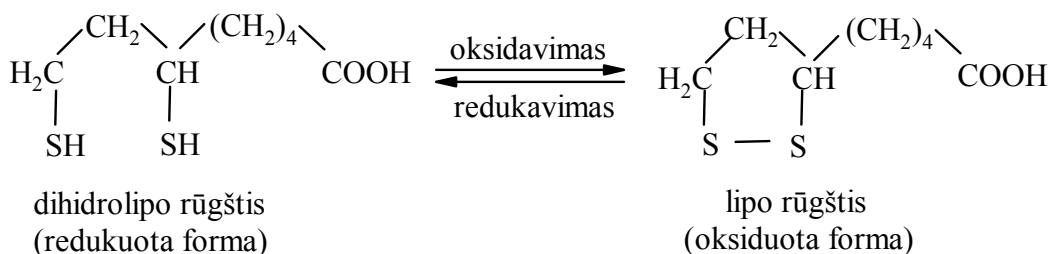


Disulfidiniai tilteliai fiksuoja naują baltymo konformaciją, todėl jis praranda biologinę funkciją.

Antioksidacinėje buferinėje sistemoje esantys tioliai gaudo oksidatorius ir apsaugo laisvasias baltymų SH grupes nuo oksidatorių. Organizme tokį darbą atlieka tiol-disulfidinės konjuguotos oksidacinės-redukcinės poros, sudarytos iš dipeptido glutationo (G-SH) ir dihidrolipo rūgšties:



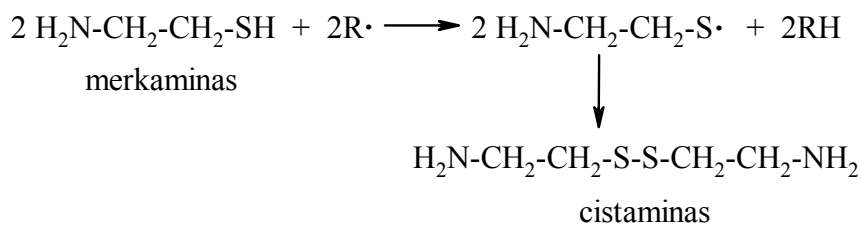
$$\varphi_o' = -0.23 \text{ V}$$



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

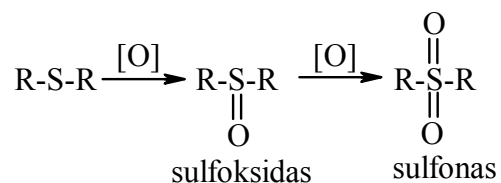
Antioksidacinės buferinės sistemos talpai didinti naudojami preparatai, turintys daugiau negu vieną SH grupę: ditioglicerolis $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{OH}$, unitiolis $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, sukimeras $[-\text{CH}(\text{SH})\text{COOH}]_2$. Šie preparatai yra taip pat priešnuodis toksinių d-metalų katijonams.

Radioaktyvus spinduliavimas labai padidina organizme aktyvaus deguonies “O” koncentraciją. Apsisaugoti nuo jo naudojami radioprotektoriai (švelninantys radioaktyvaus spinduliavimo pasekmes), pvz.:



Taigi, tiol-disulfidinė pusiausvyra organizme tarnauja apsaugoti nuo oksidatorių, reduktorių bei laisvųjų radikalų.

- *Oksidavimas stipriais oksidatoriais*



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

Išmokę šį skyrių turite žinoti:

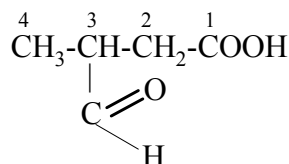
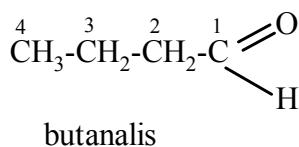
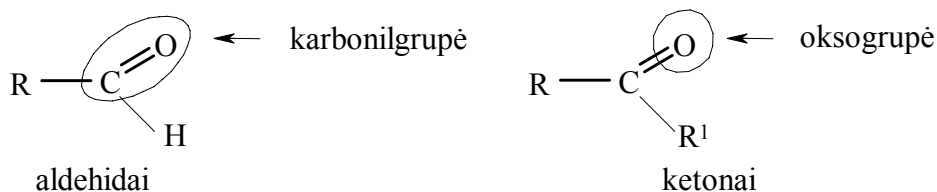
- ☞ alkoholių, fenolių, eterių, tiolių bei sulfidų struktūrą, klasifikavimą, izomeriją bei nomenklatūrą;
- ☞ alkoholių ir fenolių rūgštines-bazines, elektrofilines-nukleofilines bei oksidacines-redukcinės savybes; jų antiseptines savybes;
- ☞ tiolių ir sulfidų rūgštines-bazines, elektrofilines-nukleofilines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

4. ALDEHIDAI, KETONAI IR JŲ DARINIAI

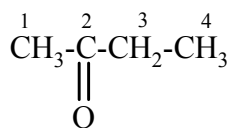
4.1. Aldehydų ir ketonų struktūra, nomenklatura ir fizikinės savybės

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

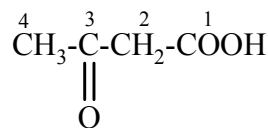
Bendrosios jų formulės:



3-formilbutano rūgštis

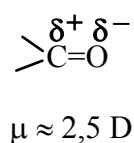


2-butanonas



3-oksobutano rūgštis (acetylacto rūgštis)

Karbonilgrupė yra polinė:



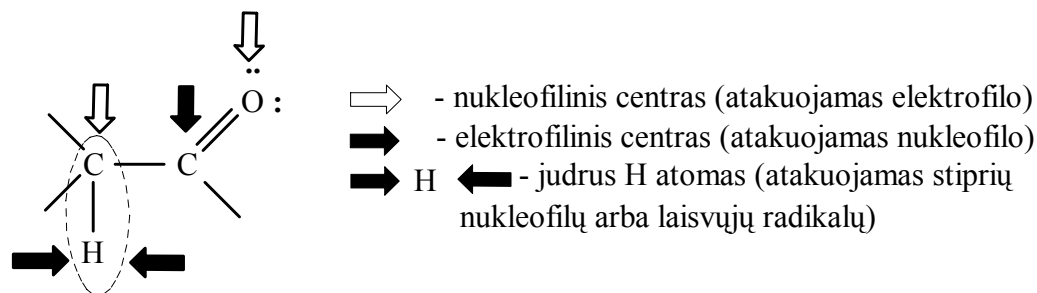
Aldehydai ir ketonai - poliniai junginiai. Tarp molekulių vyksta dipolių (orientacinė) sąveika.

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

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

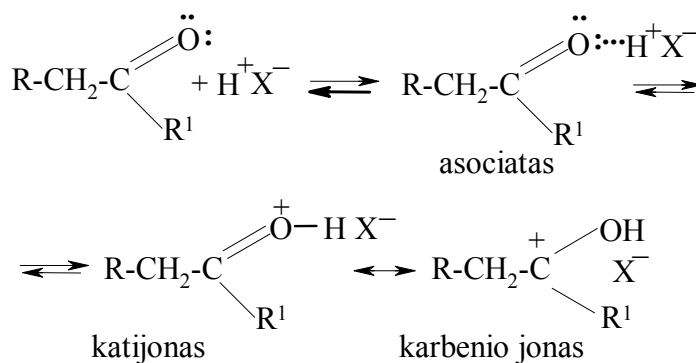
4.2. Aldehydų ir ketonų cheminės savybės

$\overset{\delta^+}{>C}=\overset{\delta^-}{O}$ - polinė ir lengvai poliarizuojama (išorinių faktorių poveikyje efektyvūs krūviai gali žymiai padidėti)



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

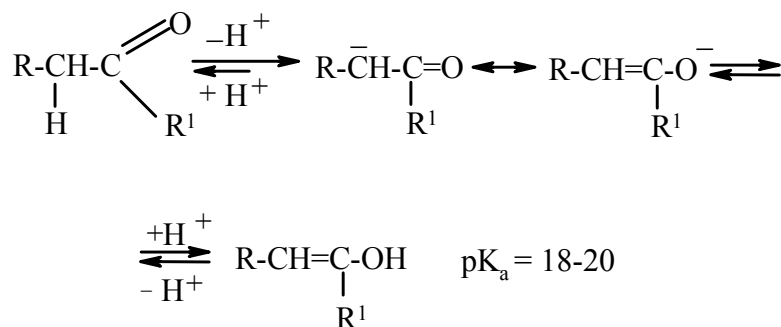
- *Bazinės savybės*



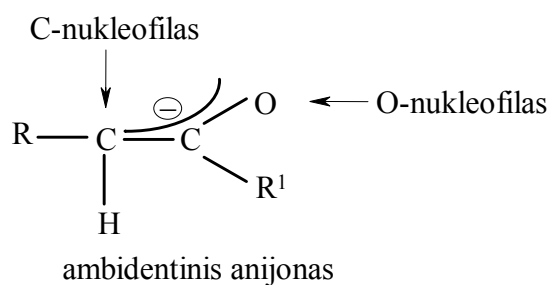
Kai $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 60\text{-}80\%$ protonizuoto aldehido arba ketono yra apie 1%.

- *Rūgštinės savybės*

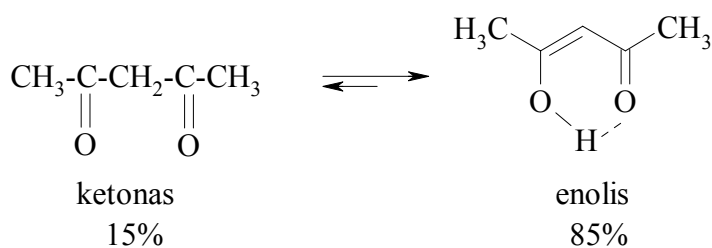
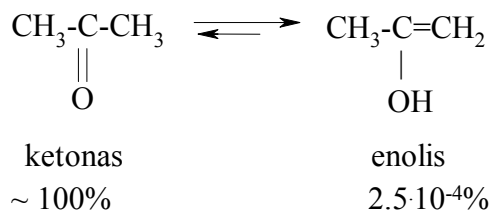
Aldehidai ir ketonai, turintys α -padėtyje C-H ryšį, pasižymi silpnu CH-rūgštingumu.



Jų vandeniniuose tirpaluose, kai pH = 12÷13, anijono tėra 10⁻²-10⁻⁵%.



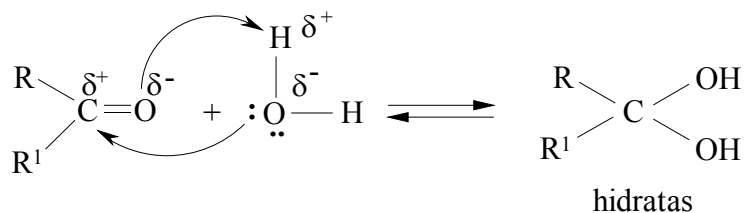
- *Ketoenolinė tautomerija*



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

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

- *Nukleofilinės jungimosi reakcijos (A_N)*
- *Hidratavimas*



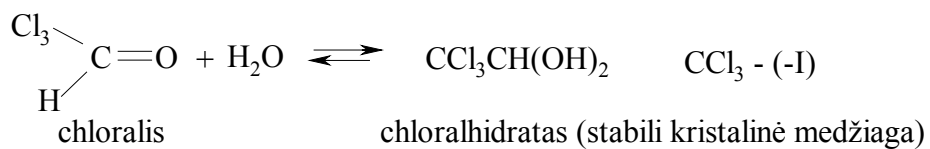
Hidratų stabilumo laipsnis priklauso nuo R ir R¹ struktūros.

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

R = CH₃ (+I), R¹ = H (I=0) - 58% hidrato

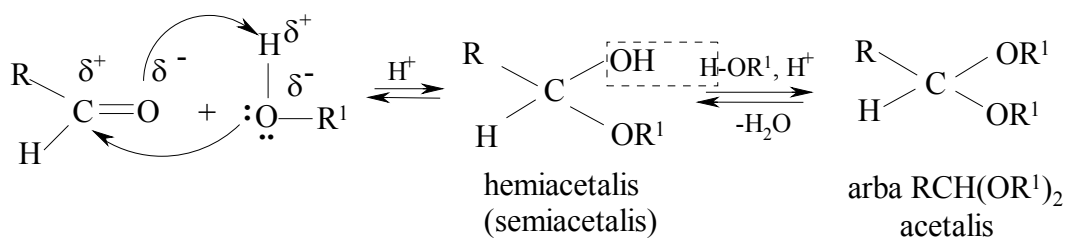
R = R¹ = H (I=0) - 100% hidrato

Elektronų donoriniai pakaitai destabilizuoja, o akceptoriniai - stabilizuoja hidratą:

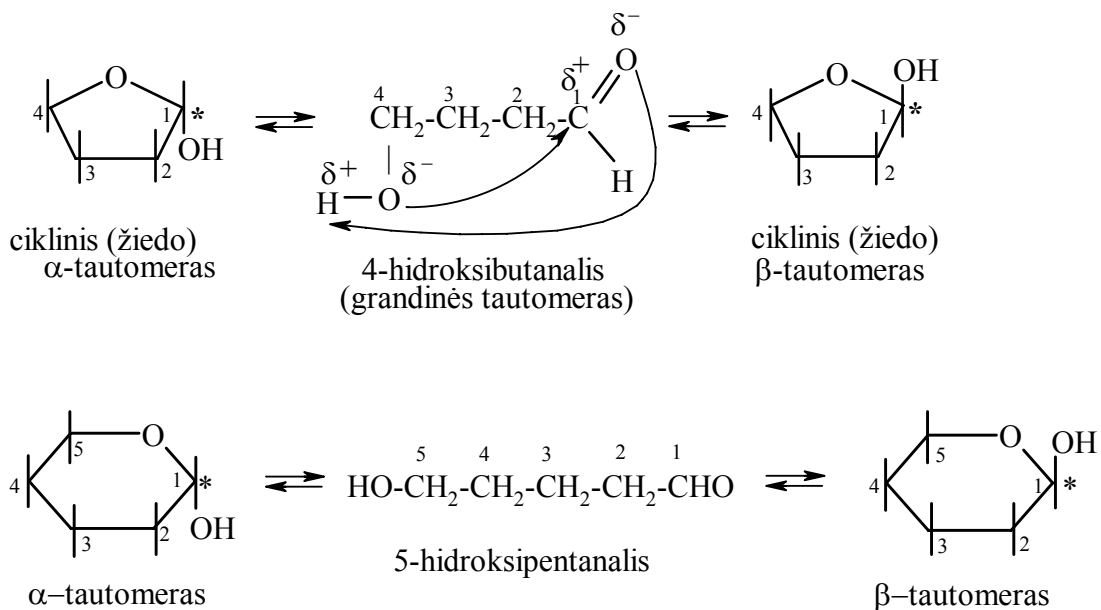


Dėl gebėjimo lengvai hidratuotis formaldehidas negrįžtamai denatūruoja baltymus suardydamas jų hidratinį sluoksnį (pasižymi antiseptinėmis bei dezinfekuojančiomis savybėmis).

- *Sąveika su alkoholiais. Žiedo grandinės izomerija*

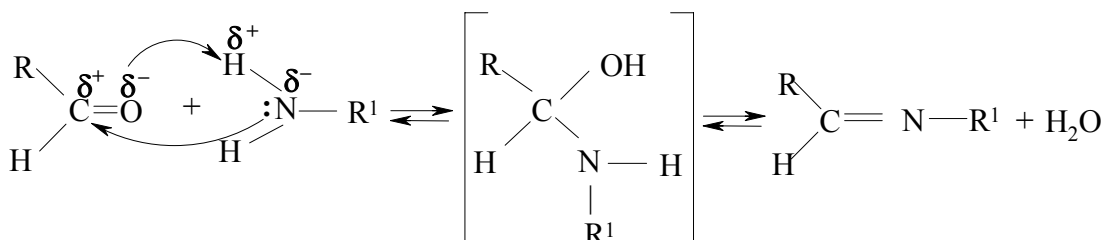


Hemiacetalai ir acetalai lengvai hidrolizuoja rūgštinėje terpėje, tačiau patvarūs šarminėje terpėje



Žiedo grandinės izomerija būdinga svarbiems metabolitams: angliavandeniams ir kai kuriems gamtiniams steroidiniams hormonams.

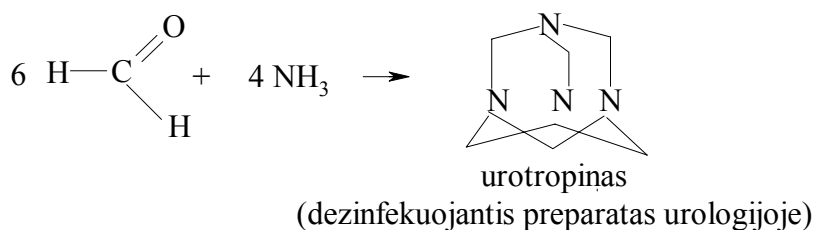
- *Reakcijos su N-nukleofilais*



R = H arba alkilas - iminai (Šifo bazės, azometinai)

R = OH - oksimai

R = NH₂ - hidrazonai

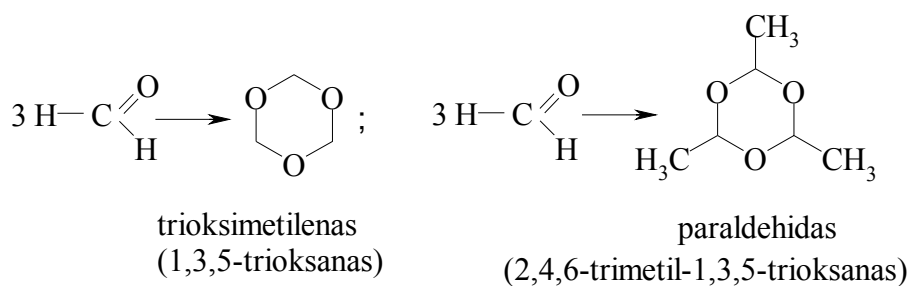


Formaldehidas negrįžtamai denatūruoja baltymus ne tik dėl gebėjimo hidratuotis, bet ir reaguoti su aminor junginiais.

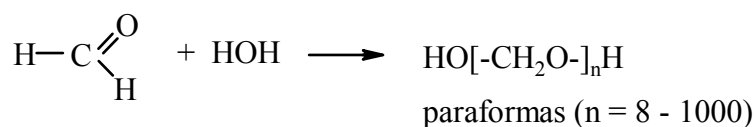
Formalinas (40% vandeninis formaldehido tirpalas) naudojamas anatominių preparatų laikymui.

- *Polimerizacija*

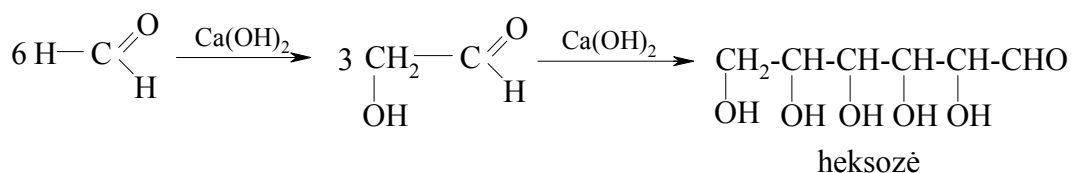
Formaldehidas ir acetaldehidas lengvai ciklotrimerizuoja:



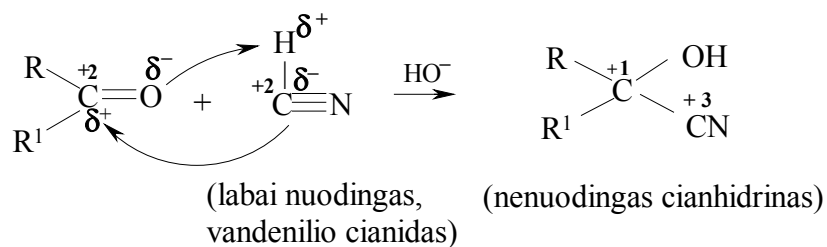
Formaldehidas vandeniniame tirpale (formalinas) palaipsniui virsta netirpiu linijiniu polimeru – paraformu (baltos nuosėdos):



Mineralinių katalizatorių poveikyje iš paprastų organinių medžiagų gali susidaryti sudėtingos organinės medžiagos – karbohidratai:

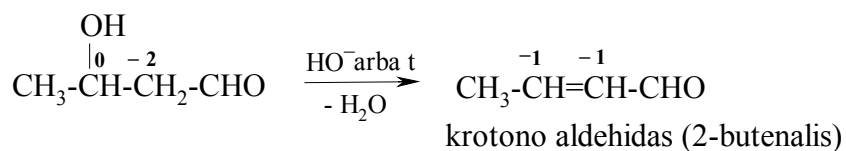
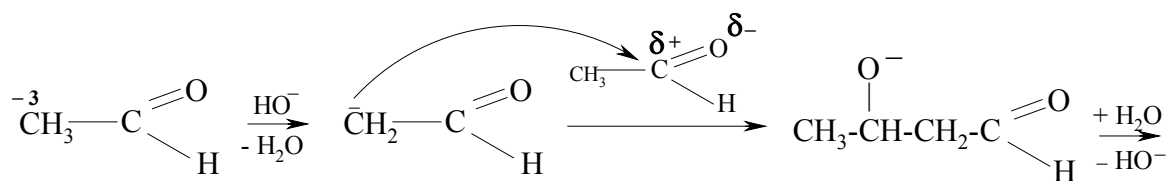


- Oksidacijos-redukcijos reakcijos
 - Cianidanių prijungimas

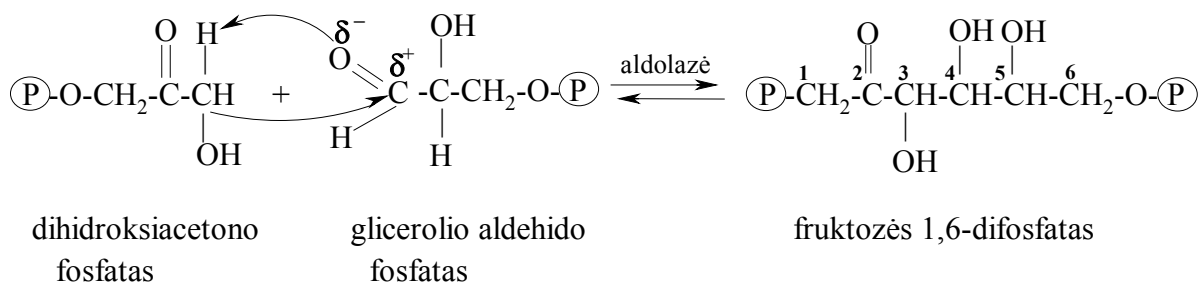


Apsinuodijus HCN priešnuodžiu naudojama gliukozė, o HCN garų degazacijai patalpose - formaldehidas.

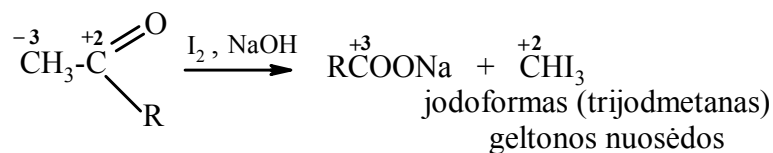
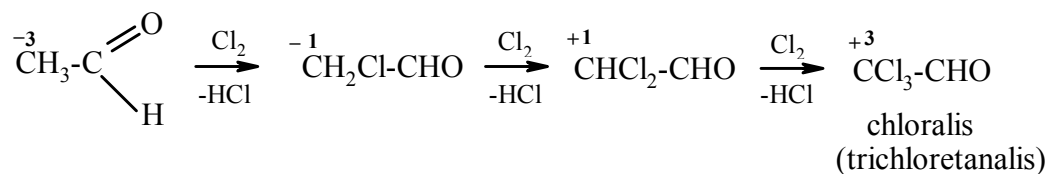
- Aldolinė-krotoninė kondensacija



Augalų ląstelėse aldolinė kondensacija vyksta fruktozės 1,6-difosfato biosintezė:

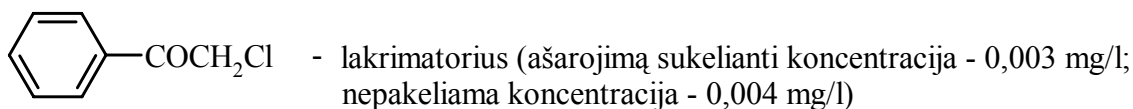


- α -C-atomo oksidavimas



Jodoforminė reakcija naudojama acetilgrupeį atpažinti.

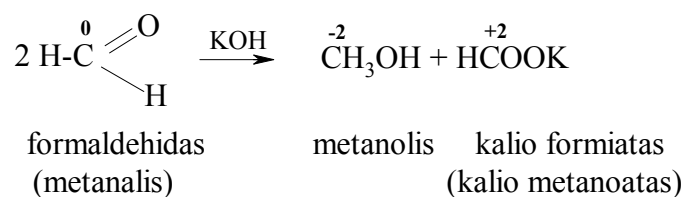
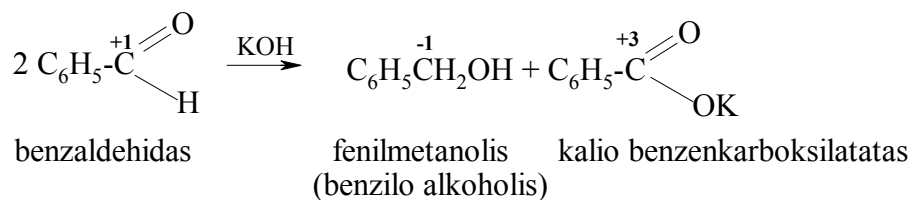
α -Halogenpakeisti aldehydai ir ketonai – stiprūs lakrimatoriai.



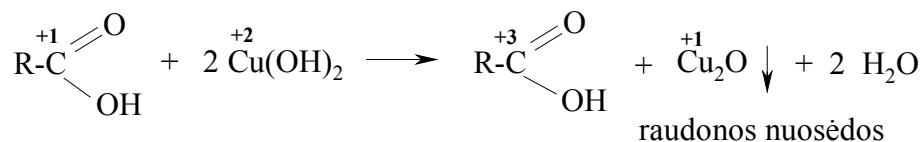
ω -chloracetofenonas

- Dismutacijos (disproporcionavimo) reakcija

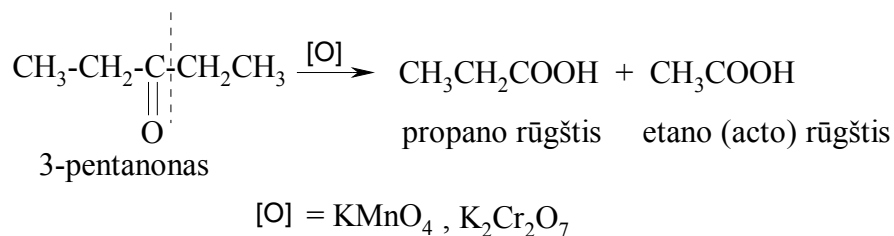
Disproporcionavimas - elemento oksidacijos laipsnio padidėjimas ir sumažėjimas vienodų molekulių reakcijos metu.



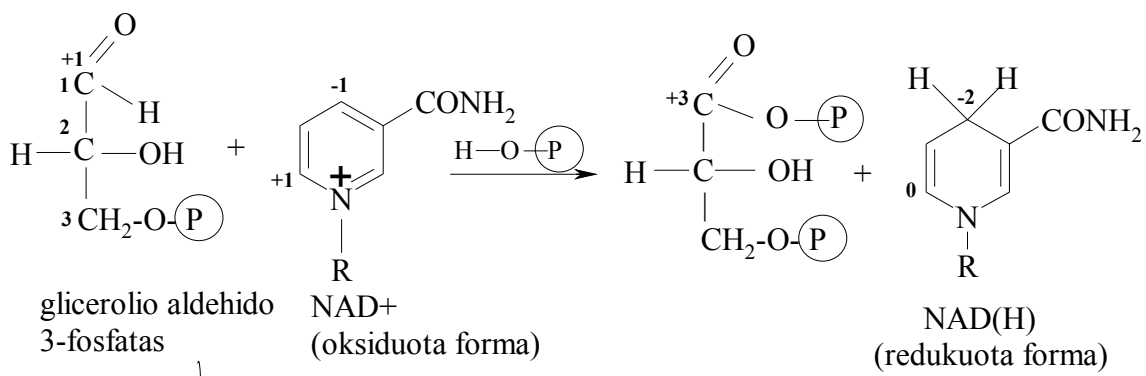
- *Aldehydų ir ketonų cheminis oksidavimas*



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

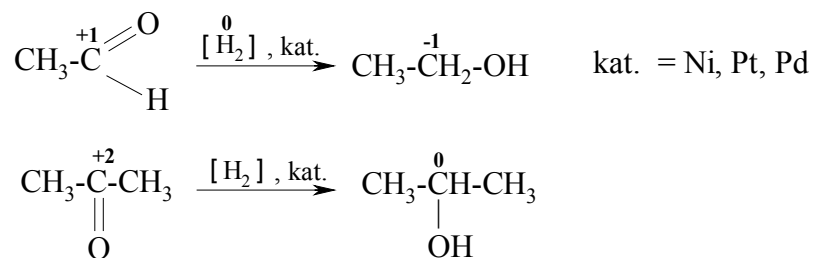


- *Aldehydų ir ketonų biologinis oksidavimas*

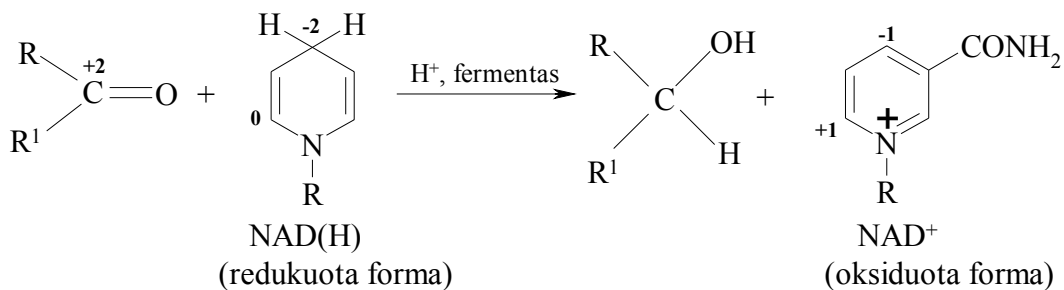


- *Aldehydų ir ketonų redukovimas*

Cheminis:

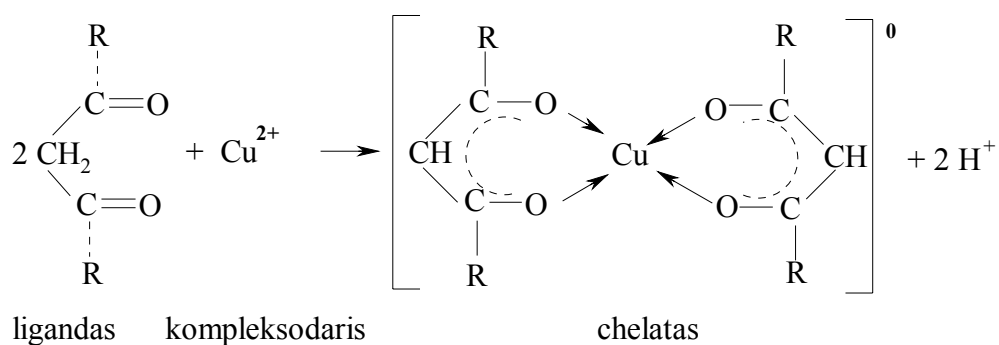


Biosistemose:



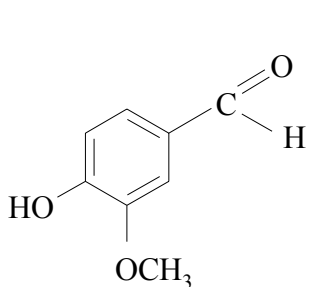
- *Kompleksodara*

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

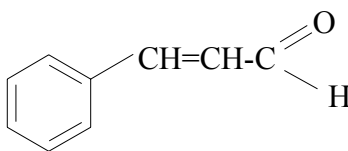


1,3-Dikarbonilinių junginių chelatai tirpaluose praktiškai nedisocijuoja, netirpsta vandenyje, tirpsra organiniuose tirpikliuose. Dėl to jie taikomi reikiamiems jonams transportuoti per membraną į ląstelę.

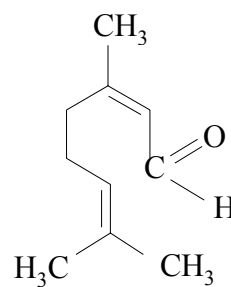
• *Aldehidai ir ketonai gamtoje*



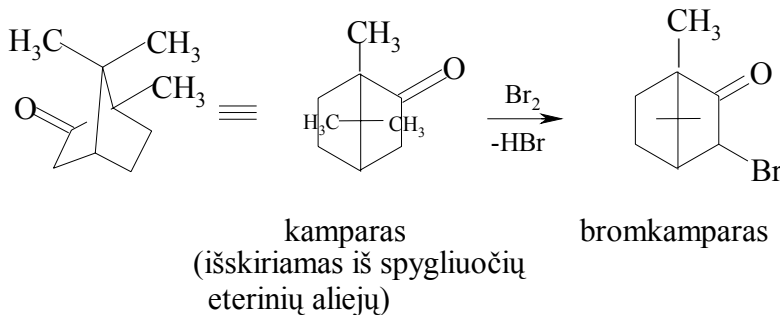
vanilinas
(išskiriamas iš vanilės)



cinamono aldehidas
(išskiriamas iš cinamono)

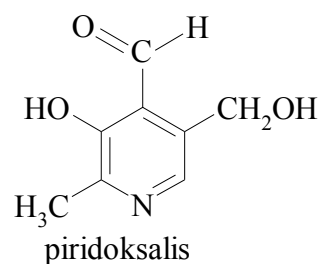


citralis
(išskiriamas iš eukaliptų, citrinų, imbiero eterinių aliejų)



kamparas
(išskiriamas iš spygliuočių eterinių aliejų)

bromkamparas






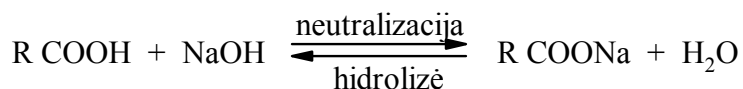
piridoksalis

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

Daugelio steroidinių hormonų sudėtyje yra ketogrupė.

Išmokę šį skyrių turite žinoti:

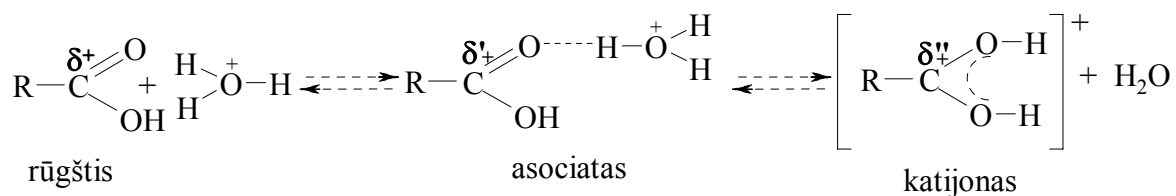
-  *aldehidų ir ketonų struktūrą, klasifikavimą, izomeriją ir nomenklatūrą;*
-  *aldehidų ir ketonų rūgštines-bazines, elektrofilines-nukleofilines, oksidacijos-redukcijos bei kompleksdarines savybes;*
-  *prototropinės tautomerijos pusiausvyras: ketoenolinę bei žiedo grandinės tautomeriją.*



Karboksirūgšties mišinys su jos druskomis vadinamas buferine sistema.

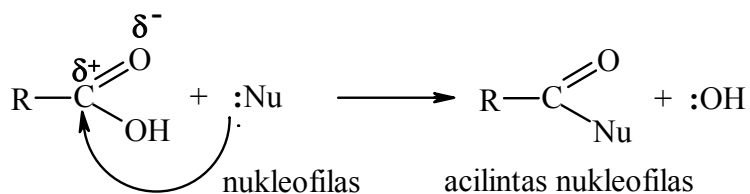
- *Bazinės savybės*

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



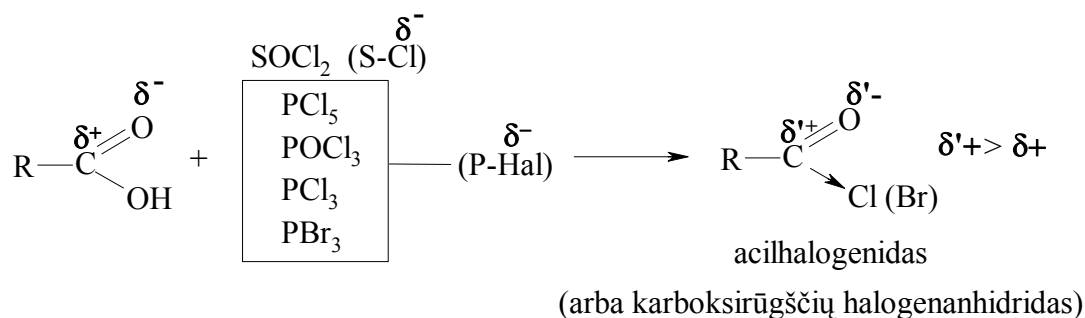
Karboksirūgščių bazingumas panašus į ketonų, tačiau mažesnis už alkoholių ir eterių. Sieros rūgšties (70%) tirpale apie 50% karboksirūgšties molekulių egzistuoja katijono formoje.

- *Karboksirūgštys – acilinimo reagentai*



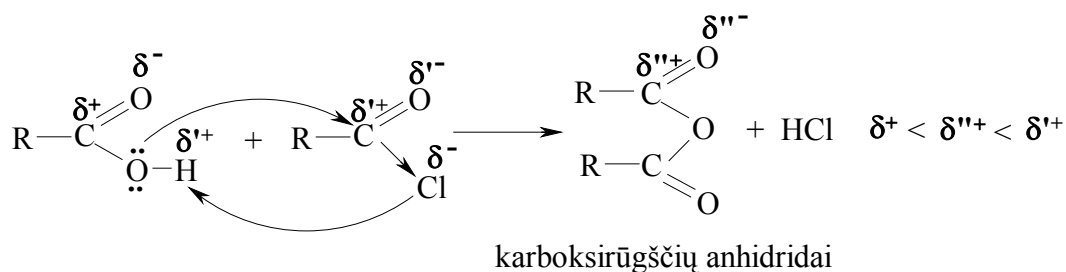
Acilinimas – karboksirūgščių ir jų darinių nukleofilinė pakeitimo reakcija (S_N), kurios metu acilgrupės anglies atomas sudaro cheminį ryšį su nauju nukleofilu.

- *Halogenų acilinimas*

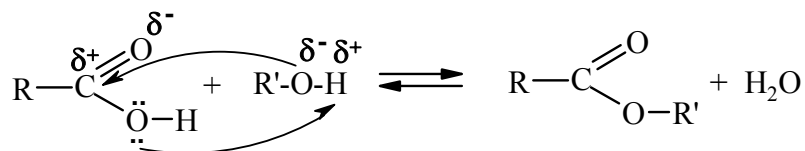


Acilhalogenidai yra daug aktyvesni acilinimo reagentai už atitinkamas karboksirūgštis ir naudojami organinėje sintezėje karboksirūgštims, alkoholiams, tioliams, aminams bei arenams acilinti.

- *Karboksirūgščių O-acilimas*

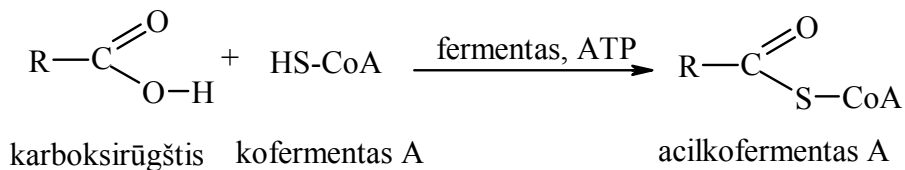


- *Alkolių O-acilimas*



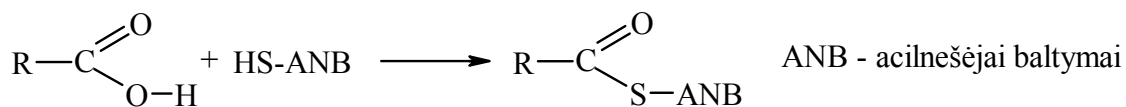
Organizme alkoholių acilinimą katalizuoja fermentas, kuris ne tik aktyvina reagentus, bet ir hidrofobine sąveika šalina vandenį iš reakcijos centro.

- *Tiolių S-acilimas*



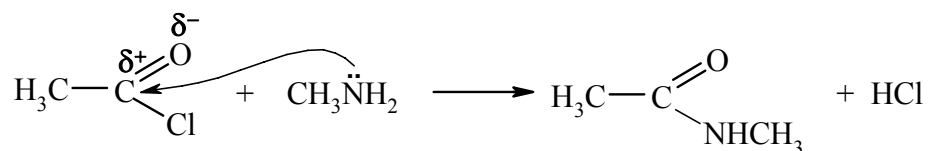
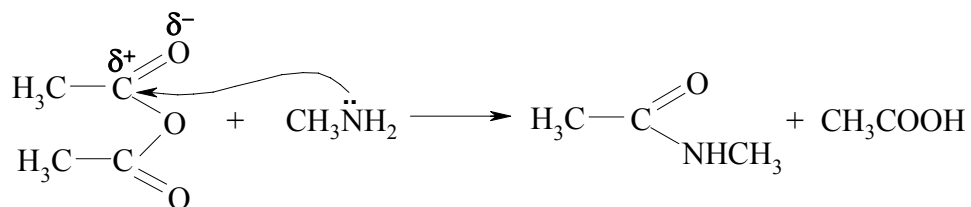
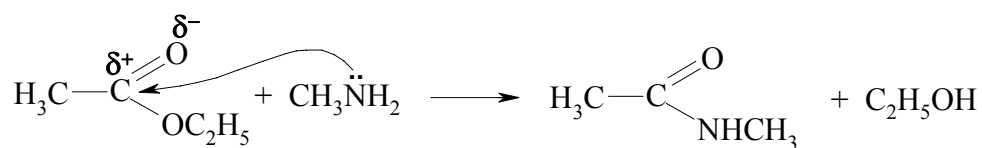
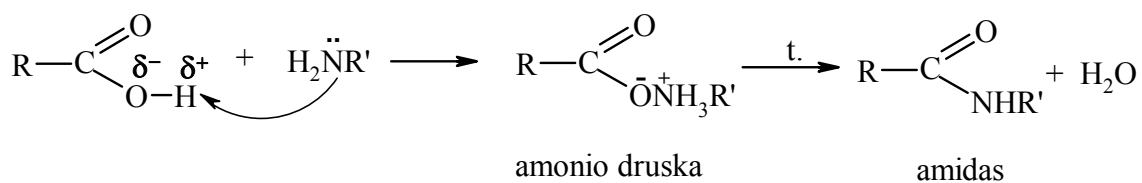
Biosistemose dažniausiai $\text{R} = \text{CH}_3$.

Acilkofermentų A susidarymas organizme reikalingas karboksirūgščių, dalyvaujančių ne tik acilinimo, bet ir kondensacijos bei dekarboksilinimo reakcijose, aktyvinimui.



ANB organizme ypatingai efektyviai perneša acetilgruopę.

- *Aminų N-acilinimas*



Efektyviausi N-acilinimo reagentai yra karboksirūgščių halogenanhidridai.

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

Biosistemose dažniausiai acilinami alkoholiai, tioliai, aminorai bei karboniliniai junginiai kofermento A arba acilnešėjų baltymų tioesteriais.

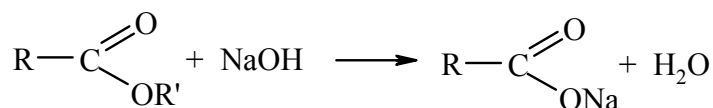
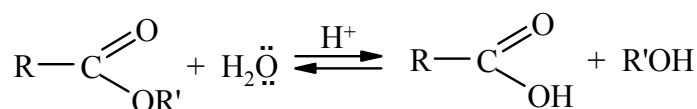
Organinėje sintezėje acilinimui dažniausiai naudojami rūgščių anhidridai arba halogenanhidridai.

- *Karboksirūgščių dariniai, jų savybės ir kitimai*

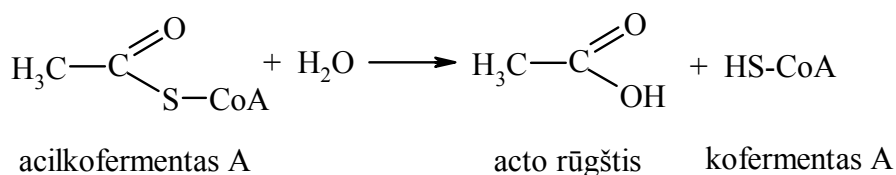
Gyvame organizme dažniausiai aptinkami šie karboksirūgščių dariniai: esteriai (alkoholių O-acildariniai), tioesteriai (tolių S-acildariniai) ir amidai (amoniako ar aminių N-acildariniai).

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

- *Hidrolizė*

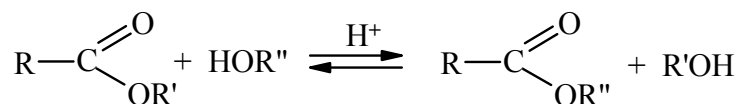


Muilinimo reakcija negrįžtama.

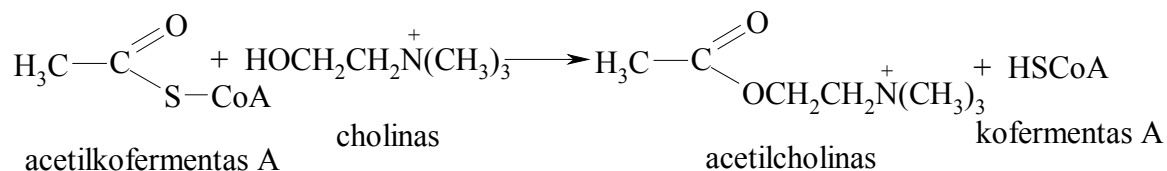


Tioesteriai yra žymiai aktyvesni hidrolizės reakcijose už esterius. Ryšys C-S acilkofermente A – makroerginis. Hidrolizuojantis $CH_3COSCoA$ išsiskiria daugiau energijos (32.9 kJ/mol) negu ATP (30.5 kJ/mol).

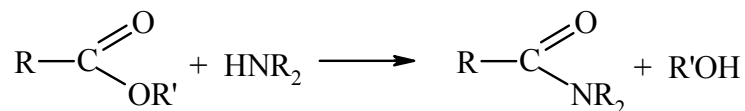
- *Esteriai – alkoholių ir aminių acilinimo reagentai*



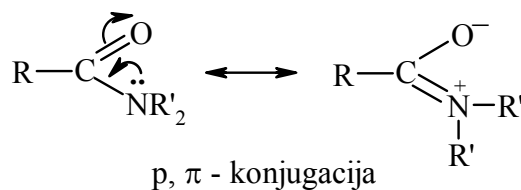
Chemijoje ši reakcija vadinama peresterinimo, o biochemijoje – transacilinimo. Organizme acilų šaltinis – acilkofermentas A:



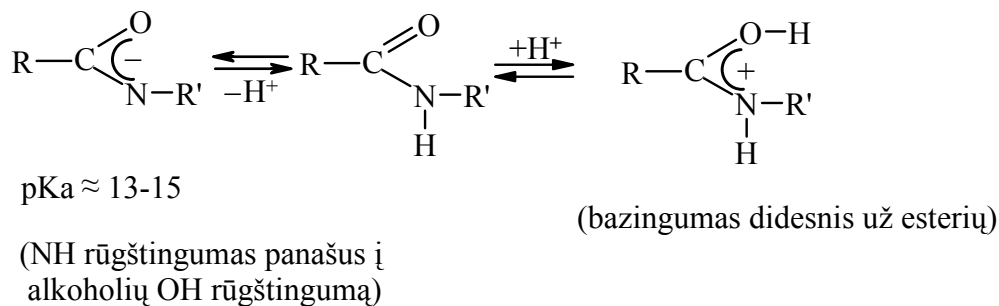
Esteriai reaguoja su amoniaku, pirminiais ar antriniais aminais sudarydami amidus.



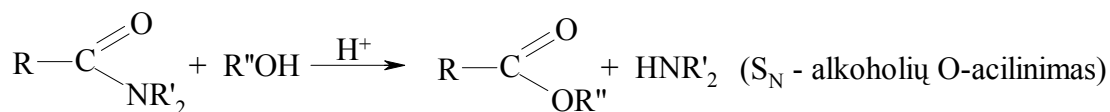
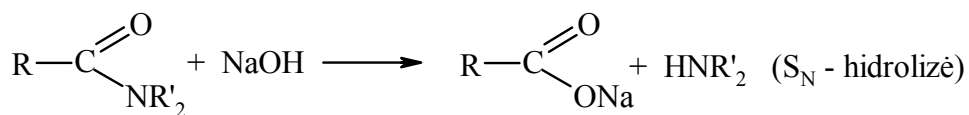
• *Amidų struktūra ir savybės*



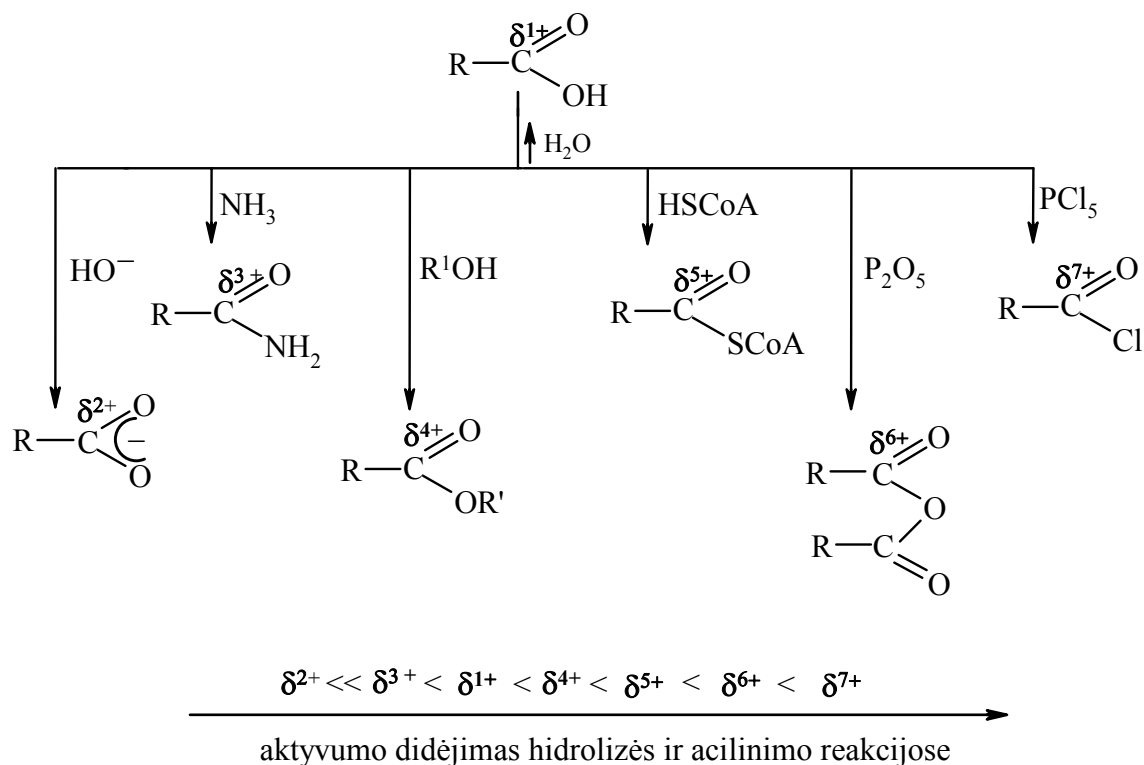
Amidai pasižymi silpnomis rūgštinėmis bei bazinėmis savybėmis.



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



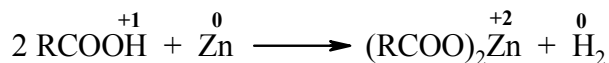
Karboksirūgščių darinių sintezės ir jų tarpusavio virsmų schema



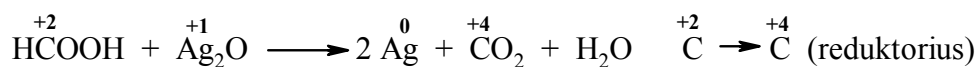
Karboksirūgščių anhidridai ir halogenanhidridai organizme neaptinkami. Jiems pagal gebėjimą acilinti artimi organizme aptinkami acilkofermentai A (RCOSCoA).

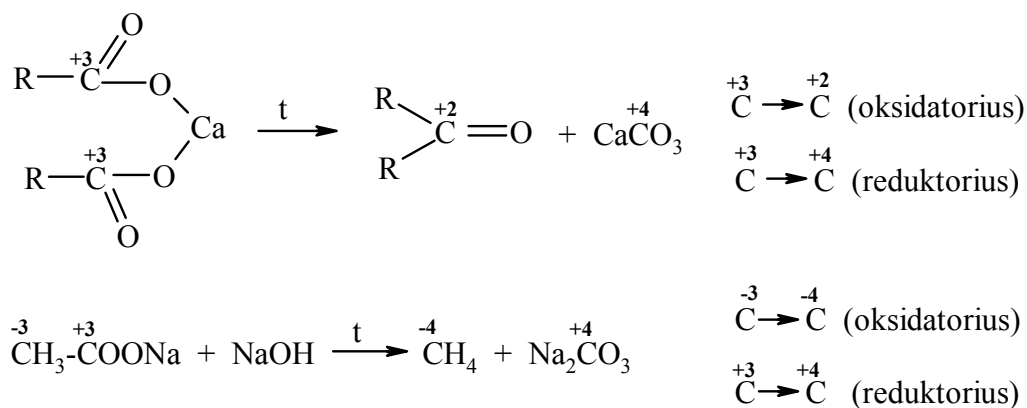
- Karboksirūgščių ir jų darinių oksidacinės-redukcinės savybės
- H^+ - oksidatorius

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



- Karboksigrupės C atomo oksidacinės-redukcinės savybės
(dekarboksilinimo reakcijos)

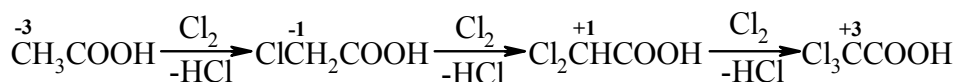




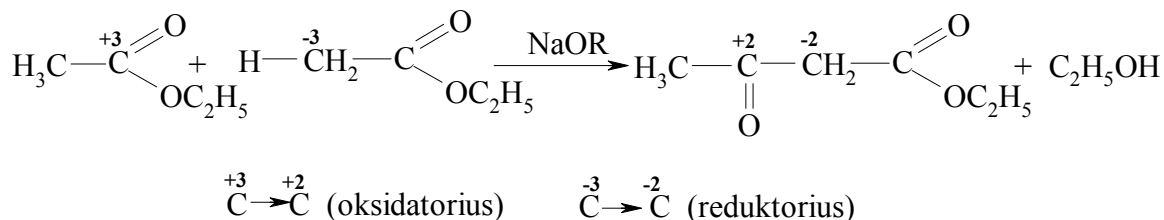
Dekarboksilinimo reakcijos gali vykti pagal homolizinį (laisvaradikalinį) arba heterolizinį (elektrofilinį-nukleofilinį) mechanizmą. Laisvaradikalinis mechanizmas labiau tikėtinas aukštatemperatūrinėms reakcijoms, o elektrofilinis-nukleofilinis – katalizinėms ir fermentinėms reakcijoms.

- *α-Padėties C atomo oksidavimas ir jo kondensacijos reakcijos*

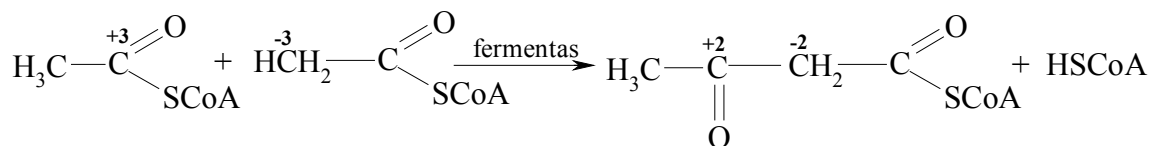
Karboksigrupės elektronų akceptorinis efektas padidina vandenilio atomų, sujungtų su α-C atomu, judrumą, o pastarojo gebėjimą dalyvauti oksidaciniuose redukciniuose kitimuose.



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



Ši reakcija yra nukleofilinė pakeitimo reakcija (C-acilinimo, Klaizeno kondensacija). Nežiūrint į tai, kad organizme yra H₂O terpė, tokia reakcija labai paplitusi karboksirūgščių metabolizme:



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

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

- *Dikarboksirūgštys*

7 lentelė. Reikšmingiausios gyvosios gamtos sočiosios dikarboksirūgštys

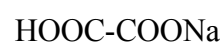
Formulė	Trivialusis pavadinimas	Druskų pavadinimas	Acilgrupės pavadinimas	pK ¹ a	pK ² a
HOOC-COOH	Oksalo	Oksalatai	Oksalil	1.27	4.27
HOOC-CH ₂ -COOH	Malono	Malonatai	Malonil	2.86	5.70
HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	Gintaro	Sukcinatai	Sukcinil	4.21	5.69
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	Glutaro	Glutaratai	Glutaril	4.34	5.27

Dikarboksirūgštys disocijuoja palaipsniui (rūgštis disocijuoja lengviau negu anijonas):

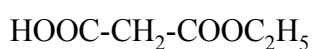


Tolstant karboksigrupėms anglies atomų grandinėje vienai nuo kitos karboksirūgščių rūgštingumas mažėja.

Karboksirūgštys sudaro dvi eiles funkcinę darinių:



rūgštusis natrio oksalatas



etilmalonatas



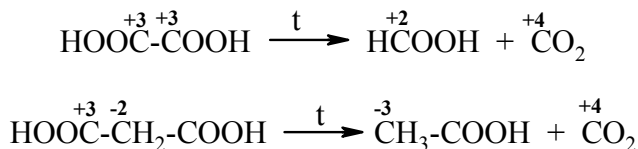
natrio oksalatas



dietilmalonatas

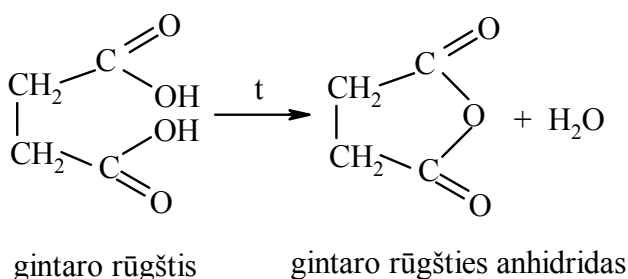
Kalcio oksalatai blogai tirpūs vandenyje. Inkstuose ir šlapimo pūslėje susidarančių akmenų pagrindinė komponentė yra kalcio oksalatai.

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

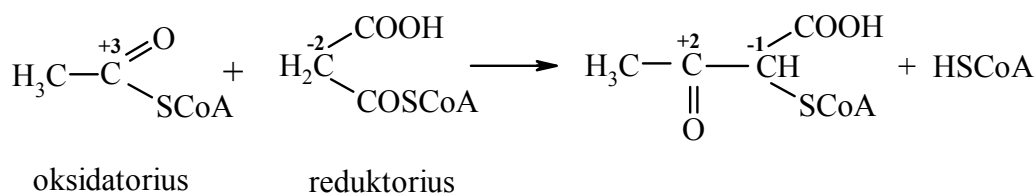


Di- ir ypač trikarboksirūgščių dekarboksilinimo reakcijos paplitę biocheminiuose procesuose.

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

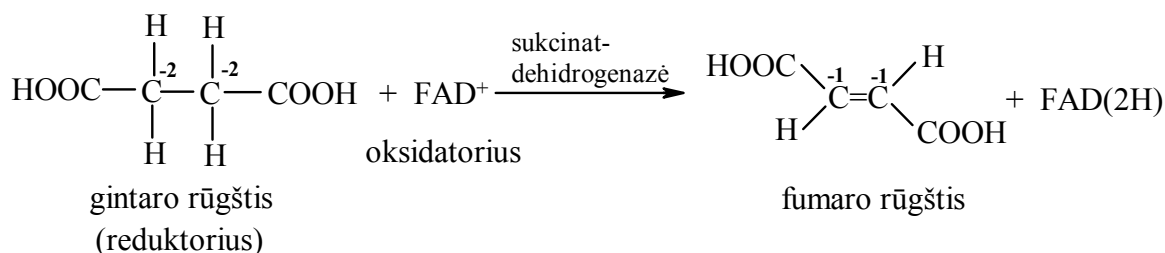


Malono rūgščiai ir ypač jos esteriams būdingos α -CH₂ grupės, aktyvintos dviejų kaimyninių karbonilgrupių, kondensacijos (C-acilinimo) reakcijos, kuriose ji reaguoja kaip nukleofilas (reduktorius).



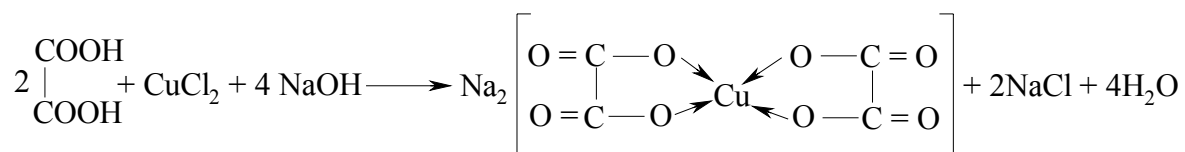
Ši reakcija vyksta gyvame organizme riebalų rūgščių biosintezėje.

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



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

Dirūgštys sudaro patvarius chelatus:

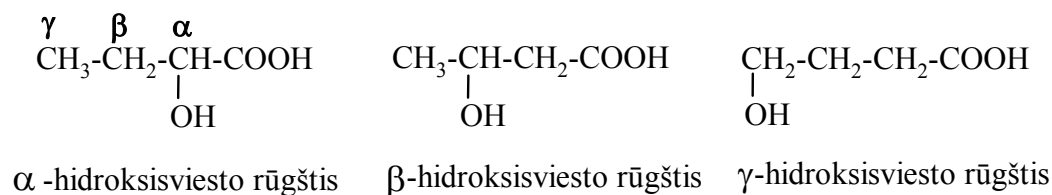


- *Hidroksikarboksirūgštys*

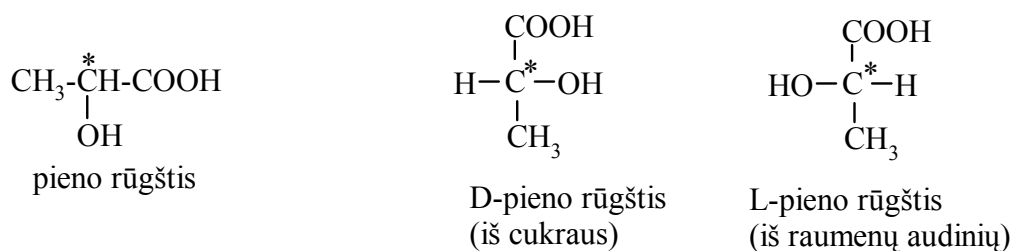
8 lentelė. Reikšmingiausios biogeninės hidroksikarboksirūgštys

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

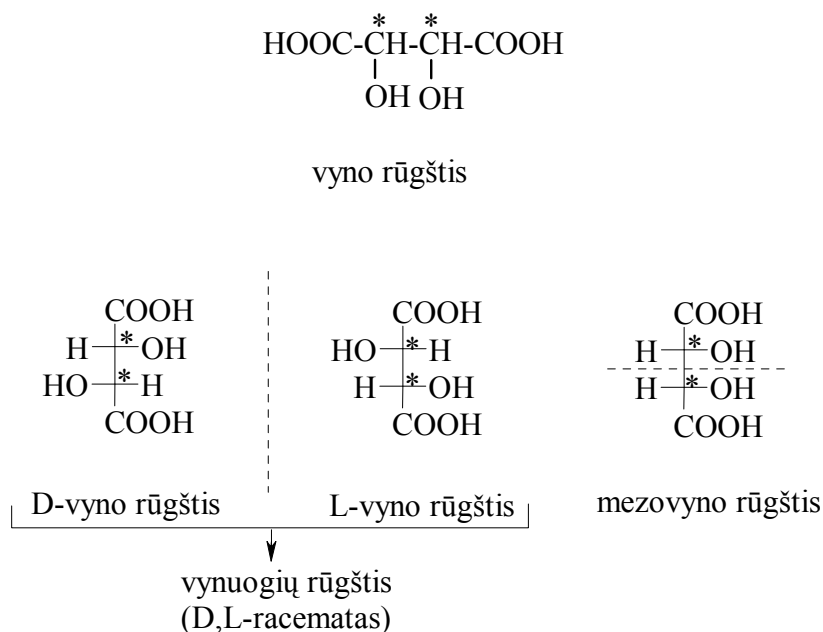
Pagal hidroksigrupių išsidėstymą anglies atomų grandinėje karboksigrupės atžvilgiu gali būti α -, β -, γ -, δ - ir kitos hidroksirūgštys:



Daugelio hidroksirūgščių molekulės yra chiralinės. Joms būdinga erdvinė izomerija.

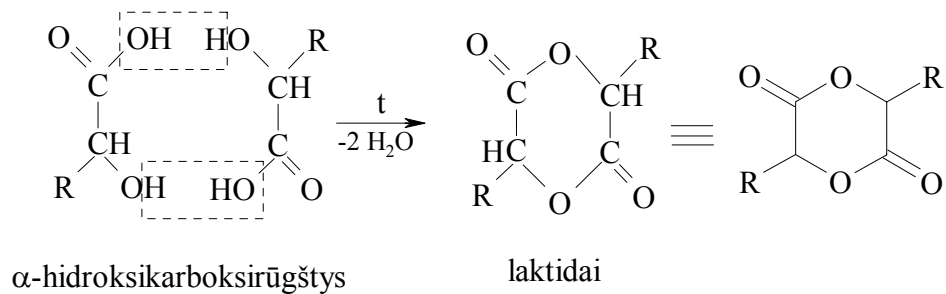


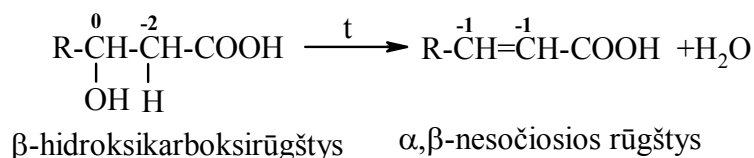
D,L-pieno rūgštis (D,L-racematas; rūgusiame piene, raugintose daržovėse).



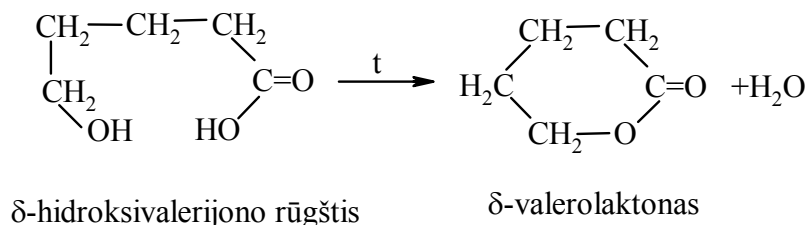
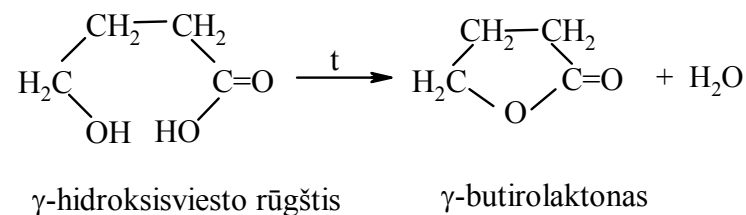
Stereoizomerai (optiniai izomerai, enantiomerai) skiriasi ne tik kai kuriomis fizikinėmis savybėmis, bet ir biologinėmis bei fiziologinėmis funkcijomis. Gyvame organizme paprastai egzistuoja vienas erdvinis izomeras.

Specifinės hidroksikarboksirūgščių savybės – jų dehidratavimo reakcijos, vykstančios temperatūros poveikyje.

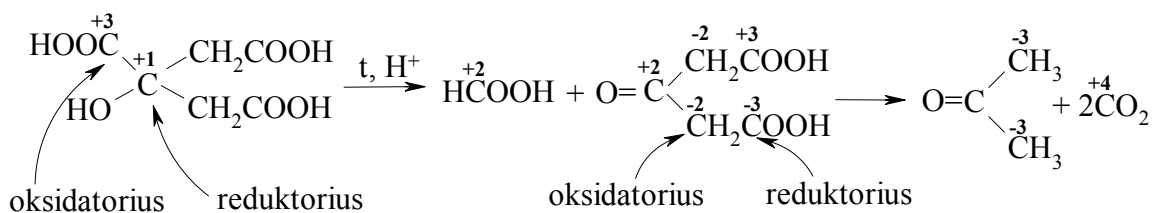
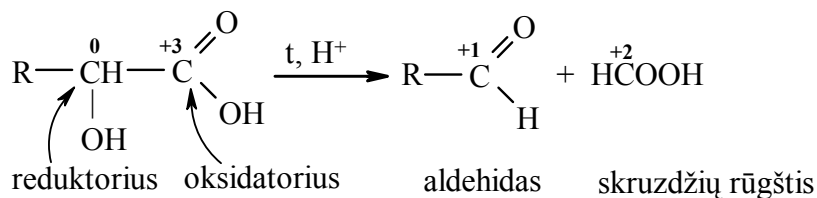




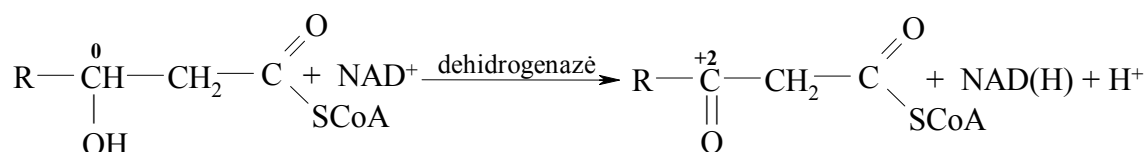
Panašios dehidratavimo reakcijos vyksta organizme (riebalų rūgščių β -oksidavimas ir citrinų rūgšties dehidratavimas Krebso cikle). Jas skatina fermentai dehidratazės.



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

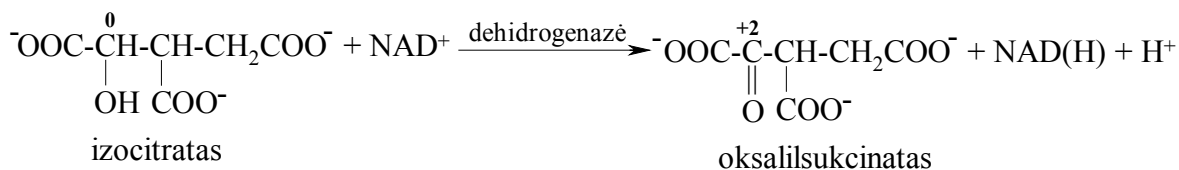


Organizme hidroksikarboksirūgštys dehidrinamos fermentų dehidrogenazių ir kofermento NAD^+ :



Tai svarbi riebalų rūgščių β-oksidavimo stadija.

Panaši reakcija vyksta Krebso cikle:



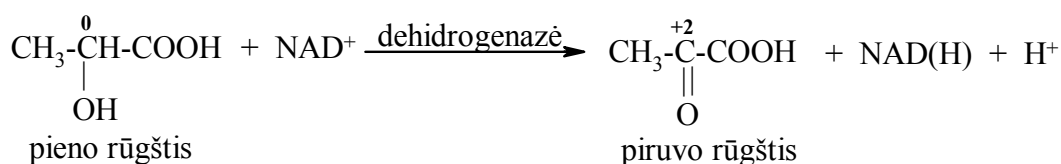
- *Oksokarboksirūgštys*

Skirstomos į aldo- ir ketokarboksirūgštis.

9 lentelė. Biogeninės oksokarboksirūgštys ir jų biologinis vaidmuo

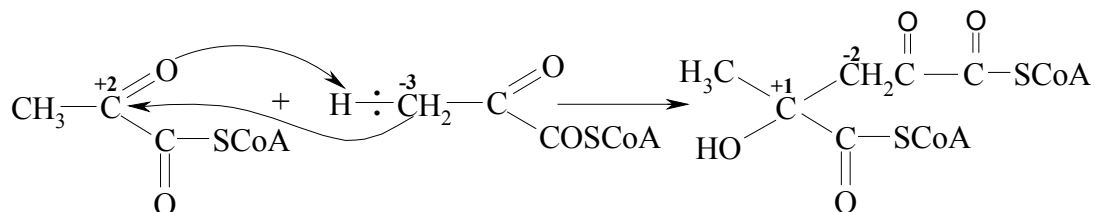
Formulė	pKa	Trivialusis pavadinimas	Druskų pavadinimas	Biologinis vaidmuo
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$		Glioksilo	Glioksilatai	Tai vienintelė α-aldorūgštis. Aptinkama nenunokusiuose vaisiuose.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{O}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

Oksokarboksirūgštys organizme susidaro iš hidroksikarboksirūgščių:



- *C-C ryšio susidarymo reakcijos*

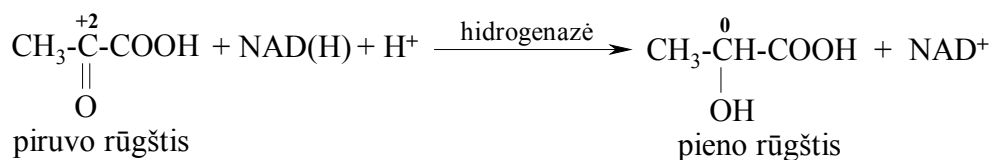
Oksokarboksirūgštys dalyvauja aldolinės kondensacijos reakcijose (A_N), kurių metu susidaro naujas C-C ryšys.



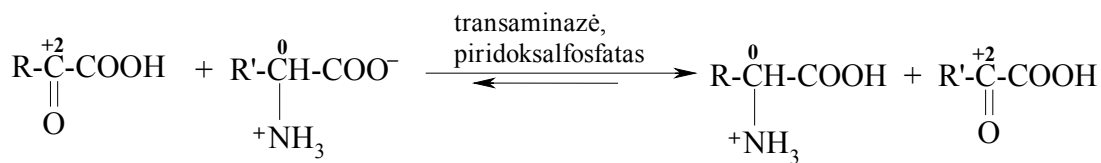
C-C ryšys susidaro karboksilinant oksokarboksirūgštis. Reakcijos metu pailgėja C atomų grandinė:



- *Redukcijos reakcijos*



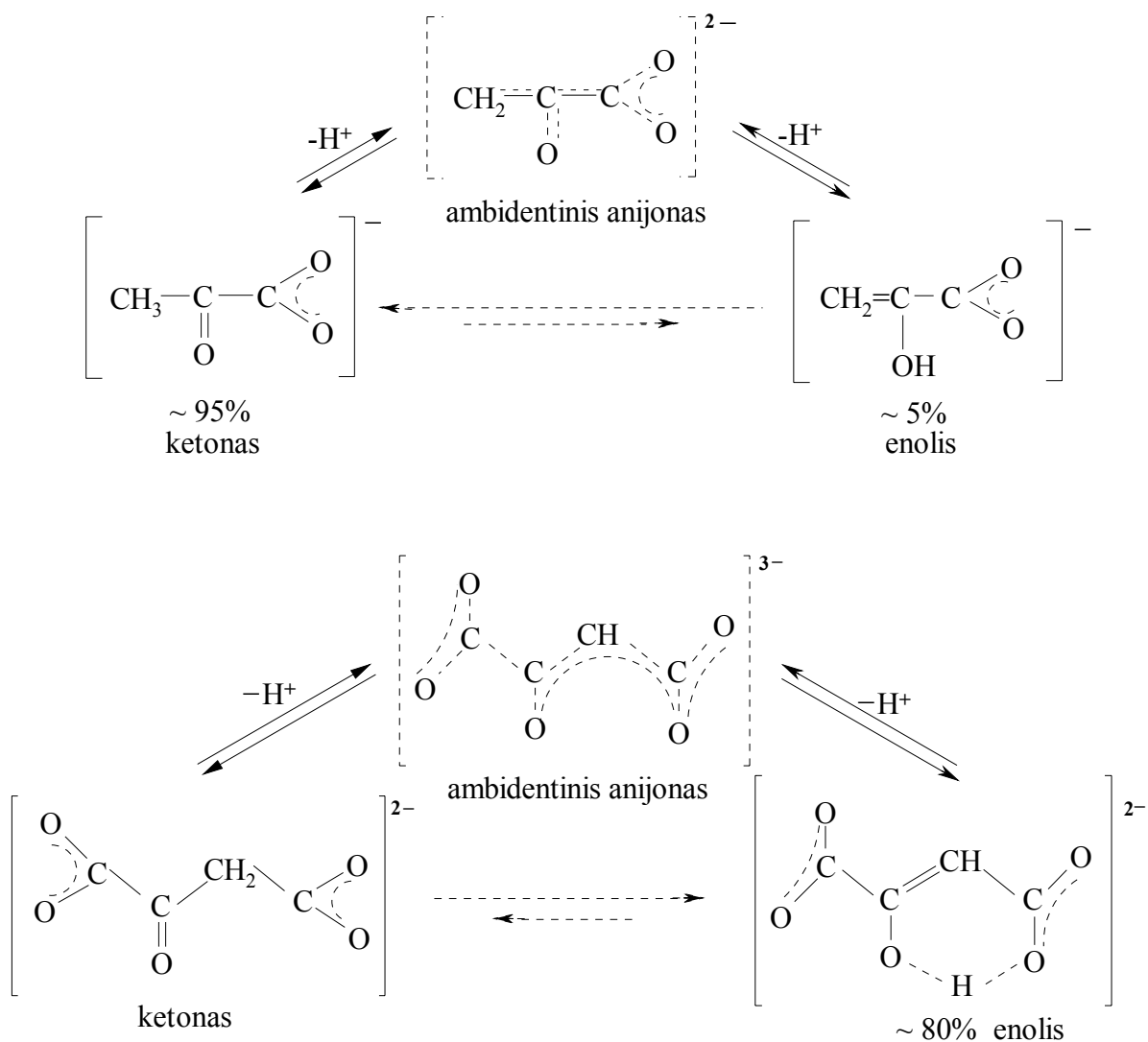
Ši reakcija vyksta organizmo raumenyse, kai trūksta O_2 .



Šia reakcija biosubstratuose vyksta okso- ir aminogrupių pasikeitimas.

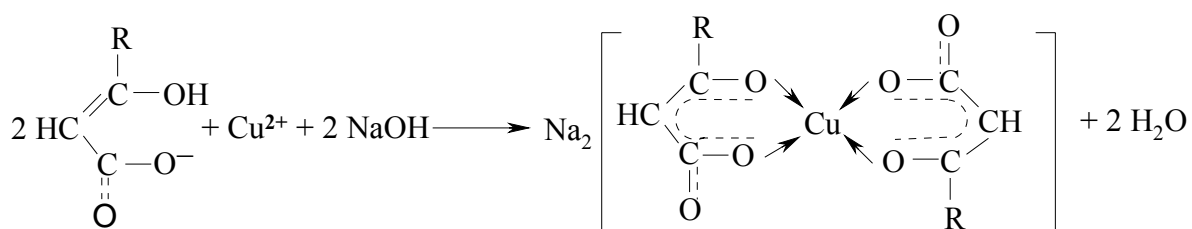
- *Ketoenolinė tautomerija*

Tautomerų pusiausvyrą organizme reguliuoja fermentai tautomerazės.



Vyrauja silpnesnėmis rūgštinėmis savybėmis pasižymintis tautomeras.

- *Kompleksodara*

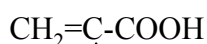


Šia oksokarboksirūgščių savybe pasinaudojama sintetinant vaistinius preparatus, skirtus toksiniams jonams šalinti iš organizmo.

- *Nesočiosios karboksirūgštys*



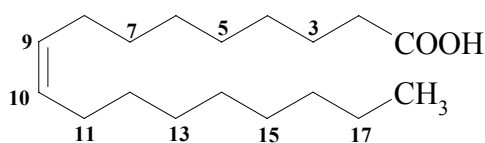
akrilo rūgštis



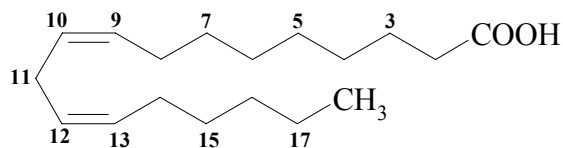
metakrilo rūgštis

Poliakrilatai taikomi stomatologijoje protezams gaminti. Vandeninės poliakrilatų emulsijos naudojamos medicininių klijų ir minkštųjų pleistrų gamyboje.

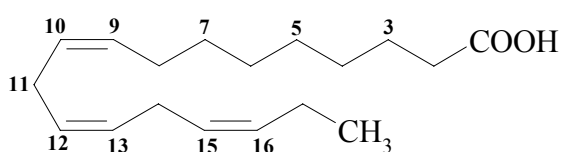
Svarbiausios ilgesnės anglies atomų grandinės nesočiosios karboksirūgštys yra šios: oleino rūgštis ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$), linolo rūgštis ($\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$), linoleno rūgštis ($\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$) ir arachidono rūgštis ($\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{COOH}$).



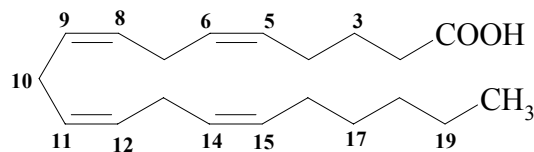
oleino rūgštis



linolo rūgštis



linoleno rūgštis

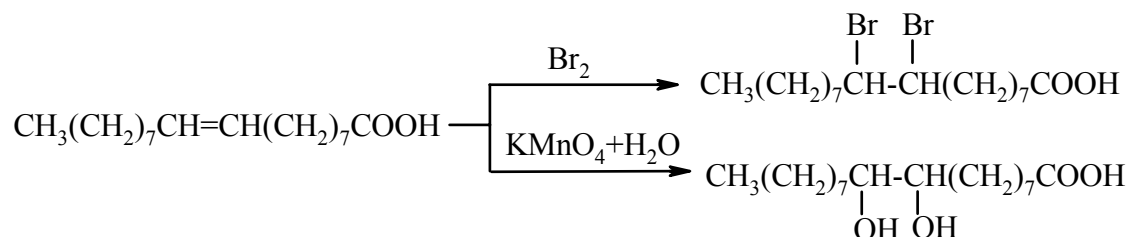
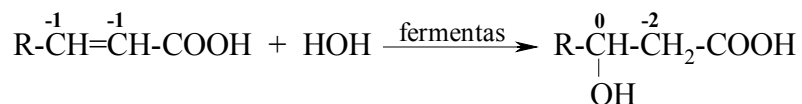


arachidono rūgštis

Gamtinėms nesočiosioms karboksirūgštims būdinga cis-konfigūracija ir U-forma, dėl kurios negalima molekulių tankioji sanglauda. Todėl normaliomis sąlygomis ilgesnės anglies atomų grandinės gamtinės nesočiosios karboksirūgštys yra skystos medžiagos. Jos yra pagrindiniai augalinių aliejų komponentai. Linolo, linoleno ir arachidono rūgščių žmogaus organizmas nesintetina. Jos („nepakeičiamosios“) turi būti gaunamos su maistu (~ 5 g per dieną) ir mažina cholesterolio kiekį kraujyje. Arachidono rūgštis reikalinga svarbiems bioregulatoriams – prostaglandinams susidaryti.

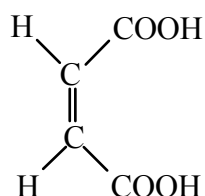
Biosistemose nesočiosios karboksirūgštys aptinkamos glicerolio esterų pavidale (skystieji aliejai). α,β -Nesočiosios rūgštys gyvame organizme susidaro riebalų rūgščių β -oksidavimo metu.

α,β -Nesočiosioms rūgštims būdingos dvigubąjo ryšio reakcijos.

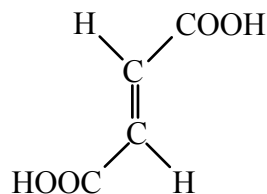


Dėl dvigubųjų ryšių buvimo gamtinės nesočiosios rūgštys ir jų funkciniai dariniai organizme oksiduojasi ir dėl to gali slopinti laisvaradikalinį oksidavimą (vienas augalinių aliejų naudingumo faktorių). Oleino, linolo ir linoleno rūgštys hidrinasi iki stearino rūgšties $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$.

Paprasčiausios nesočiosios dirūgštys yra maleino ir fumaro rūgštys:



maleino rūgštis
(cis-izomeras)



fumarų rūgštis
(trans-izomeras)

Maleino rūgštis yra nuodinga ir gamtoje neaptinkama. Fumarų rūgštis aptinkama augaluose. Ypač daug jos yra grybuose. Žmogaus organizme fumarų rūgštis dalyvauja metabolizme, prijungdama H_2O ir sudarydama obuolių rūgštį Krebso cikle.

- *Pagrindinės karboksirūgščių metabolizmo reakcijos*

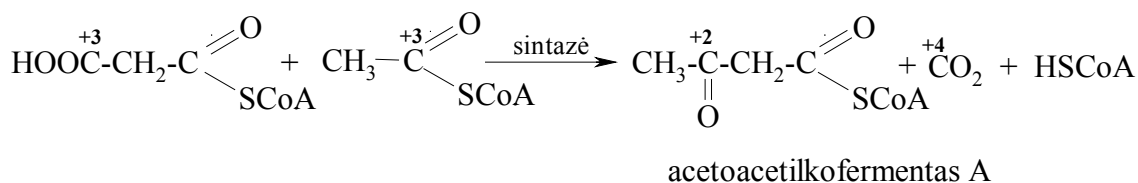
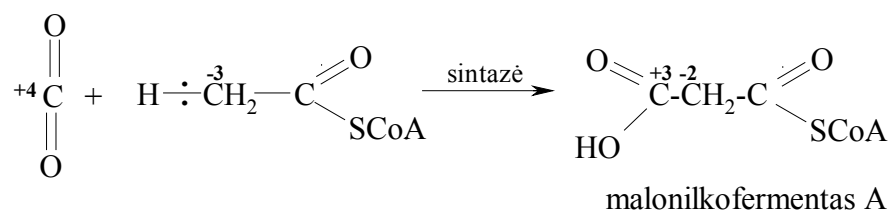
Karboksirūgščių yra daug gyvūnų ir ypač augalų ląstelėse. Jos yra pagrindiniai maisto medžiagų – riebalų, baltymų ir angliavandenių – kitimo produktai. Be to, daugelis esančių

ląstelėje arba patenkančių į ją organinių medžiagų paskutiniuose katabolizmo (disimiliacijos)* etapuose virsta vienokia ar kitokia karboksirūgštimi.

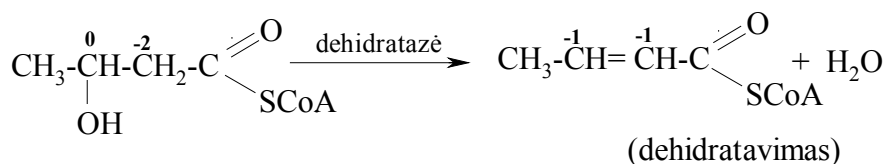
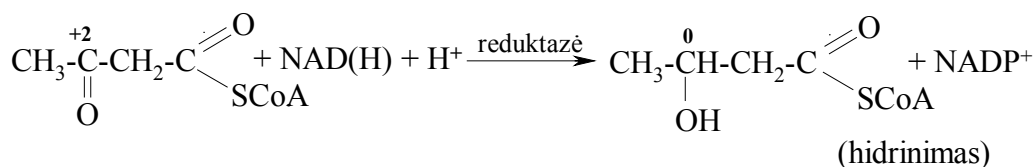
Tuo pačiu metu karboksirūgštys sintetamos ląstelėse, t.y., jos yra anabolizmo (asimiliacijos)** produktai, kadangi jos būtinos ląstelės ir apskritai viso organizmo gyvybingumui.

- *Riebalų rūgščių biosintezė*

Organizme – tai daugiastadijinis ciklinis procesas. Nors jis prasideda HSCoA acetiliniu ir CH_3COSCoA susidarymu, tačiau pirmąją stadiją laikoma CO_2 kondensacija su CH_3COSCoA , kurios metu susidaro malonilkofermentas A:



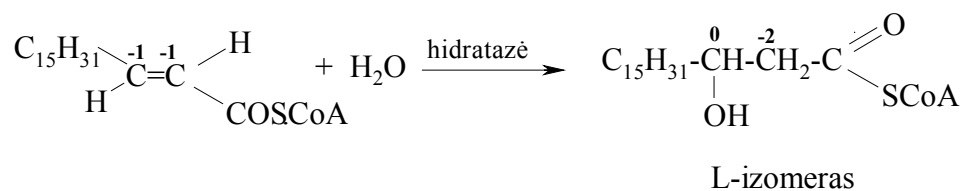
Acetoacetilkofermento A karbonilgrupė redukuojama trimis stadijomis:



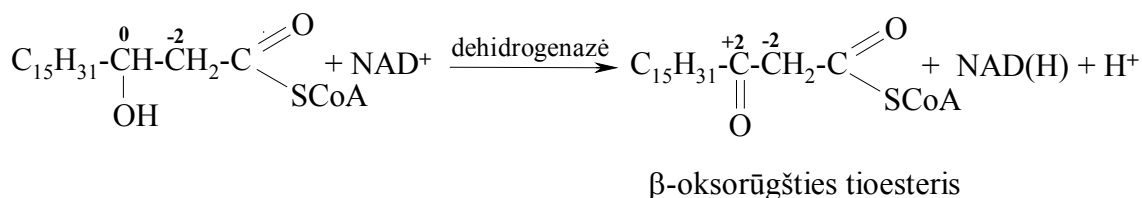
* Katabolizmas (disimiliacija) – sudėtingų organinių medžiagų skaidymas į paprastesnes išsiskiriant energijai, kuri panaudojama gyvybiniais procesams.

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

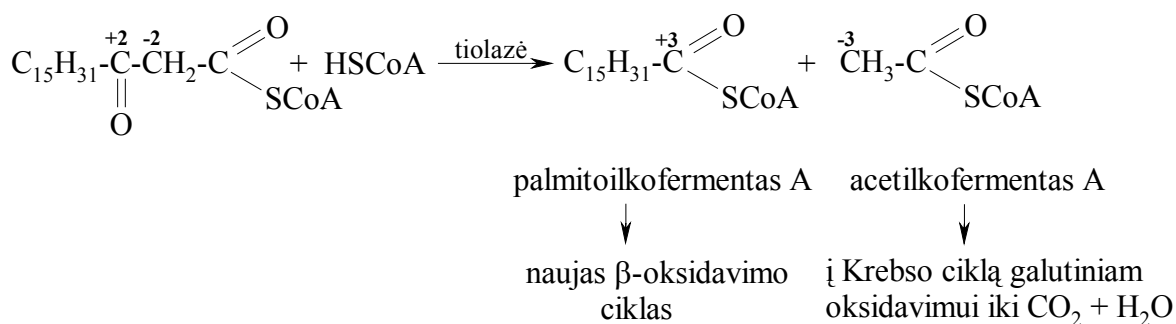
2 reakcija. Hidratavimas



3 reakcija. Dehidrinimas



4 reakcija. Skaidymas (C_β - C_α skilimas)



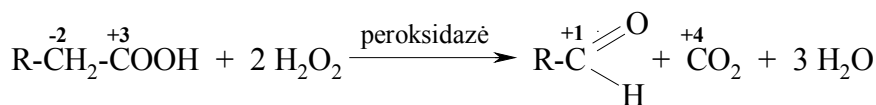
Vieno ciklo rezultatas – anglies atomų grandinė sutrumpėja 2 C atomais.

Oksiduojant vieną molekulę stearino rūgšties išsiskiria 40 molekulių ATP, o įvykus visiškai jos oksidacijai iki CO₂ ir H₂O (įskaitant Krebso ciklą) viso susidaro 146 molekulės ATP. Taigi, riebalų rūgščių oksidavimas yra labai svarbus organizmo energetikos procesas.

- *Riebalų rūgščių α-oksidas*

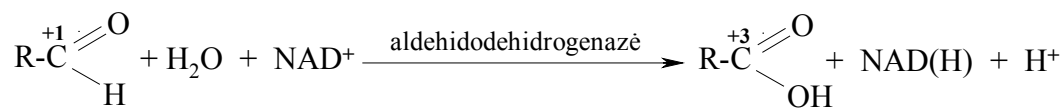
Tai ciklinio pobūdžio procesas, vykstantis augaluose.

1 reakcija. Oksidas



Anglies atomų grandinė sutrumpėjo vienu C atomu.

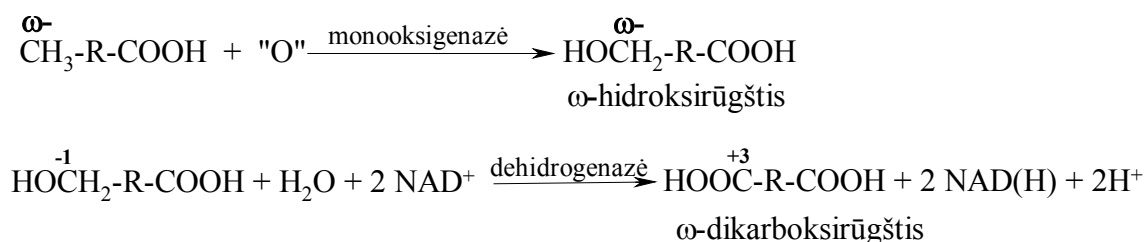
2 reakcija. Hidratavimas ir oksidavimas



Toliau ciklas kartojasi.

- *Riebalų rūgščių ω-oksidas*

Gyvūnų kepenyse ir kai kuriuose mikroorganizmuose yra fermentų sistema, kuri nukreipia riebalų rūgščių oksidavimą į galinę (ω-) CH₃-grupę.



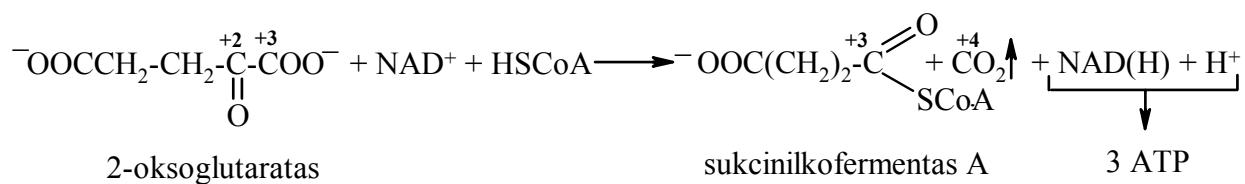
Toliau ω-dikarboksirūgštis dalyvauja bet kuriuo galu β-oksidas ciklo (C atomų grandinė trumpėja 2 C atomais).

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

- *Di- ir trikarboksirūgščių ciklas (Krebso ciklas, citrinų rūgšties ciklas)*

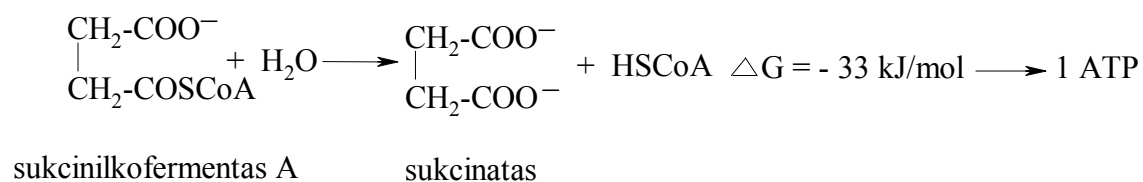
Trikarboksirūgščių ciklo suminė reakcija – acto rūgšties oksidavimas iki CO₂ ir H₂O. Šis procesas gali verstis energijos šaltiniu arba sudaryti tarpinius, biosintezėms reikalingus junginius. Acto rūgštis į Krebso ciklą įeina acetilkofermento A pavidale.

4-oji stadija

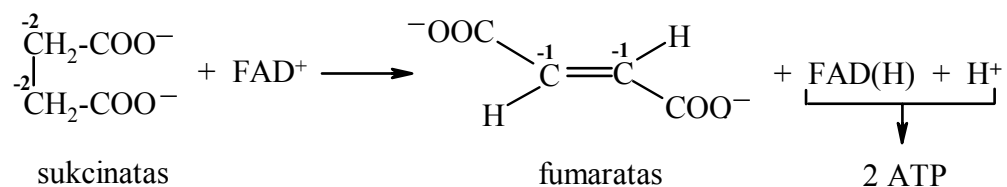


Šia stadija baigiasi acetilkofermento A oksidavimas iki CO₂ ir H₂O.

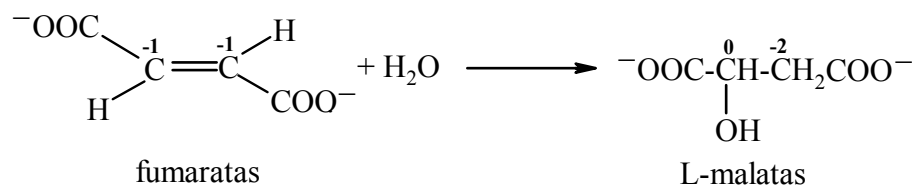
5-oji stadija



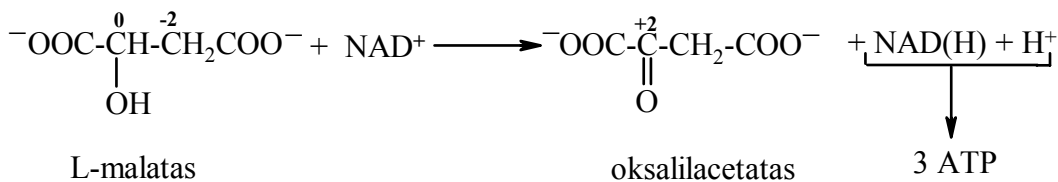
6-oji stadija



7-oji stadija



8-oji s t a d i j a

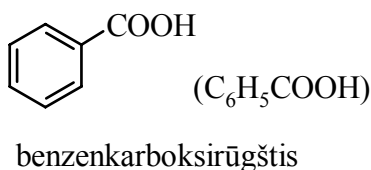


Susidaręs oksalilacetatas vėl reaguoja su nauja acetilkofermento A molekule (1 stadija).

Iš 11 Krebso ciklo reakcijų 9-iose vyksta oksidacinis-redukcinis disproportionavimas (5-iose reakcijose jis yra tarpmolekulinio, o 4-iose – vidinio molekulinio pobūdžio) dalyvaujant C atomams.

Vieno Krebso ciklo metu susidaro 12 molekulių ATP. Visiško 1 molekulės palmitino rūgšties ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) oksidavimo (įskaitant ir β -oksidavimą) metu mitochondrijoje sintetamos 129 molekulės ATP, o 1 molekulės stearino rūgšties ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) – 146 molekulės ATP. Krebso ciklo fermentų ansamblio darbas nuostabiai patikimas. Nežinomos jokios patologinės būsenos, kurios slopintų šių fermentų aktyvumą. Tai rodo Krebso ciklo reakcijų svarbą organizmui ir puikią jų apsaugą nuo išorinių veiksnių.

- *Aromatinės karboksirūgštys ir jų dariniai – vaistinės medžiagos*

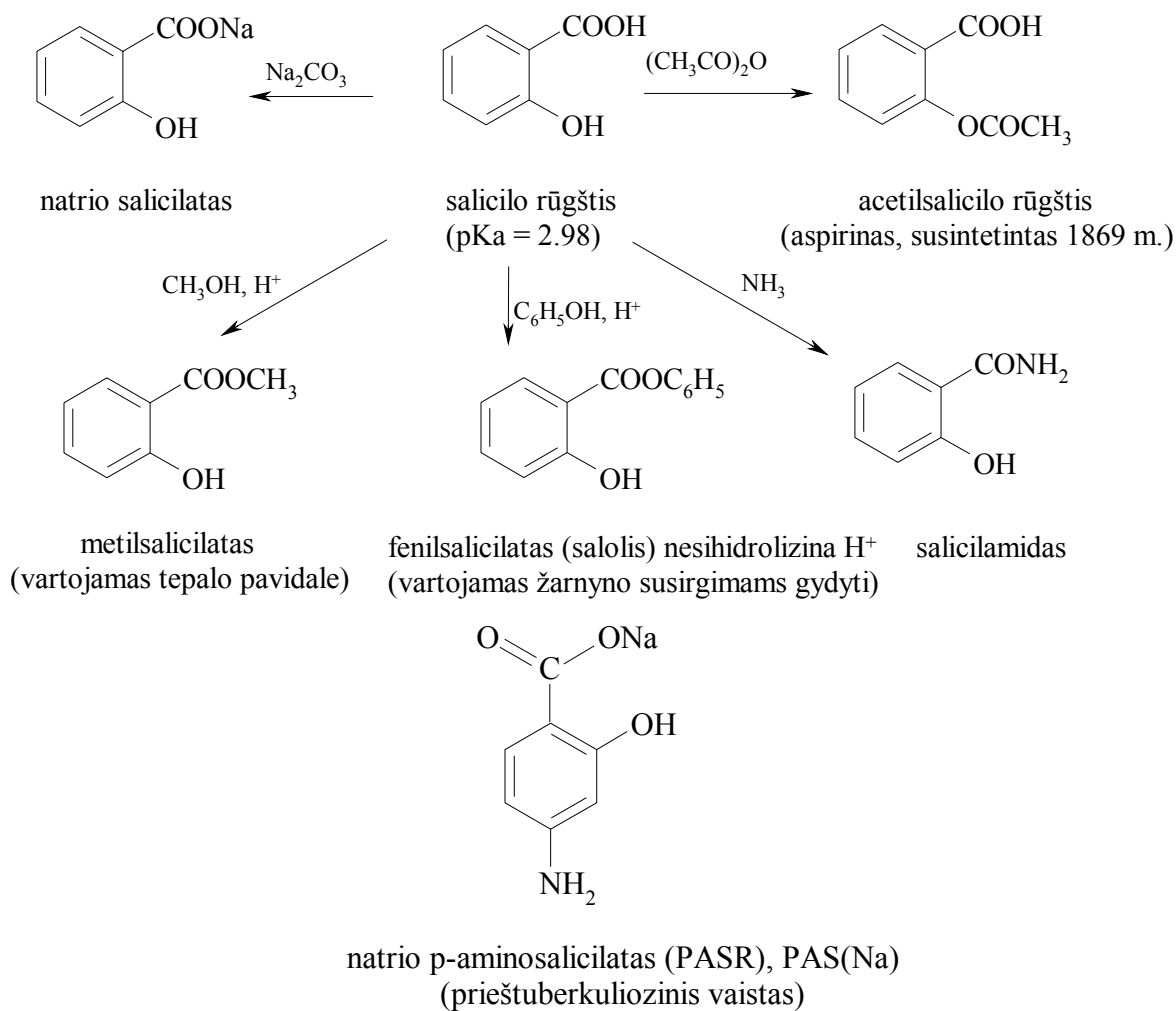


Paprasčiausia aromatinė rūgštis – benzenkarboksirūgštis – gamtoje randama spanguolėse, bruknėse, kai kuriuose balzamuose ir dervose. Žolėdžių gyvūnų šlapime jos yra hipūro rūgšties, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{COOH}$, pavidale. Pastaroji susidaro kepenyse iš benzenkarboksirūgšties ir glicino. Pasišalina iš organizmo su šlapimu. Taigi, glicinas detoksikuoja iš augalinio maisto susidariusią benzenkarboksirūgštį.

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

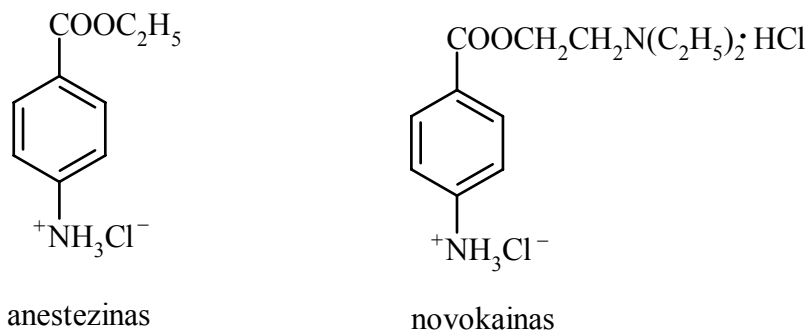
- *Salicilo rūgšties dariniai*

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






- *4-Aminobenzenkarboksirūgšties dariniai (anestetikai)*

Anestetikai mažina organizmo jautrumą.



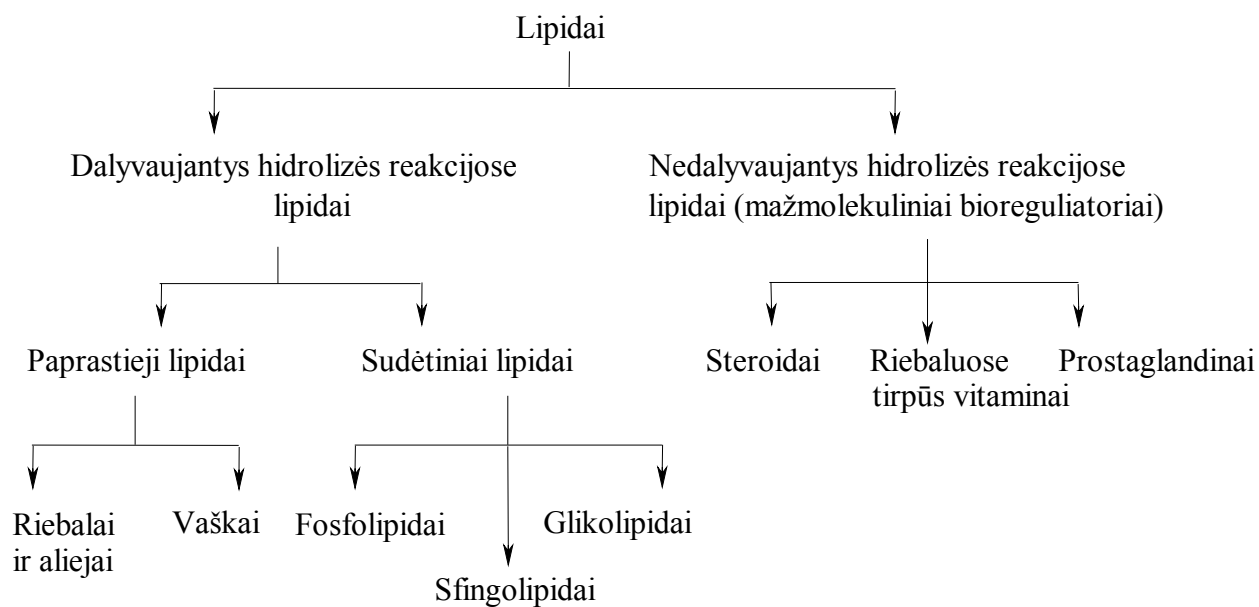
Išmokę šį skyrių turite žinoti:

-  *karboksirūgščių ir jų darinių struktūrą, klasifikavimą, nomenklatūrą;*
-  *karboksirūgščių ir jų darinių rūgštines-bazines, elektrofilines-nukleofilines, oksidacines-redukcinės bei kompleksdarines savybes;*
-  *pagrindines karboksirūgščių metabolizmo organizme reakcijas.*

6. LIPIDAI

Lipidai (graik. *lipos* - riebalai) - tai iš gyvulinių, augalinių ir mikrobiologinių objektų išskirtas įvairių organinių medžiagų, vienijančių bendra savybę - netirpumu vandenyje ir geru tirpumu organiniuose tirpikliuose, mišinys.

6.1. Klasifikavimas

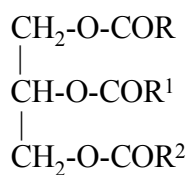


Paprastieji lipidai hidrolizės metu sudaro du komponentus: alkoholius ir karboksirūgštis.

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

6.2. Riebalai ir vaškai

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



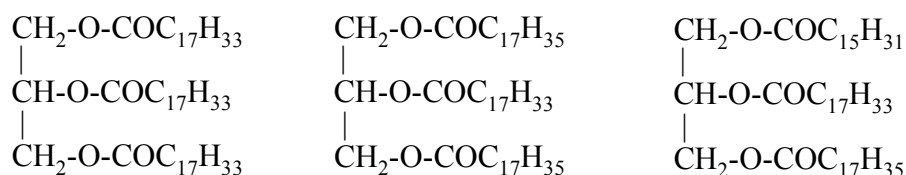
Kadangi visų gamtinių riebalų sudėtyje alkoholis yra vienas ir tas pats, glicerolis, tai iš esmės jie skiriasi riebalų rūgščių struktūra.

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

Gyvūnų triacilgliceroliuose paprastai vyrauja sočiosios riebalų rūgštys - stearino ir palmitino. Todėl gyvūnų riebalai paprastai yra kieti. Žmogaus riebaluose (lyd. t. $15^{\circ}C$, organizme jie yra skysti) vyrauja nesočiosios riebalų rūgštys. Jų santykis su sočiosiomis rūgštimis - 3:2 (palmitino 25%, stearino 8%, oleino 50%, linolio 10%). Organų riebalai (pvz., kepenų) nesočiųjų riebalų rūgščių turi daugiau, negu depų riebalai (poodinis riebalų sluoksnis, taukinė).

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

Triacilgliceroliai gali turėti vieną, du arba tris skirtingus acilikučius:



Acilo liekanos daugelyje riebalų pasiskirstę pagal "tolygaus pasiskirstymo" principą. Pvz., kakao aliejuje esančios maždaug vienodo kiekio palmitino, stearino ir oleino rūgščių liekanos didžiausiu laipsniu (~55%) aptinkamos oleoilpalmitoilstearoilglicerolio pavidale, o tripalmitoil-, tristearoil- ir trioleoilglicerolių yra nežymūs kiekiai. Gamtiniuose riebaluose 2-oji glicerolio padėtis paprastai yra užimta nesočiosios rūgšties liekana.

- *Fizikinės riebalų savybės*

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

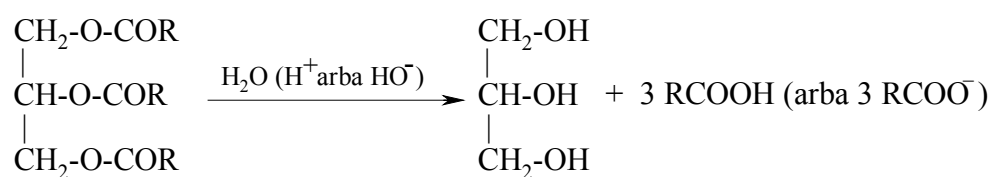
Pagrindiniuose riebalų molekulių struktūriniuose fragmentuose vyrauja nepoliniai (C-C, C-H) ryšiai. Dėl to riebalų molekulėms būdingos hidrofobinės (lipofilinės) savybės. Riebalai gerai tirpsta organiniuose tirpikliuose: benzine, eteryje, chloroforme, o aliejai naudojami parfumerijoje kvapniosioms medžiagoms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

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

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

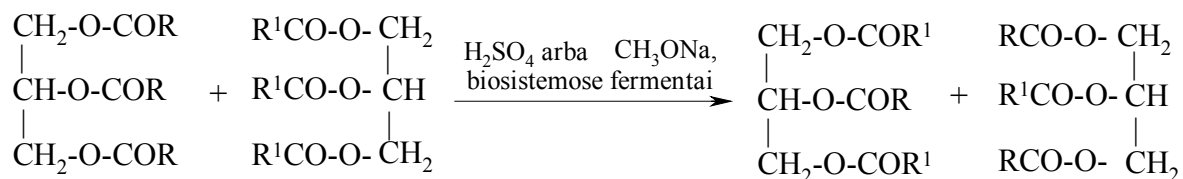
- *Cheminės riebalų savybės*
- *Hidrolizė*

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



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

- *Riebalų transacilinimas (peresterinimas)*



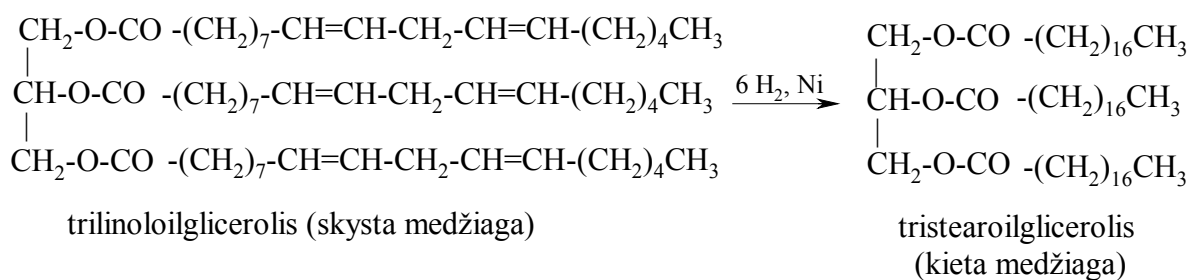
Tarpmolekulinis ir vidinis molekulinis transacilinimas keičia riebalų ir aliejų savybes. Ši reakcija taikoma maisto pramonėje gaminant maistinius riebalus su užsibrėžtomis savybėmis.

- *Riebalų jungimosi reakcijos*

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

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

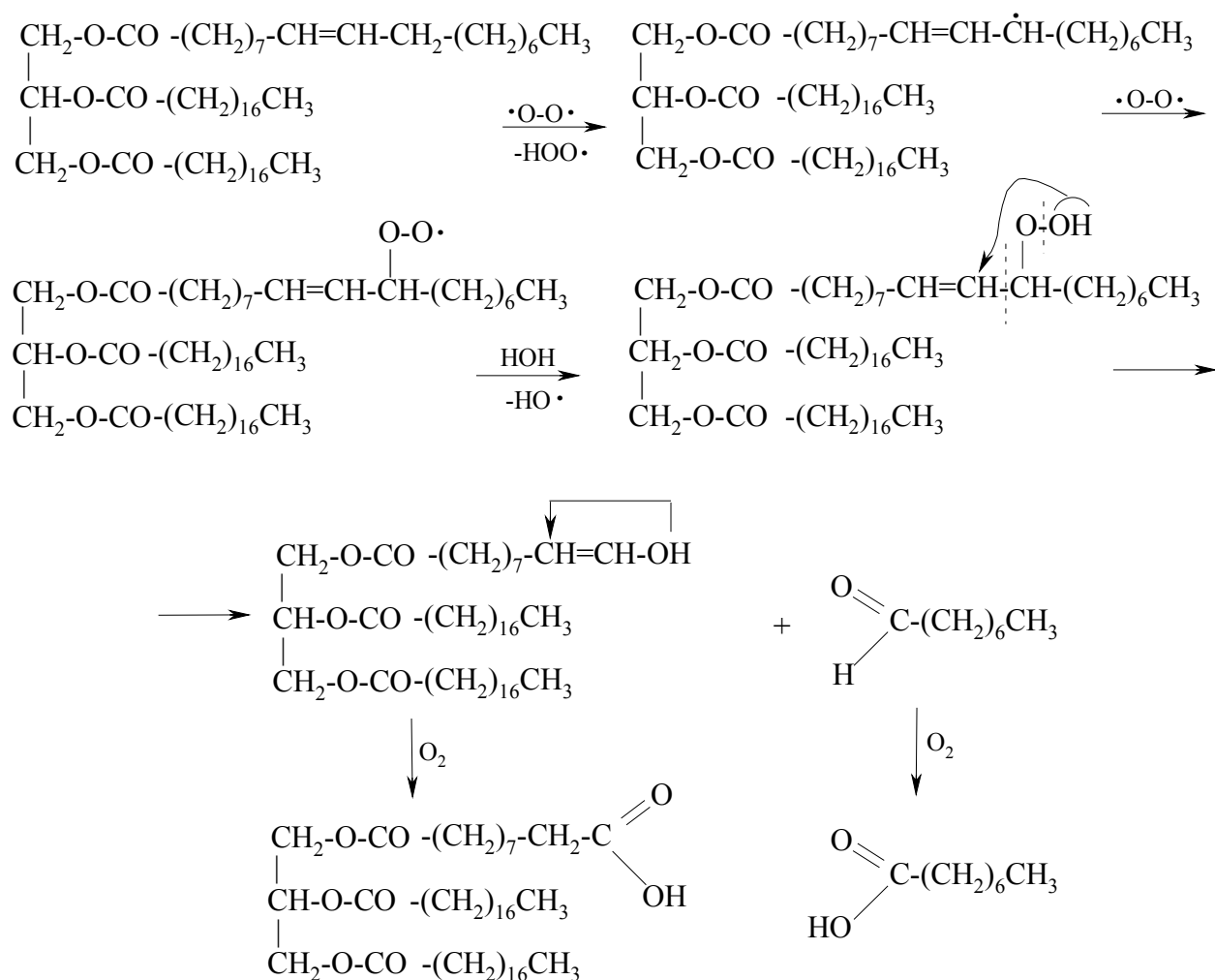
Riebalai pramonėje hidrinami dideliame slėgyje, 160-200°C temperatūroje, naudojant katalizatorius.



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

• *Riebalų oksidavimo reakcijos*

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



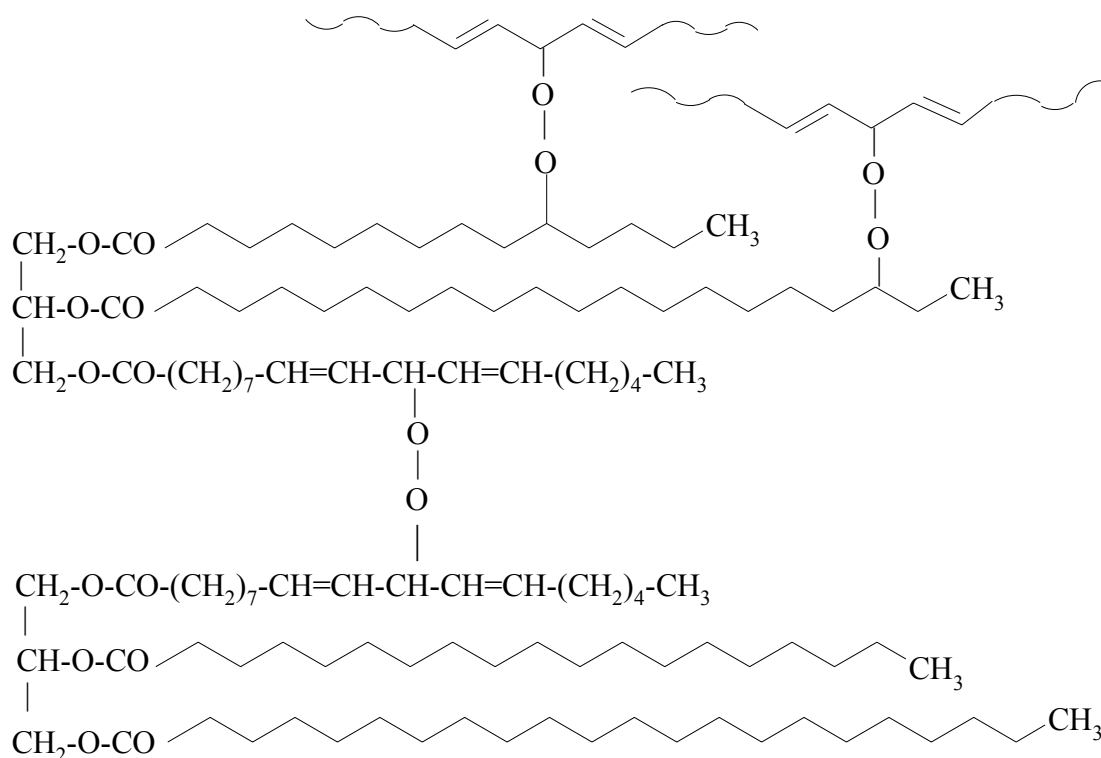
Radikalinės oksidacijos procesų pažeisti lipidai, esantys ląstelės membranose, padaro jose skylės. Ląstelės tampa laidžios įvairioms medžiagoms ir žūva. Tai viena iš spindulinės ligos požymių.

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

- *Riebalų polimerizacijos reakcijos*

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

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



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

- *Vaškai*

Vaškai - tai sočiųjų arba nesočiųjų riebalų monokarboksirūgščių ir didelės molekulinės masės linijinės struktūros pirminių monohidroksilinių alkoholių esterių mišinys. Vaškus sudarančios rūgštys ir alkoholiai dažniausiai turi lyginį C atomų skaičių (C_{16} - C_{36}). Be to, jų sudėtyje yra laisvųjų riebalų rūgščių, alkoholių bei didesnės molekulinės masės angliavandenilių.

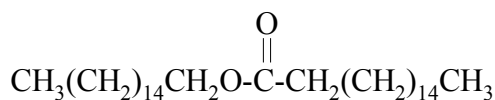
Vaškai tirpsta organiniuose tirpikliuose, netirpsta H_2O . Daugelis vaškų lydosi $40-90^{\circ}C$ temperatūroje.

Vaškai hidrolizuojasi sunkiau nei riebalai.

Vaškai skirstomi į augalų ir gyvūnų. Augaluose vaškai sudaro apie 80% visų lipidų kiekio. Augalų vaškų sudėtyje yra daug alkanų. Augalų vaškai sudaro lapų, sėklų, vaisių ir uogų apsaugines plėveles, kurios augalus saugo nuo kenkėjų, ligų, o taip pat ir nuo bereikalingo vandens praradimo. Augaliniai vaškai taikomi farmakologijoje ir kosmetikoje.

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

Iš jūrų žinduolio kašaloto galvos išskirtas kietas vaškas spermacetas ir skystas vaškas – spermaceto aliejus. Spermacete daugiausia yra cetilpalmitato:



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

6.3. Sudėtiniai lipidai

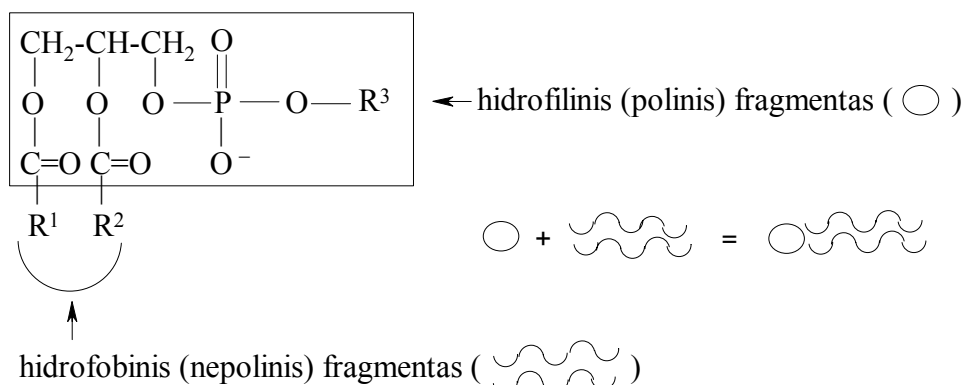
Dalyvaujančių hidrolizės reakcijose sudėtinių lipidų molekulės skiriasi nuo riebalų molekulių tuo, kad turi pakankamai galingą hidrofilinį (polinį) fragmentą, kurį sudaro glicerolis, fosforo rūgšties dariniai arba sacharidas, ir du lipofilinius (nepolinius) fragmentus - angliavandenilių radikalus. Jie yra efektyvios paviršinio aktyvumo medžiagos

(PAM), galinčios sąveikauti su riebalais ir su vandeniu. Šie junginiai yra biologinių membranų struktūriniai komponentai. Juos žymi

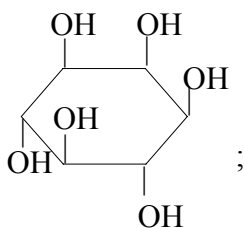


- *Fosfolipidai*

Gamtiniai fosfolipidai yra L-fosfatido rūgšties dariniai:



čia $\text{R}^3 - \text{OH}$: $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{OH}$,
 A - etanolaminas B - cholinas C - serinas



D - inozitas

R_1CO - sočiosios riebalų rūgšties acilas;

R_2CO - nesočiosios riebalų rūgšties acilas

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

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

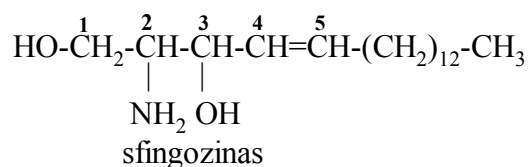
C - *Fosfatidilserinai* išskirti iš širdies raumėnų, smegenų ir kepenų.

D - *Fosfatidilinozitolai* išskirti iš širdies ir kepenų ląstelių.

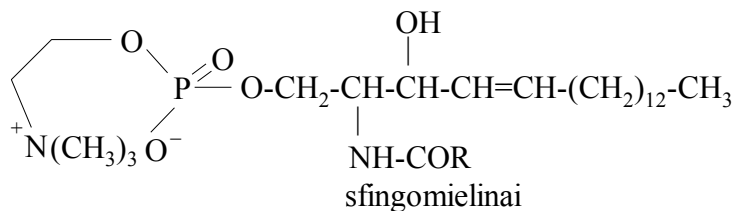
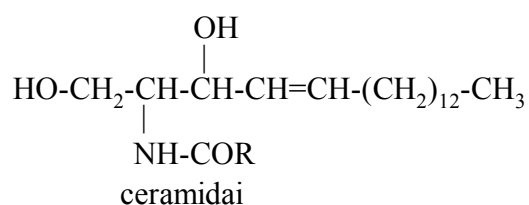
Fosfolipidai - ląstelių membranų (vidinių pertvarų) sudėtinė dalis.

- *Sfingolipidai*

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



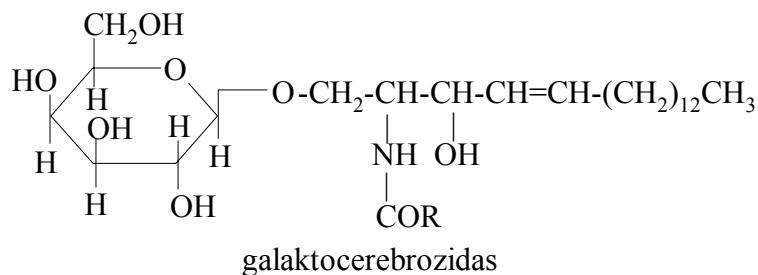
Labiausiai paplitę sfingolipidai yra ceramidai ir sfingomielinai.



Čia RCO - riebalų rūgščių acilas

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

- *Glikolipidai*

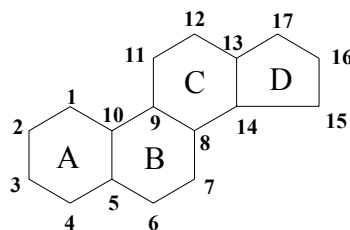


Glikolipidai įeina į nervinio audinio sudėtį, reguliuoja ląstelės augimą.

- *Mažmolekuliai bioregulatoriai*

- *Steroidai*

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

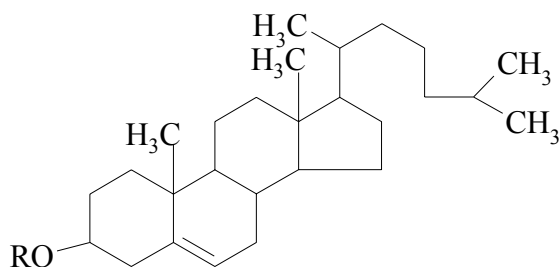


Gamtiniuose steroiduose C₁₀ ir C₁₃ atomai yra susijungę su CH₃ grupe, C₁₇ - su alkilo (R) grupe, o C₃-padėtyje dažniausiai yra deguoniniai pakaitai (OH, OR ar =O).

Steroidai priklauso izoprenoidų grupei. Juos sintetina augalai. Gyvūnai steroidus pasisavina su augaliniu maistu ir pieno produktais.

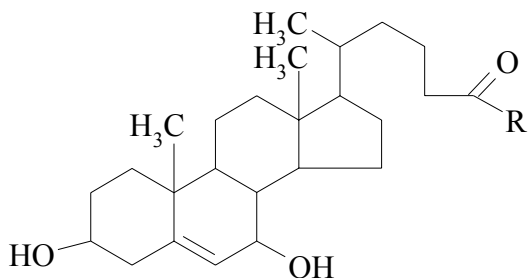
Policiklinei sistemai nebūdingi konformaciniai virsmai. α-Padėtis - pakaitai po žiedo plokštuma, β-padėtis - pakaitai virš žiedo plokštumos.

Tarp steroidinių hormonų labiausiai paplitęs yra cholesterolis. Jam būdingos alkeno ir antrinio alkoholio savybės.



cholesterolis (R=H)
acilcholesterolis (R=R¹CO)

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

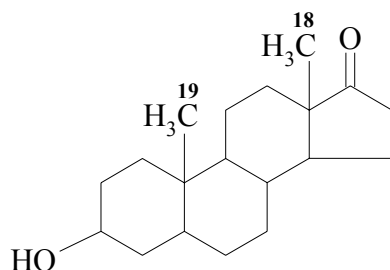


cholios rūgštis (R= OH)
glikocholio rūgštis (R=NHCH₂COOH)
taurocholio rūgštis [R=NH(CH₂)₂SO₃H]

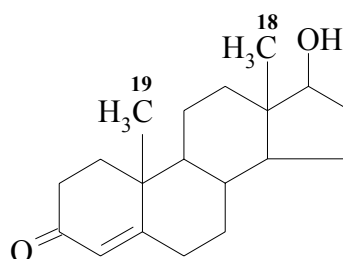
Pastarosios karboksigrupė reaguoja su aminorūgščių glicino H₂NCH₂COOH arba taurino H₂N(CH₂)₂SO₃H aminogrupėmis ir susidaro amidai - glikocholio bei taurocholio rūgštys (reakciją katalizuoja CoA ir ATP). Visose tulžies rūgštyse polinės grupės išsidėsto vienoje žiedo plokštumoje, paversdamos ją hidrofiline, o priešingą pusę - lipofiline. Todėl tulžies rūgščių anijonai yra efektyvios PAM. Su riebalais jos sudaro organizmo lengvai pasisavinamas ir virškinamas emulsijas. Be to, tulžies rūgštys tirpina cholesterolį ir trukdo jam nusėsti tulžyje (gydo nuo akmenligės).

Cholesterolis - steroidinių hormonų pirmtakas. Jiems priklauso vyriškieji lytiniai hormonai (androgenai) bei kortikosteroidai (antinksčių žievės hormonai).

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



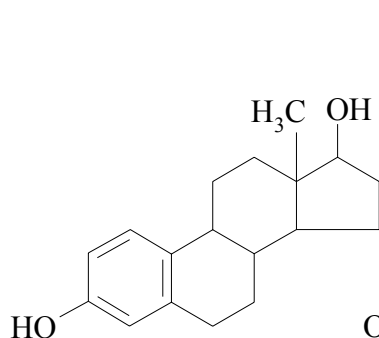
androsteronas



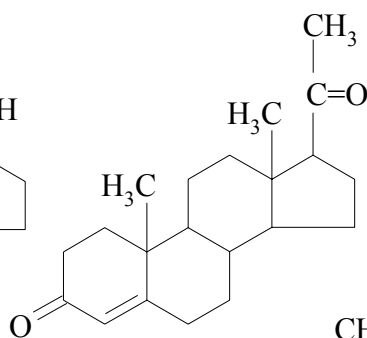
testosteronas

Pastarasis be poveikio lytinei sistemai dar pasižymi anaboliniu efektu, apsprendžiančiu būdingą vyriškąją muskulatūrą. Panašios struktūros preparatus, pvz., 19-nortestosteroną (*nor* -reiškia, kad C₁₉ neturi CH₃ grupės) vartoja sunkiaatlečiai ir kultūristai norėdami greitai užsiauginti raumenų masę, kadangi jie skatina baltymų sintezę. Tačiau reikia turėti galvoje ir neigiamą jų poveikį, pasireiškiantį spermatozoidų susidarymo slopinimu.

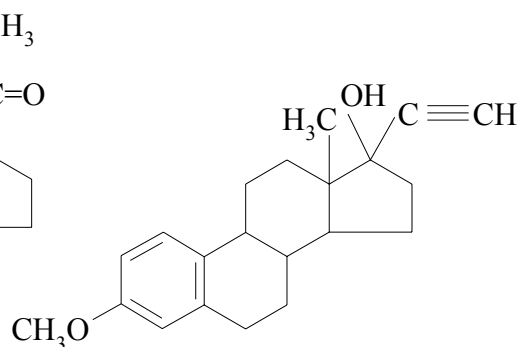
Moterų lytinę sistemą reguliuoja du hormonai: estradiolis (kontroliuoja menstruacinį ciklą) ir progesteronas (kontroliuoja nėštumo procesus). Moteriškieji sintetiniai peroraliniai kontraceptikai, trukdantys ovuliacijai, pvz., mestranolis, yra panašios į moteriškuosius hormonus struktūros.



estradiolis

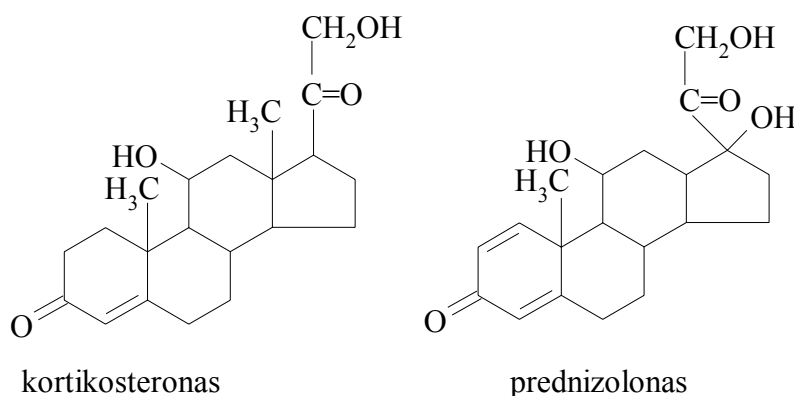


progesteronas



mestranolis

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



Kortikosteronas - insulino antagonistas, didinantis cukraus kiekį kraujyje.

Prednizolonas - sintetinis kortikosteroidas, aktyvesnis už gamtinius analogus. Jis vartojamas reumato, bronchinės astmos, alerginėms bei kitoms ligoms gydyti.

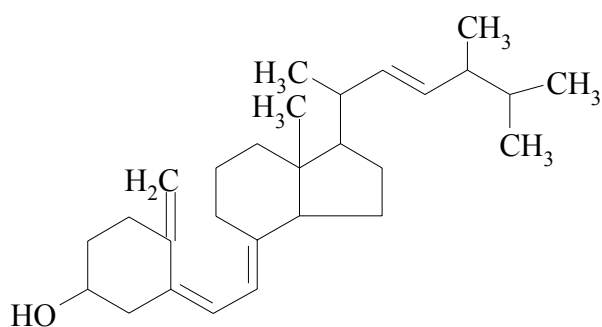
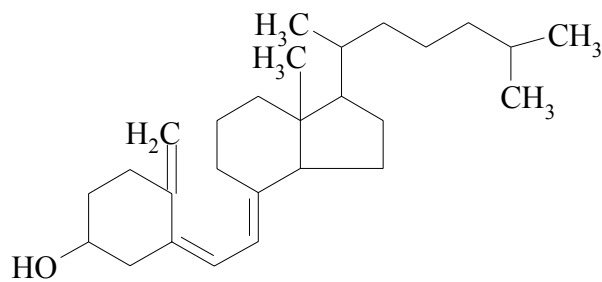
- *Riebaluose tirpūs vitaminai*

Vitaminais vadinamos mažos molekulinės masės organinės medžiagos, kurių nedideli kiekiai būtini pilnavertei žmogaus ir gyvūnų organizmų veiklai. Jie yra daugelio fermentų, o kartais ir hormonų, sudėtinė dalis.

Vitaminai skirstomi į dvi grupes: vandenyje tirpius ir riebaluose tirpius. Pastarųjų apžvalgą pradėsime D grupės vitaminais, susidarantiems iš steroidų.

- *Vitaminai D*

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

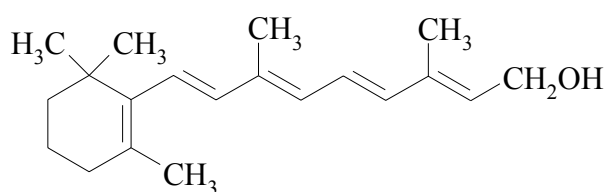
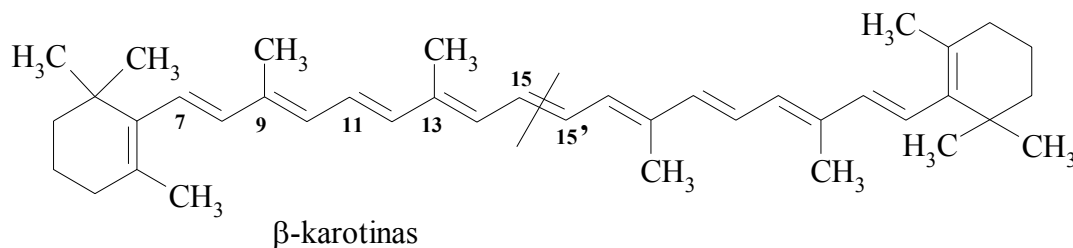
ergokalciferolis (vit. D₂)cholecalciferolis (vit. D₃)

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

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

- *Vitaminai A*

Vitaminai A vadinami augimo faktoriumi. Trūkstant vitamino A silpnėja regėjimas, lėtėja augimas, vyksta bendras organizmo nusilpimas ir mažėja atsparumas infekcijoms. Labiausiai paplitęs vitaminas A₁, kuris dar vadinamas retinoliu.

vitaminas A₁ (retinolis)

β-karotinas

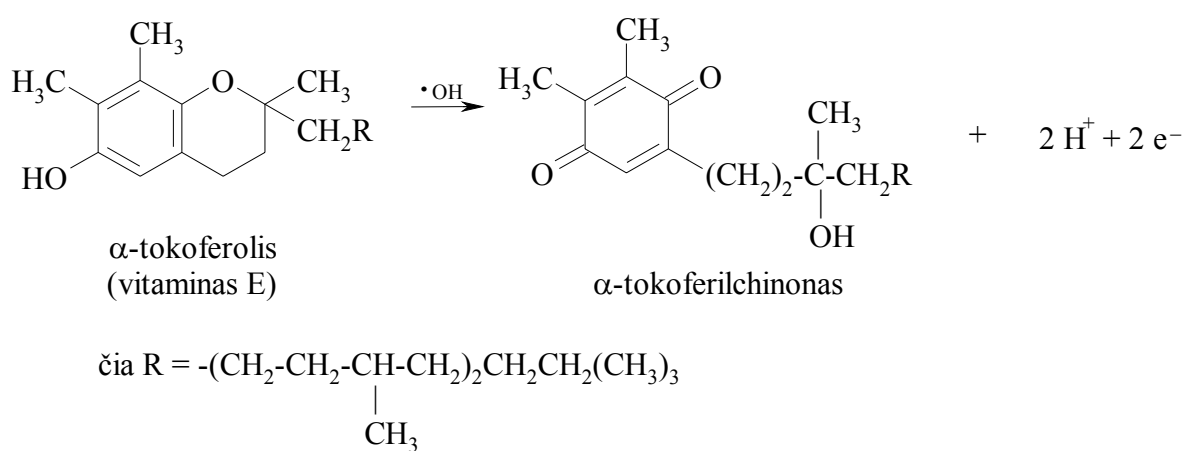
Vitamino A₁ žmogus gauna su gyvuliniais, o provitamino β-karotino - su augaliniais maisto produktais. Šio vitamino daugiausiai yra kepenyse, žuvų taukuose, svieste. β-Karotino daugiausia randama morkose, pomidoruose, kopūstuose bei pipiruose.

Vitaminas A₁ ir β-karotinas yra izoprenoidai.

Vitaminai A gerai tirpsta lipofilinėje audinių dalyje. Dėl konjuguotų dvigubųjų ryšių jie pasižymi reduktorių savybėmis ir reiškiasi kaip antioksidatoriai, ribodami laisvaradikalinį oksidavimą audiniuose ir saugodami pastaruosius nuo degeneracinių procesų.

- *Vitaminai E*

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



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

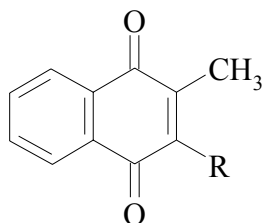
Kaip struktūriniai biomembranų komponentai, vitaminai E jas stabilizuoja ir apsaugo nuo oksidavimo.

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

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

- *Vitaminai K*

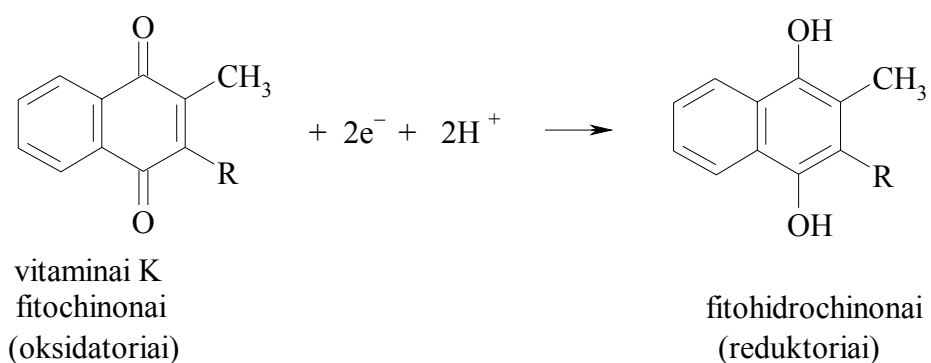
Vitaminai K yra 2-metil-1,4-naftochinono dariniai.



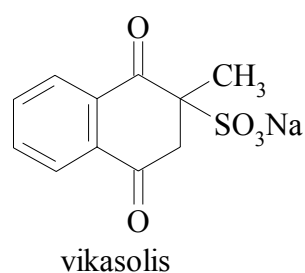
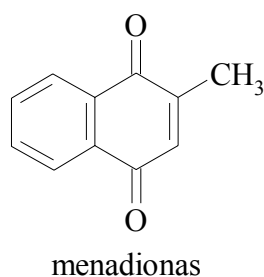
Vitaminas K₁ (augalų): R = sotusis, nedaug išsišakojęs radikalas, turintis C₂₀ atomų.

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

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



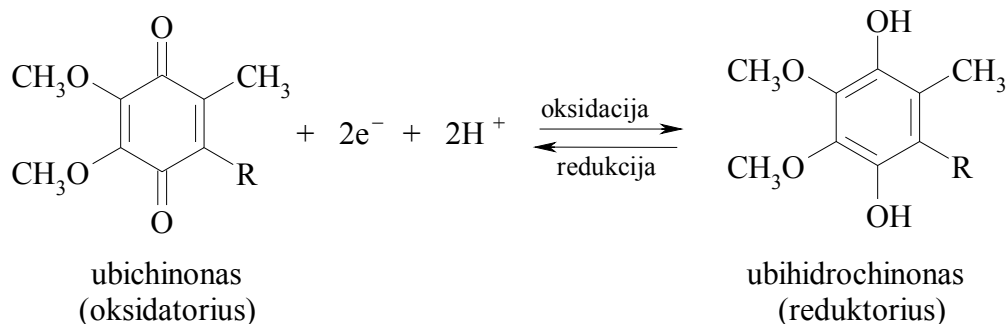
Vitaminai K reguliuoja normalų kraujo krešėjimą. Gydymui vartojami sintetiniai analogai menadionas ir vikasolis.



- *Vitaminai Q (ubichinonai)*

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

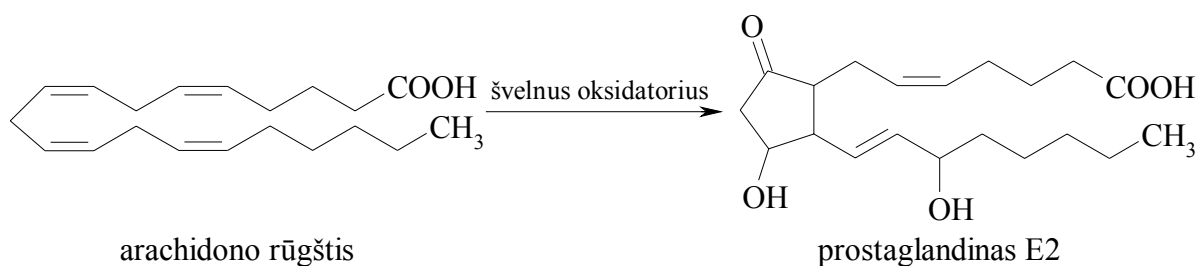
Ubichinonai organizme gali oksiduoti ir redukuoti biosubstratus, o taip pat surišti atsiradusius ląstelėse laisvuosius radikalus.



R = nesotusis (nuo 6 iki 10 dvigubųjų ryšių), nedaug išsišakojęs radikalas, turintis C₃₀-C₅₀ atomų.

- *Prostaglandinai*





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



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

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

Išmokę šį skyrių turite žinoti:

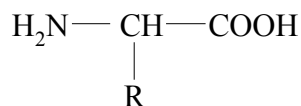
-  *riebalų ir aliejų struktūros ypatumus, hidrolizės, transacilinimo, jungimosi bei polimerizacijos reakcijas;*
-  *vaškų struktūros bei sudėties ypatumus;*
-  *fosfolipidų, sfingolipidų bei glikolipidų struktūros ir savybių ypatumus;*
-  *steroidų, riebaluose tirpių vitaminų ir prostaglandinų struktūros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

7. AMINORŪGŠTYS, PEPTIDAI IR BALTYMAI

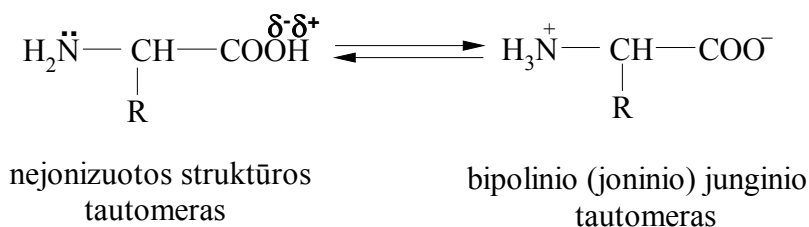
Aminorūgštimis vadinami karboksirūgščių dariniai, turintys vieną arba daugiau aminogrupių. Aminorūgščių struktūroje dar gali būti hidroksi-, merkpto- ir kitų funkcinių grupių. Aminorūgštys labai svarbios gyviems organizmams. Gyvieji organizmai pasižymi nuostabia savybe. Jie geba sujungti aminorūgštis tarpusavyje įvairiausiais dariniais ir sekomis ir sudaryti įvairius poliamidus: peptidus ir baltymus, pasižyminčius gyvybiškai svarbiomis savybėmis. Peptidų sudėtyje yra iki 100, o baltymų – virš 100 aminorūgščių.

7.1. α -Aminorūgščių struktūra, klasifikavimas ir fizikinės savybės

Pagal amino- ir karboksigrupių tarpusavio išsidėstymą anglies atomų grandinėje aminorūgštys skirstomos į α , β , γ , ... ω -aminorūgštis. α -Aminorūgštyse amino- ir karboksigrupės yra prie to paties anglies atomo. Nors iš gamtinių objektų yra išskirta virš 300 įvairių aminorūgščių, tačiau į daugumos peptidų ir baltymų sudėtį įeina 20 ypač svarbių aminorūgščių. Visos jos yra α -aminorūgštys:



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



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

α -Aminorūgštys pagal jonizacines savybes bei poliškumą skirstomos į 4 grupes.

10 lentelė. Baltymų α -aminorūgštys

Pavadinimas	Formulė	Kodas	pKa (NH ₃ ⁺)	pKa (COOH)	pKa (R)	pI
1	2	3	4	5	6	7
<i>1. α-Aminorūgštys su nepoliniu (hidrofobiniu) R pakaitu</i>						
Alaninas	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ala, A	9.69	2.34		6.01
Valinas (nepakeičiamoji)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$	Val, V	9.62	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)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	Ile, I	9.68	2.36		6.02
Prolinas	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}^+ - \text{C} - \text{COO}^- \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \quad \text{C} \\ \quad \\ \quad \text{H}_2 \end{array}$	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
Triptofanas (nepakeičiamoji)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C}_8\text{H}_6\text{N} \end{array}$	Trp, W	9.38	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

10 lentelės tęsinys

1	2	3	4	5	6	7
2. α-Aminorūgštys su poliniu (hidrofiliniu) R pakaitu						
Glicinas	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$	Gly, G	9.60	2.34		5.97
Serinas	$\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}} - \text{COO}^-$	Ser, S	9.15	2.21		5.68
Treoninas (nepakeičiamoji)	$\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{OH}}{\text{CH}} - \text{COO}^-$	Thr, T	9.10	2.09		5.60
Asparaginas	$\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{CH}_2 - \text{CONH}_2}{\text{CH}} - \text{COO}^-$	Asn, N	8.80	2.02		5.41
Glutaminas	$\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CONH}_2}{\text{CH}} - \text{COO}^-$	Gln, Q	9.13	2.17		5.65

3. Rūgštinės α -aminorūgštys

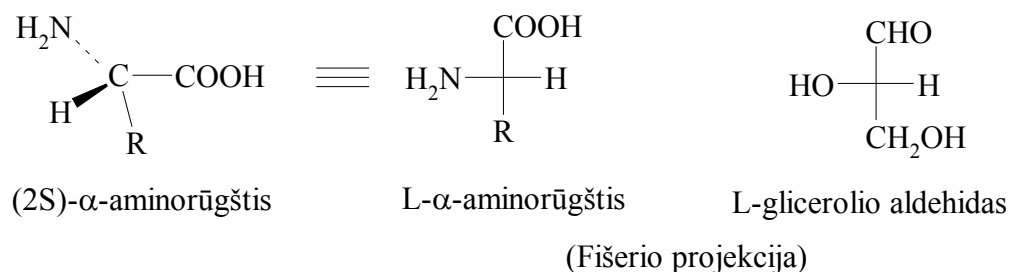
Asparto rūgštis	$\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{CH}_2 - \text{COOH}}{\text{CH}} - \text{COO}^-$	Asp, D	9.60	1.88	3.65	2.77
Glutamo rūgštis	$\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}}{\text{CH}} - \text{COO}^-$	Glu, E	9.67	2.17	4.32	3.24
Cisteinas	$\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{CH}_2 - \text{SH}}{\text{CH}} - \text{COO}^-$	Cys, C	8.18	1.96	10.28	5.07
Tirozinas	$\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}}{\text{CH}} - \text{COO}^-$	Tyr, Y	9.11	2.20	10.07	5.66

10 lentelės tęsinys

1	2	3	4	5	6	7
4. Bazinės α-aminorūgštys						
Lizinas (nepakeičiamoji)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ (\text{CH}_2)_4-\text{NH}_3^+ \end{array}$	Lys, K	8.95	2.18	10.53	9.74
Argininas	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ (\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}^+=\text{N}_2 \end{array}$	Arg, R	9.04	2.17	12.48	10.76
Histidinas (nepakeičiamoji)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \end{array}$	His, H	9.17	1.82	6.00	7.59

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

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



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

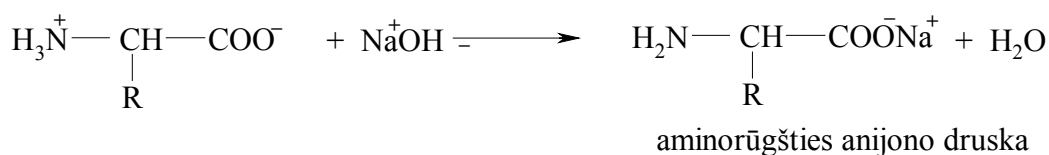
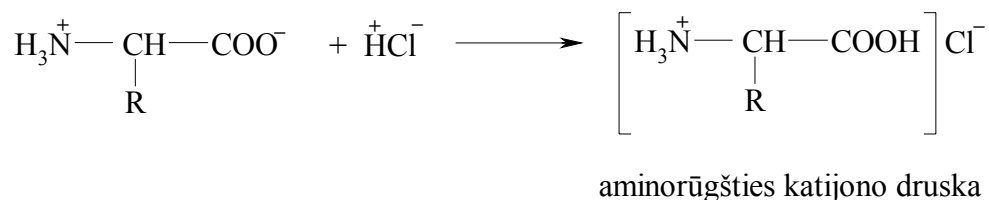
lizino, metionino, treonono, triptofano ir fenilalanino nesintetina. Šios 9 α -aminorūgštys turi būti gaunamos su maistu ir vadinamos nepakeičiamosiomis aminorūgštimis.

7.2. α -Aminorūgščių cheminės savybės

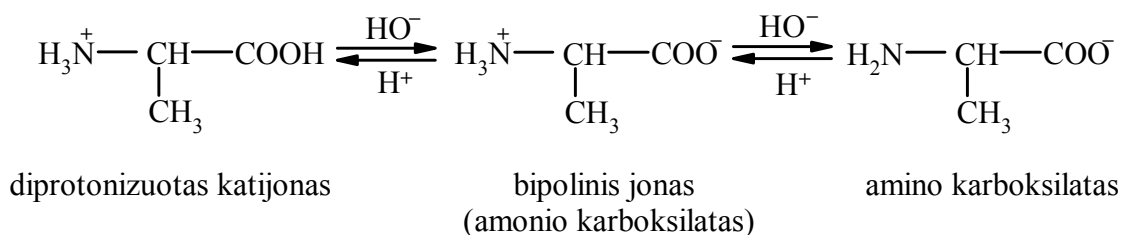
α -Aminorūgščių cheminių savybių savotiškumą apsprendžia dviejų funkcinų grupių su aiškiai priešingomis savybėmis buvimas jų molekulėse.

- *Rūgštinės-bazinės savybės ir prototropinė tautomerija*

Aminorūgštys reaguoja su rūgštimis ir bazėmis:



Aminorūgščių egzistavimo forma vandens tirpaluose priklauso nuo pH, pvz., alanino:



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

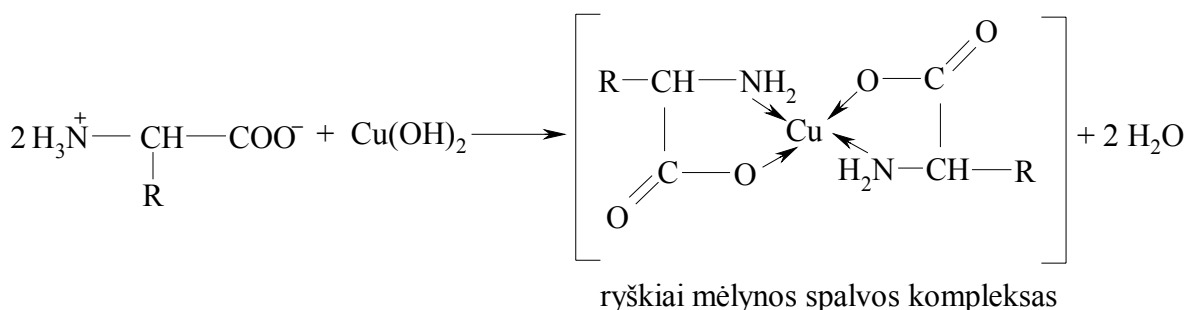
α -Aminorūgščių, turinčių dvi pKa reikšmes, pI gali būti apskaičiuojamas tokia formule:

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

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

- *Kompleksodara*

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



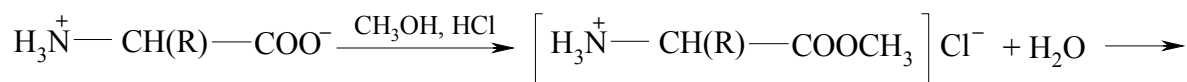
Rūgštinės ir bazinės α -aminorūgštys yra aktyvesni ligandai, negu neutralios α -aminorūgštys. Ypač aktyvūs kompleksodaros reakcijose su biometalais yra cisteinas ir histidinas, turintys lengvai poliarizuojamas merkapto- ir imidazolo grupes. Šių α -aminorūgščių aktyvumas kompleksodaros reakcijose išlieka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

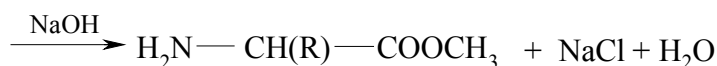
- *Elektrofilinės-nukleofilinės savybės*

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

- *Acilinimo reakcijos*

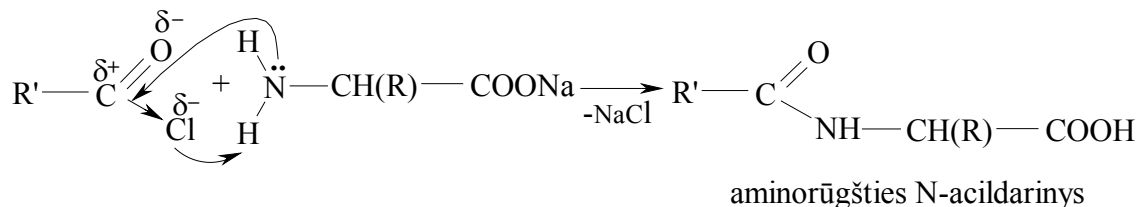
Aminorūgštys acilina nukleofilus, pvz., alkoholius:





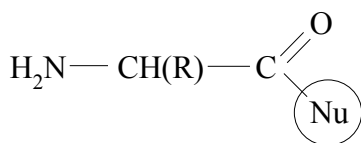
aminorūgšties metilesteris

Jų aminogrupė gali būti acilinama, pvz., acilhalogenidu:

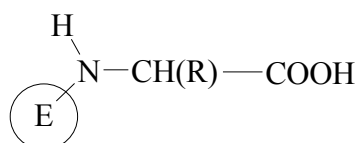
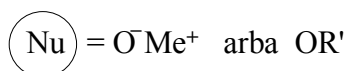


Aminorūgščių karboksigrupė apsaugoma (blokuojama) šarminėje terpėje paverčiant jas druskomis (metalų karboksilatais) arba esteriais. Aminorūgščių metalų karboksilatai ir esteriai neturi rūgštinių savybių, bet turi bazinių savybių.

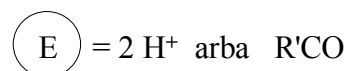
Aminorūgščių aminogrupė blokuojama rūgštinėje terpėje susidarant druskai arba acilinant. Aminorūgščių diprotonizuotas katijonas ir N-acildarinys neturi bazinių savybių, bet turi rūgštinių savybių.



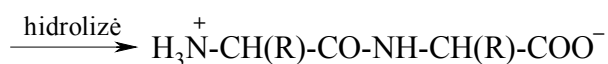
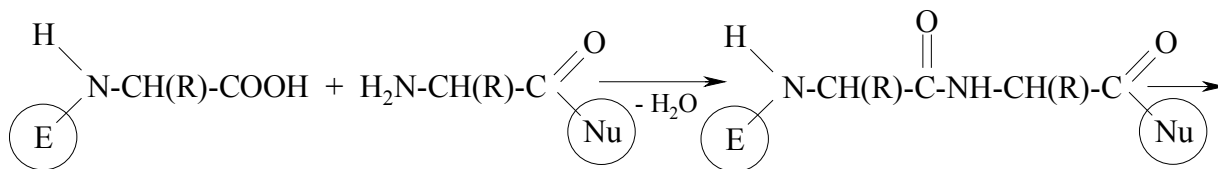
aminorūgštis su
apsaugota karboksigrupe



aminorūgštis su
blokuota aminogrupė



Acilinant aminorūgštis su blokuota karboksigrupe aminorūgštimis su blokuota aminogrupė susidaro dipeptidai.

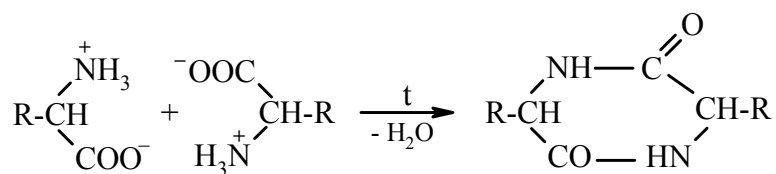


dipeptidas

-CO-NH-

peptidinis (amidinis) ryšys

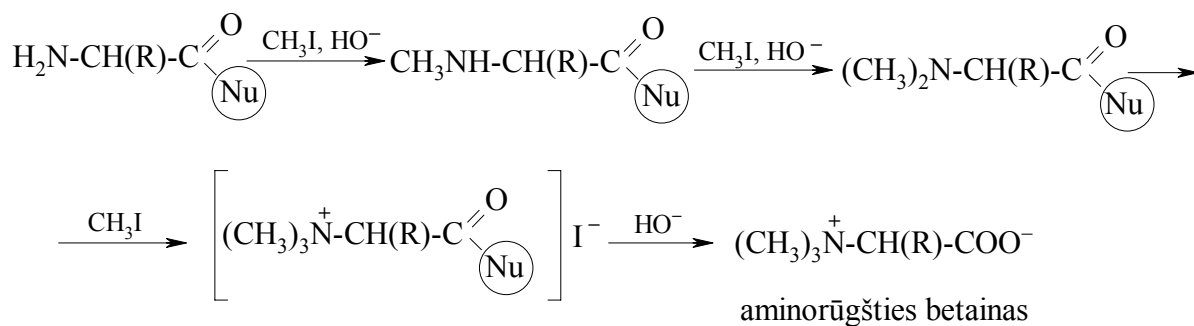
Nesant apsauginių grupių dvi aminorūgščių molekulės reaguoja tarpusavyje acilindamos viena kitą:



diketopiperazinas

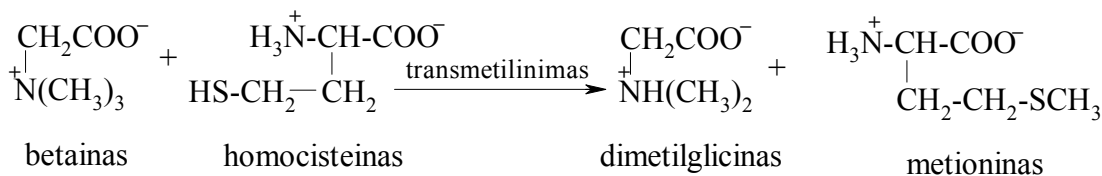
• *Alkilinimo reakcijos*

Aminorūgštys su blokuota karboksigrupe laisva aminogrupe reaguoja su halogenalkanais, pvz., jodmetanu:

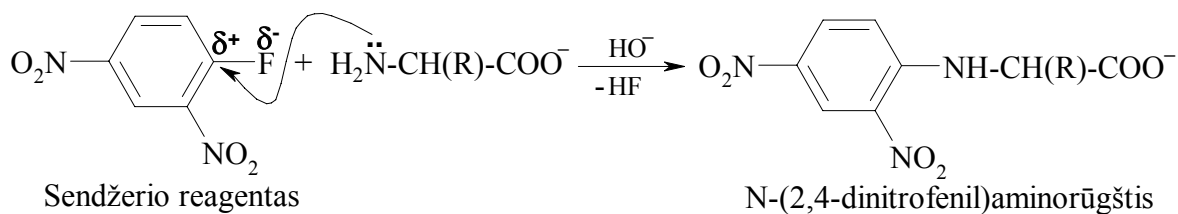


aminorūgšties betainas

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

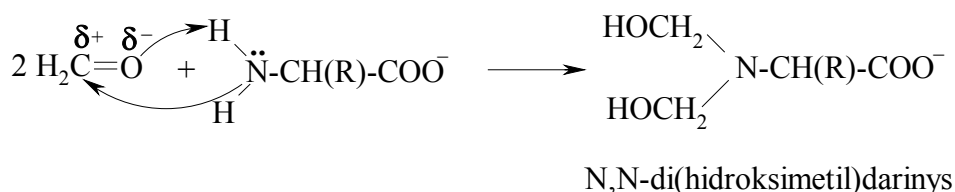


Alkilinimo reakcijoms priskiriama ir aminorūgščių reakcija su Sendžerio reagentu:



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

- *Sąveika su formaldehidu*



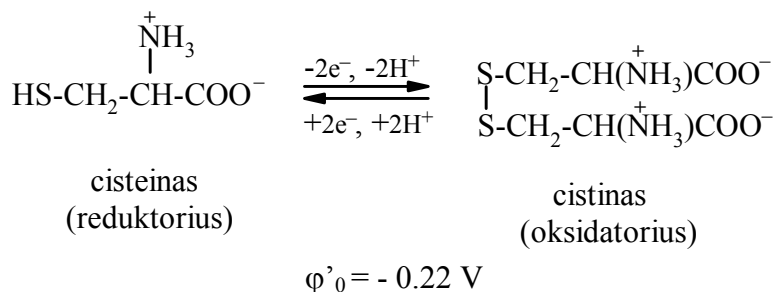
Formaldehidas, reaguodamas su baltymų aminogrupėmis, negrįžtamai denatūruoja baltymus. Tuo paaiškinamas didelis formaldehido toksiškumas ir jo gebėjimas naikinti mikroorganizmus arba jų sporas (sterilizuoti).

- *Oksidacinės-redukcinės savybės*

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

- *Tiol-disulfidinė pusiausvyra*

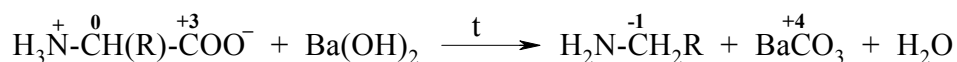
Cisteinas, kaip ir visi tioliai, yra reduktorius. Jis lengvai oksiduojasi virsdamas disulfidu cistinu, gebančiu lengvai redukuotis.



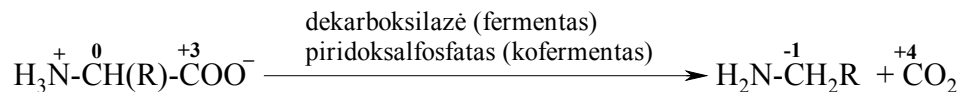
Ši konjuguota oksidacinė redukcinė pora pasižymi šiek tiek didesniu gebėjimu redukuoti negu oksiduoti. Todėl cisteinas yra efektyvus antioksidatorius, apsaugantis organizmą nuo stiprių oksidatorių. Be to, jis buvo pirmasis preparatas spindulinei ligai gydyti.

- *Dekarboksilinimas*

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

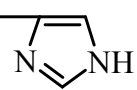
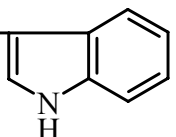


Organizme α -aminorūgščių dekarboksilinimo reakcija vyksta fermento ir kofermento įtakoje:



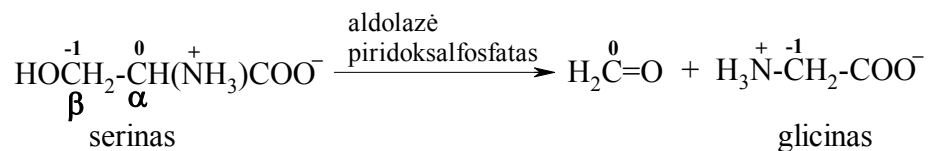
Ši reakcija lengvai vyksta gyvūnų ir augalų organizmuose, tačiau ypač lengvai – mikroorganizmuose.

α -Aminorūgštims dekarboksilinantis organizme sintetinasi biogeniniai aminai, atliekantys svarbias biologines funkcijas.

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

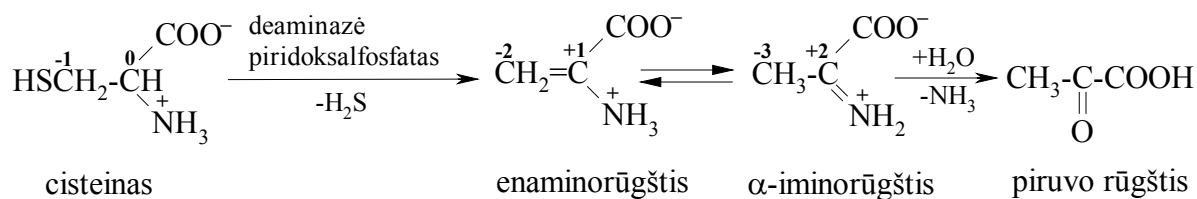
- $C_\beta - C_\alpha$ ryšio aldolinis skilimas

Reakcija būdinga serinui ir treoninui.

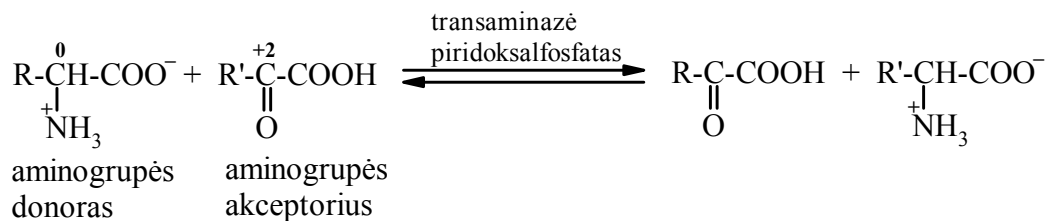


- Tiesioginis deamininimas (eliminavimo reakcija)

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



- *Transamininimas (peramininimas)*

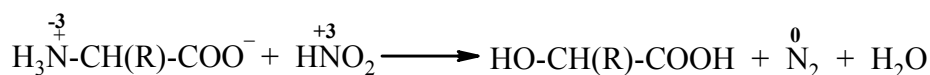


Šia reakcija reguliuojamas aminorūgščių kiekis organizme.

- *Oksidacinis deamininimas*

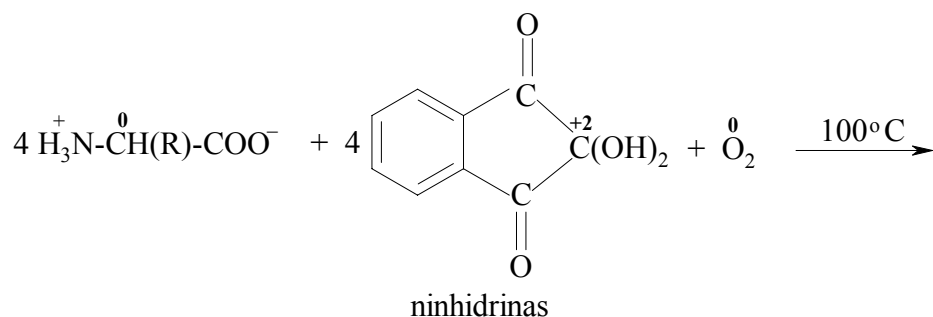
Šis procesas būdingas α -aminorūgštims, kai jos veikiamos oksidatoriais. Reakcija vyksta laboratorinėmis sąlygomis bei organizme.

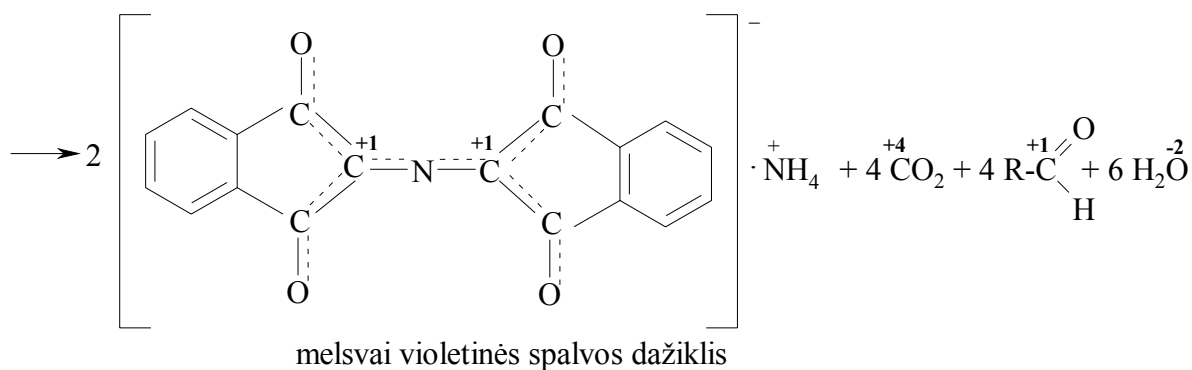
- *Reakcija su HNO_2*



Reakcija taikoma aminogrupėms aminorūgštyse ir baltymuose nustatyti.

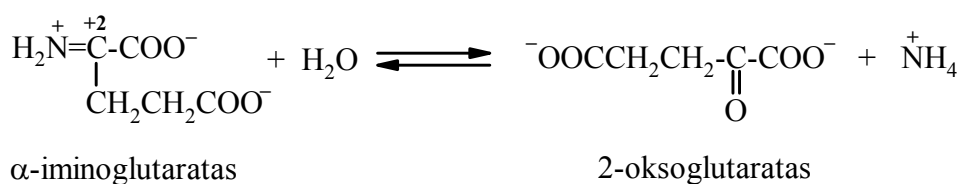
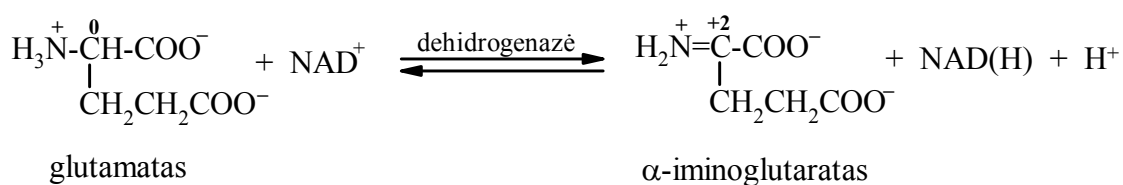
- *Sąveika su ninhidrinu*





- *Sąveika su dehidrogenaze*

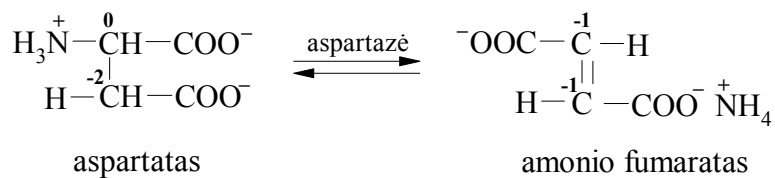
Organizme oksidaciniame deamininime dalyvauja alaninas, asparto ir glutamo rūgštys.



Organizme vyksta ir grįžtamoji reakcija – redukcinis oksorūgščių amininimas.

- *Vidinis molekulinis deamininimas*

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

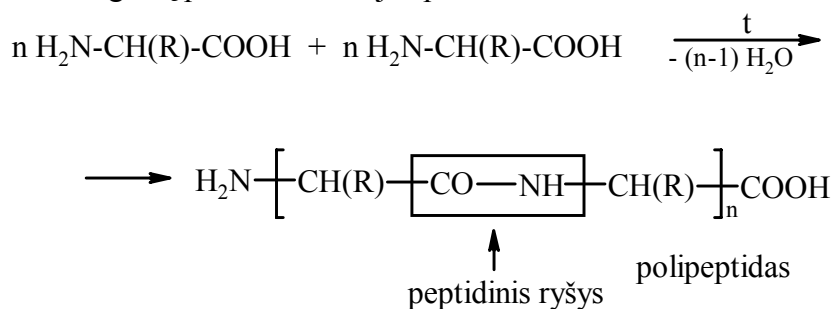


Mikrobiologijos pramonėje grįžtamoji reakcija iš fumaro rūgšties sintetinama L-asparto rūgštis.

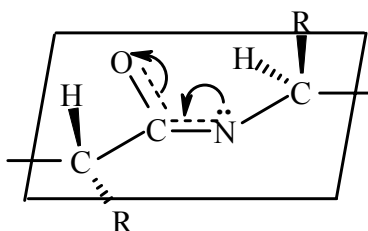
7.3. Peptidų struktūra ir savybės

Peptidai – biosubstratai, sudaryti iš aminorūgščių liekanų. Skirstomi į mažamolekulius (oligopeptidus), kurių sudėtyje yra iki 10 aminorūgščių liekanų, ir polipeptidus, kurių sudėtyje yra 11-100 aminorūgščių liekanų.

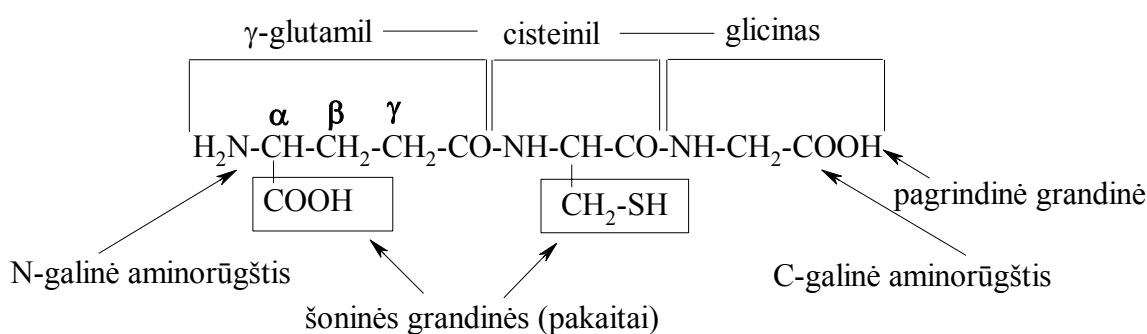
Peptidai – aminorūgščių polikondensacijos produktai:



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



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

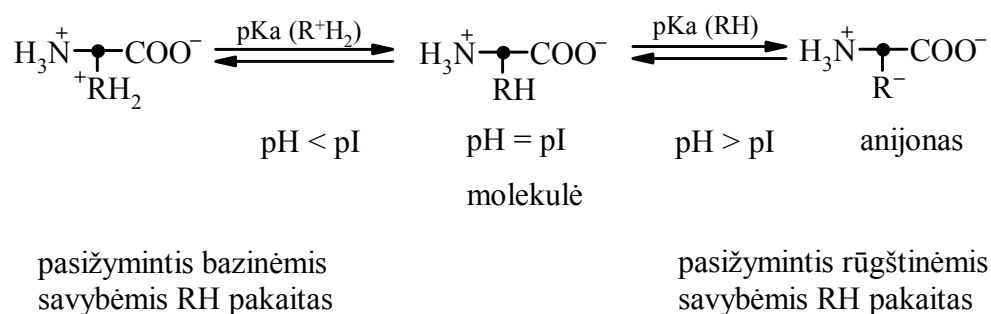


Tripeptidas γ-glutamilcisteinilglicinas; γ-Glu-Cys-Gly (glutacionas).

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

- *Rūgštinės-bazinės savybės*

Peptidai, panašiai kaip aminorūgštys, yra amfolitai.



Organizme peptidų rūgštinių-bazinių virsmų pagrindu funkcionuoja peptidinės buferinės sistemos.

- *Kompleksodara*

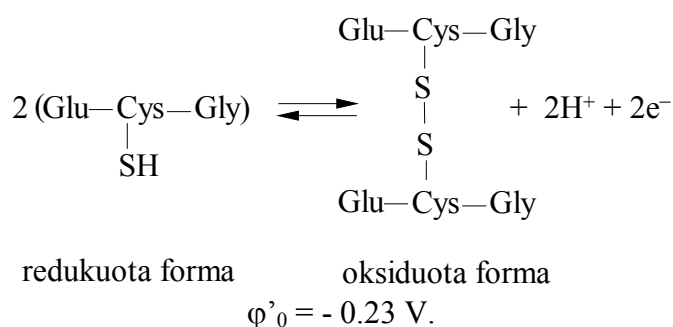
Daugelis peptidų yra ligandai ir sudaro su kompleksodariais nevienodo patvarumo kompleksinius junginius. Peptidai valinomicinas ir gramicidinas S yra ne tik antibiotikai, bet ir jonoforai (padidinantys biomembranos pralaidumą jonams), transportuojantys per ląstelės membraną K^+ ir Na^+ katijonus.

Valinomicino ciklinė molekulė panaši į riostainį, kurio išorinis paviršius yra hidrofobinis, o vidinis – polinis; ertmė atitinka K^+ matmenis.

Gramicidino S molekulė panaši į vamzdelį, kurio išorinis paviršius hidrofobinis, o vidinis – polinis. Juo pernešami vienvalečiai katijonai: Na^+ , K^+ ir kt., tačiau dažniausiai Na^+ katijonai.

- *Oksidacinės-redukcinės savybės*

Gyvūnų, augalų ir bakterijų ląstelėse yra tripeptido glutathiono (GSH), kuris aktyviai dalyvauja oksidacijos-redukcijos reakcijose, iš redukuotos formos (GSH) pereidamas į oksiduotą (GS-SG) ir atvirkščiai:



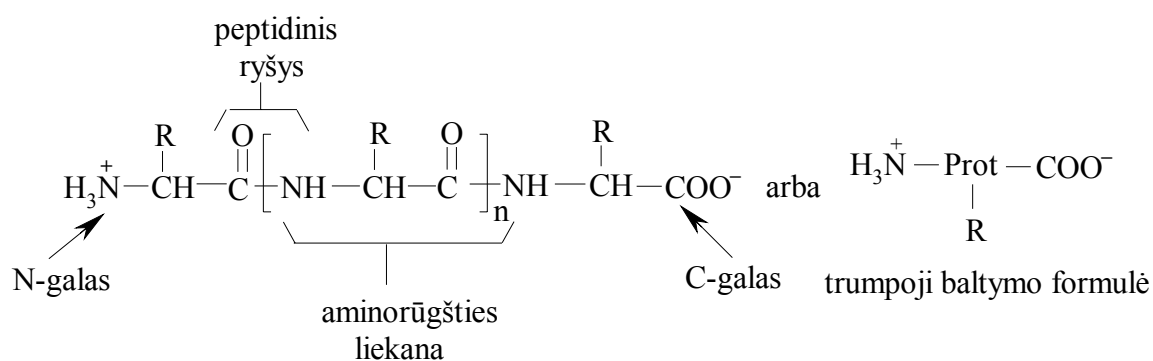
Redukuota glutationo forma yra antioksidatorius, neutralizuojantis ląstelėse aktyviasias deguonies formas. Oksiduota glutationo forma saugo biosubstratus nuo laisvųjų radikalų reduktorių.

- *Biologinės ir fiziologinės funkcijos*

Daugelis peptidų yra hormonai, reguliuojantys organizme vykstančius procesus. Pvz., insulinas, sintetinamas kasos liaukoje, yra sudarytas iš 51 aminorūgšties liekanų ir dviejų grandinių, sujungtų disulfidiniais tilteliais, palaiko normos ribose cukraus kiekį kraujyje. Apie 150 peptidų, vadinamų neuropeptidais, yra žmogaus galvos smegenyse, kur jie atlieka įvairias biologines ir fiziologines funkcijas. Peptidų cheminės savybės, o ypač biologinės ir fiziologinės funkcijos, priklauso ne tik nuo aminorūgščių skaičiaus ir jų sekos grandinėje, bet ir nuo grandinės konformacijos. Tuo jie panašūs į baltymus.

7.4. Baltymų struktūra ir savybės

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



Daugeliui gamtinių polimerų (pvz., polisacharidams) būdingas polidispersiškumas. Jų molekulės būna įvairaus ilgio. Baltymai – visiška priešingybė. Visos to paties baltymo molekulės yra identiškos, turi tą patį polipeptidinės grandinės ilgį ir tą pačią cheminę struktūrą.

Baltymų peptidinis ryšys yra patvarus neutralioje terpėje 37°C temperatūroje, tačiau rūgštinėje arba bazinėje terpėje gali hidrolizintis. Organizme baltymų hidrolizę vykdo fermentai peptidazės.

Gamtinių baltymų molekulės netgi tirpaluose gali egzistuoti įvairiose konformacijose.

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

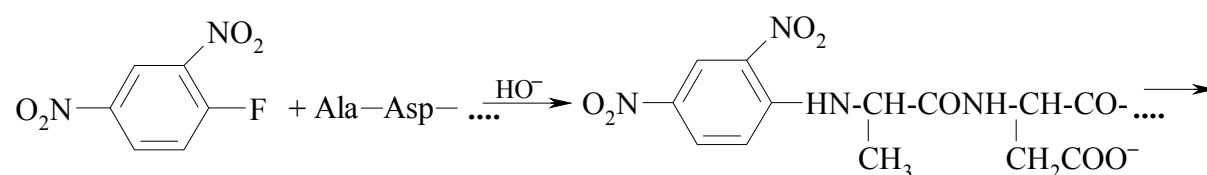
Konformacijų tarpusavio virsmai daugumoje atvejų vyksta neskylant baltymų makromolekulėje kovalentiniams ryšiams. Baltymų sudėčiai ir konformacijoms apibūdinti vartojamos pirminės, antrinės, tretinės ir ketvirtinės struktūros sąvokos.

- *Pirminė baltymų struktūra*

Aminorūgščių seka baltymo polipeptidinėje grandinėje yra vadinama pirmine baltymų struktūra.

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

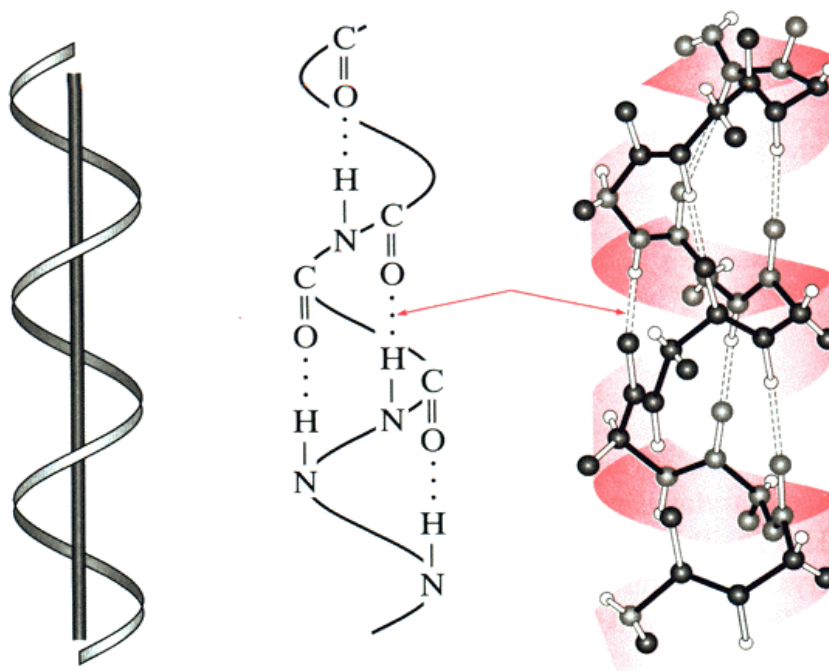
Labai svarbų vaidmenį baltymų pirminės struktūros tyrimuose turėjo ir dabar turi N-galinių aminorūgščių liekanų identifikavimas. F. Sendžeris pasiūlė šiam tikslui N-galinių aminorūgščių cheminio žymėjimo metodą.

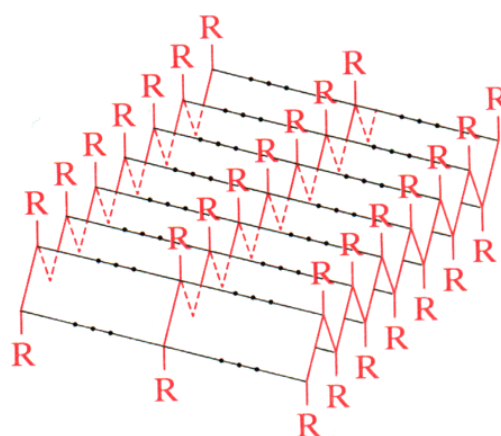


Dažniausiai pasitaikančios sąveikos yra šios: joninė, vandenilinis ryšys, polinių grupių hidratavimas, disulfidinis ryšys, nepolinių pakaitų van der Valso sąveika, hidrofobinė sąveika (išstumiamas H_2O iš nepolinių pakaitų zonos), donorinė-akceptorinė sąveika tarp kompleksadario jono ir baltymo ligandinių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

- *Antrinė baltymų struktūra*

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

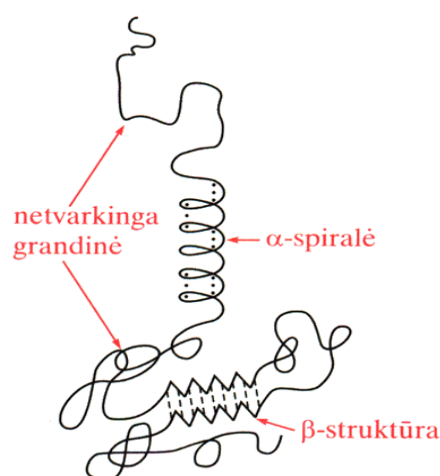




baltymo β -klostinė struktūra

- *Tretinės ir ketvirtinės baltymų struktūros samprata*

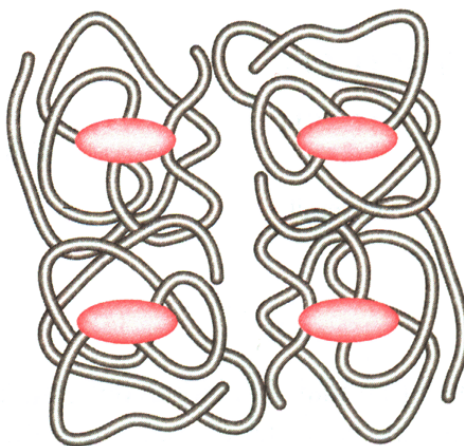
Visos peptidinės grandinės ir šoninių grandinių išsidėstymas erdvėje vadinamas tretine baltymų struktūra.



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

Tretinė struktūra yra lengviau pažeidžiama už antrinę. Tada polipeptido grandinė tarsi išsivynioja. Šį procesą skatina temperatūra, pH pokytis, švitinimas, mechaniniai faktoriai

(pvz., maišymas). Daugelio baltymų globulės linkusios jungtis į stambesnius asociatus, sudarytus iš dviejų ir daugiau narių. Tokie asociatai vadinami ketvirtine baltymų struktūra, o įeinančios į jų sudėtį baltymo globulės – subvienetai.



Ketvirtinė struktūra gali būti sudaryta iš vienodų arba skirtingų subvienetų. Molekulė asociatas atlieka biologines funkcijas, kurios nebūdingos atskiriems vienetais. Pvz., hemoglobino molekulė sudaryta iš keturių subvienetų, o jos kompleksui su deguonimi būdingas didesnis labilumas negu atskirų subvienetų.

Ketvirtinė baltymų struktūra dažniausiai yra labai labili, kadangi subvienetų neriša kovalentiniai ryšiai, o riša tik van der Valso tarpmolekulinės sąveikos jėgos, rečiau – vandeniliniai ryšiai. Todėl ją gali pažeisti net nedidelė denatūruojančių veiksnių įtaka.

- *Baltymų molekulių forma*

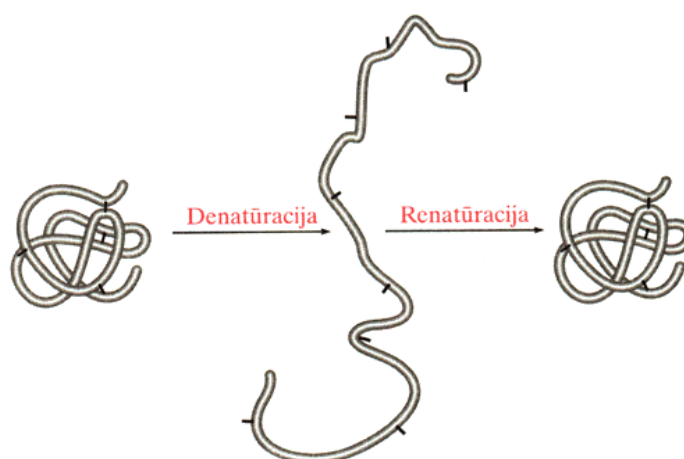
Pagal molekulių formą baltymai yra skirstomi į fibrilinius ir globulinius. Fibrilinių baltymų molekulės paprastai turi antrinę β -struktūrą ir plaušelių sandarą, jos netirpsta H_2O , kadangi paviršiuje yra daug hidrofobinių grupių. Fibrilinis baltymas yra sausgyslių ir kaulų audinio kolagenas.

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

- *Denatūravimas*

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

Natūralios baltymų makromolekulės konformacijos pasikeitimas išorinių veiksnių įtakoje vadinamas baltymų denatūracija. Jos metu suyra ketvirtinė, tretinė ir antrinė baltymų struktūra, o pirminė išlieka nepakitusi. Denatūracija gali būti grįžtamojo ir nerįžtamojo pobūdžio. Jeigu denatūracija yra grįžtamoji, tai grįžtamasis procesas vadinamas renatūracija.



- *Paviršinės baltymų savybės. Lipoproteinai*

Dauguma baltymų yra paviršinio aktyvumo medžiagos. Jie emulguoja riebalus ir cholesterolį, yra aktyvūs biomembranų komponentai.

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

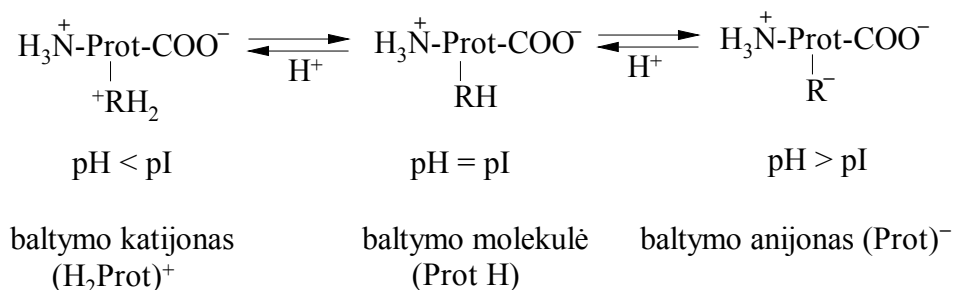
Baltymų paviršinės savybės, charakterizuojančios jų gebėjimą tarpmolekulinėms sąveikoms, yra fermento sąveikos su substratu pagrindas („rakto ir spynos“ teorija).

- *Informacinės savybės*

Baltymų molekulės arba jų atskiri fragmentai laikomi biologinės informacijos, kurios abėcėlės raidės – 20 aminorūgščių, nešėjai. Šios informacijos perdavimo pagrindas yra įvairios tarpmolekulinės sąveikos rūšys ir sistemos siekimas efektyviai jas išnaudoti. „Aminorūgščių kalba“, sudaryta iš 20 vienetų, tai optimalus ir patikimas svarbios informacijos apie biosistemų gyvybines funkcijas, įskaitant atskirų organų ir viso organizmo formą, kodavimo būdas.

- *Rūgštinės-bazinės savybės*

Baltymai, kaip ir α -aminorūgštys, yra poliamfolitai. Jų rūgštinės savybės apsprendžia $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_3$, $-\text{SH}$ ir $4-\text{HOC}_6\text{H}_4$ -grupės. Baltymų bazinės savybės apsprendžia $-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_2$ grupės bei imidazolo ($-\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$) ir guanidino ($-\text{CH}_5\text{N}_3$) pakaitai.

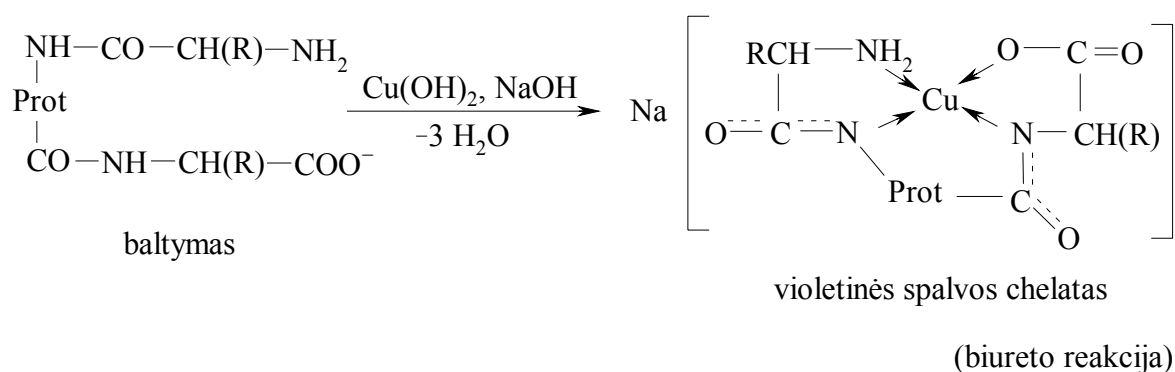


Stipriai rūgštinėje aplinkoje protonizuojamas baltymo galinis karboksilatanijonas, o stipriai šarminėje – deprotonizuojamas galinis amonio katijonas. Tačiau biologinėse sistemose tokie virsmai nevyksta, kadangi joms nebūdingos tokios krašutinės pH reikšmės. Dėl rūgštinių-bazinių baltymų virsmų kinta jų konformacija, todėl skiriasi baltymų molekulės, katijono ir anijono biologinės bei fiziologinės funkcijos. Kai $\text{pH}=\text{pI}$ baltymo tirpumas yra minimalus, jis linkęs koaguluoti – sudaryti nuosėdas.

- *Kompleksodara*

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

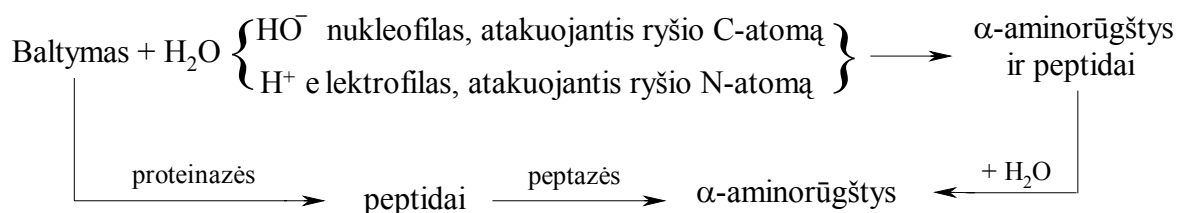
Daugelis fermentų – tai baltymų cikliniai kompleksai su gyvybės metalais. Katijonas – fermento aktyvusis centras, o baltymas – substrato atpažintojas ir aktyvintojas.



- *Elektrofilinės-nukleofilinės reakcijos*

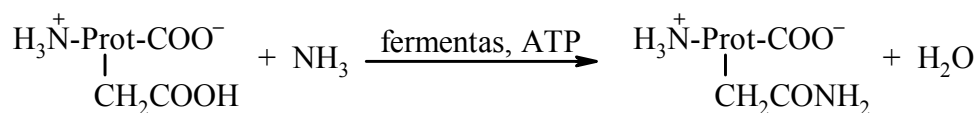
- *Hidrolizė*

Baltymų hidrolizė – pagrindinis jų katabolizmo (skilimo) organizme būdas.



- *Baltymų amidinimas*

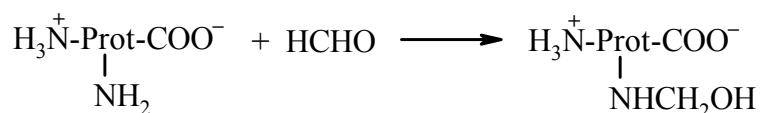
Baltymai, turintys asparto ar glutamo rūgštis, organizme gali būti amoniako akceptoriais:



Ši reakcija susijusi su ATP hidrolizės reakcija.

- *Reakcija su formaldehidu*

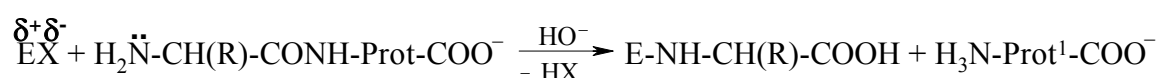
Objektų sterilizacijai (visiškam mikroorganizmų sunaikinimui) naudojamas formaldehidas:



Reakcijos metu įvyksta negrįžtamoji baltymų denatūracija.

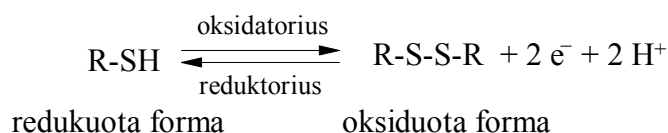
- *Reakcijos su 2,4-dinitrofluorbenzenu ir fenilizotiocianatu*

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



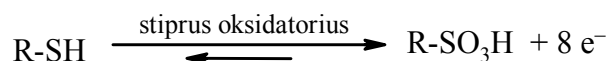
- *Oksidacinės-redukcinės savybės*

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

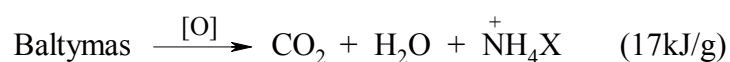


Tokių virsmų metu kinta baltymo konformacija.

Griežtesnėmis sąlygomis baltymų merkaptogrupė oksiduojama iki sulfogrupės:



Organizme vyksta ir tokia baltymų oksidavimo reakcija:



Šia reakcija organizmas šalina nereikalingus baltymus ir papildo savo energetinius resursus.

Baltymams atpažinti taikoma ksantoproteino reakcija (sąveika su HNO_3) ir ninhidrino reakcija (sąveika su ninhidrinu, žiūr. 121 psl.).

Išmokę šį skyrių turite žinoti:

- ☐ *α -aminorūgščių struktūrą, prototropinę tautomeiją, klasifikavimą;*
- ☐ *α -aminorūgščių rūgštines-bazines, kompleksdarines, elktrofilines-nukleofilines, oksidacines-redukcinės savybes;*
- ☐ *peptidų struktūrą ir savybes;*
- ☐ *baltymų struktūrą ir savybes.*

8. ANGLIAVANDENIAI (KARBOHIDRATAI, SACHARIDAI)

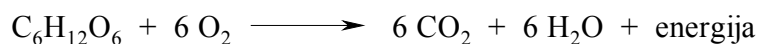
Angliavandeniai – polifunkciniai junginiai, aktyviai dalyvaujantys žmogaus, gyvūnų ir augalų gyvybinėse funkcijose.

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

Gyvūnų organizmai nesugeba sintetinti karbohidratų. Tik augalai sugeba juos sintetinti iš atmosferos CO₂ ir H₂O, vykstant sudėtingai reakcijai – fotosintezei:



Gyvūnai karbohidratų gauna su augaliniu maistu ir suvartoja energijai išgauti:



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

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

8.1. Monosacharidų struktūra, izomerija ir savybės

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

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

Nesisteminiai monosacharidų pavadinimai baigiasi galūne – ozė.

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

Monosacharidams kaip polifunkciniams junginiams būdinga įvairi izomerija.

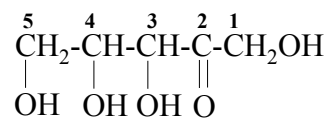
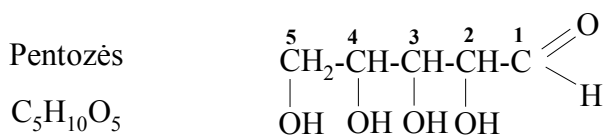
- *Struktūrinė (funkcinių grupių) izomerija*

Monosacharidai

Struktūriniai izomerai

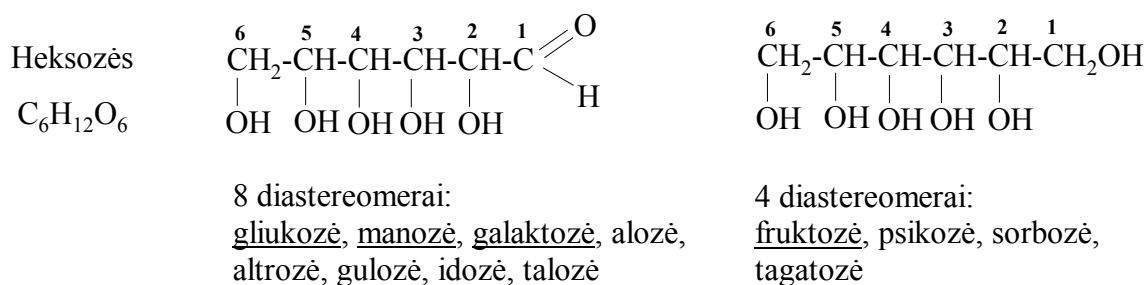
Aldozės

Ketozės



4 diastereomerai:
ribozė, ksilozė, arabinozė, liksozė

2 diastereomerai:
ribuliozė, ksiluliozė

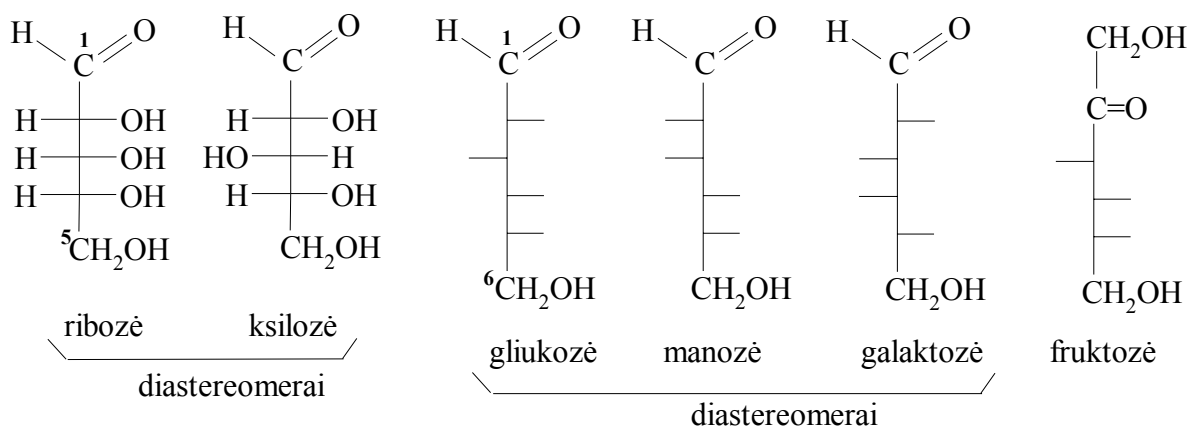


• *Erdvinė izomerija*

Monosacharidai turi vieną arba kelis chiralinius centrus ir yra optiškai veiklios medžiagos.

Monosacharidų erdviniai izomerai, nesantys vienas kito veidrodinis atspindys bei besiskiriantys fizikinėmis savybėmis, vadinami diastereomerais. Kiekvienas monosacharidų diastereomeras turi trivialųjį pavadinimą. Iš aldopentozių reikšmingiausi diastereomerai yra ribozė ir ksilozė, o iš heksozių organizme dažniausiai aptinkami šie diastereomerai: gliukozė, manozė, galaktozė (aldoheksozės) ir fruktozė (ketoheksozė).

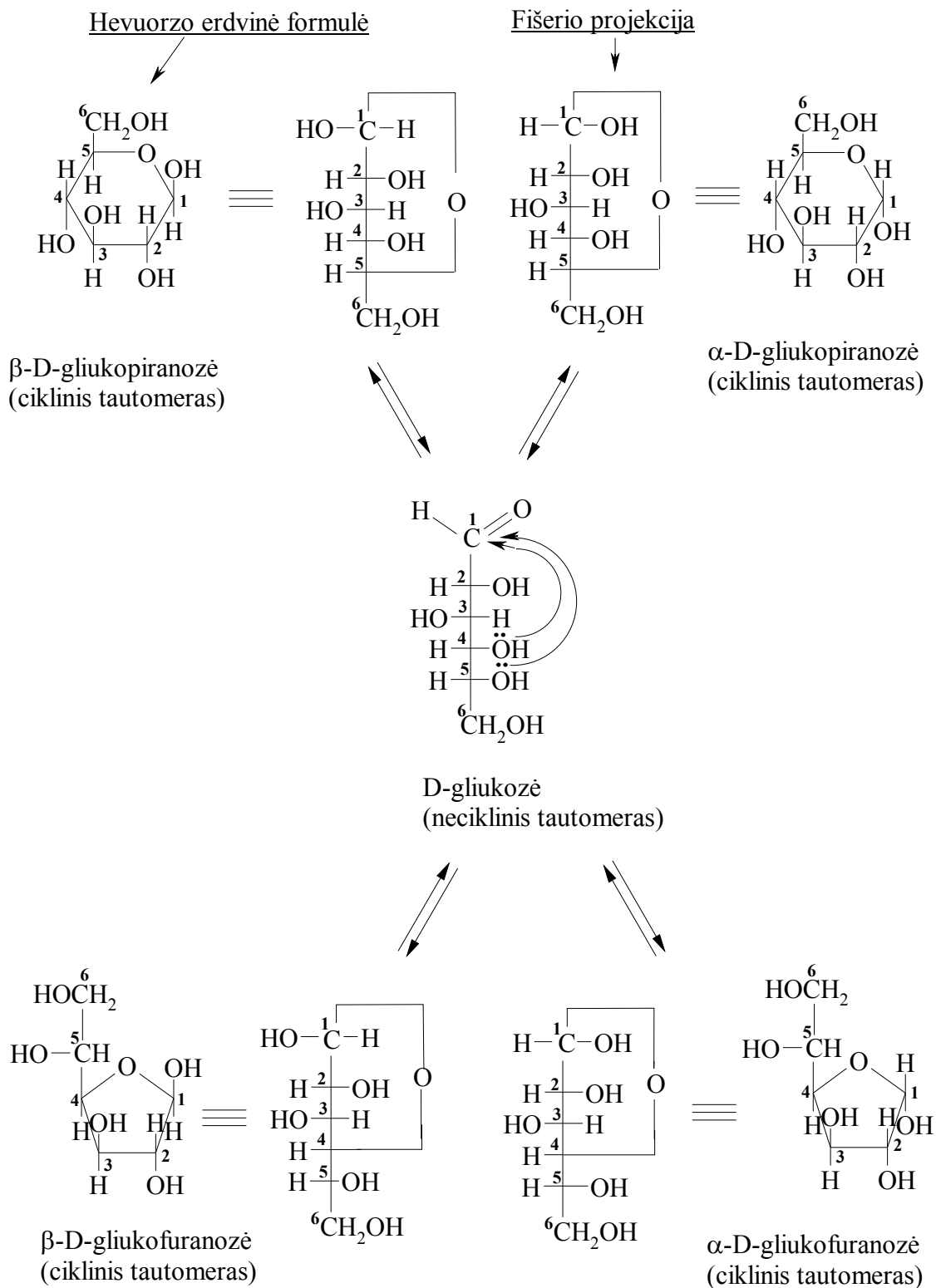
Fišerio projekcijos



Kiekvienas diastereomeras gali egzistuoti dviejų optinių izomerų, vadinamų D- ir L-enantiomerų, formoje. Jeigu gamtinės aminorūgštys yra L-formos, tai gamtiniai monosacharidai yra D-formos.

• *Žiedo grandinės tautomerija (oksociklotautomerija)*

Išvardintų gamtinių monosacharidų C-4 arba C-5 (fruktozės atveju C-5 arba C-6) padėties hidroksigrupei nukleofiliškai jungiantis prie oksogrupės (žiūr. 62 psl.) susidaro hemiacetalinis tiltelis ir naujas, vadinamasis hemiacetalinis arba glikozidinis, hidroksilas.



β -D-gliukofuranozė
(ciklinis tautomeras)

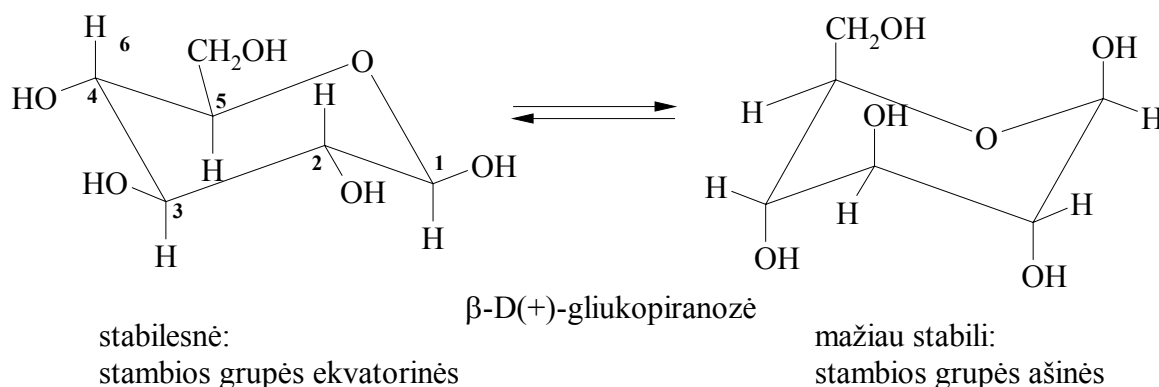
α -D-gliukofuranozė
(ciklinis tautomeras)

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

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

- *Konformacijos*

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

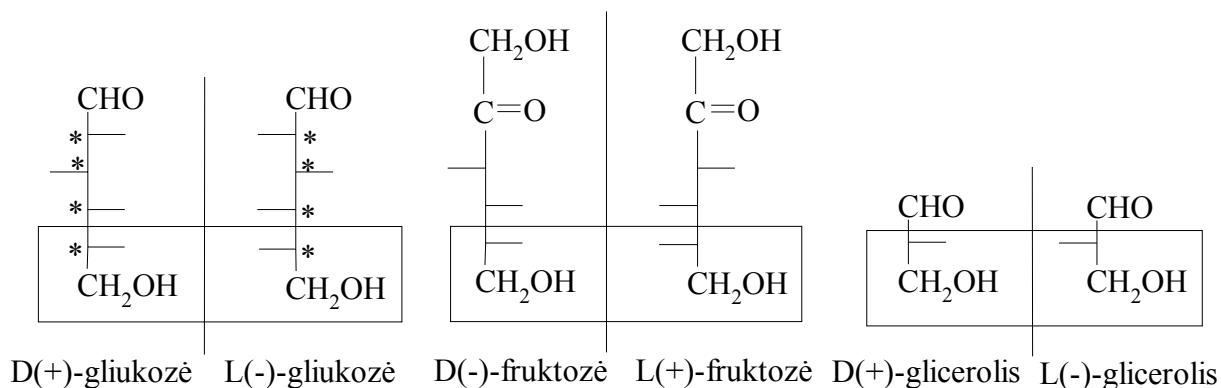


- *Enantiomerai (optiniai izomerai)*

Monosacharidų erdviniai izomerai, esantys vienas kito veidrodinis atspindys, vadinami enantiomeriais (optiniais izomerais). Enantiomerams būdingos identiškios fizikinės ir cheminės savybės, išskyrus vieną. Jie suka poliarizuotą šviesos plokštumą vienodos reikšmės, tačiau priešingo ženklo kampu.

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

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

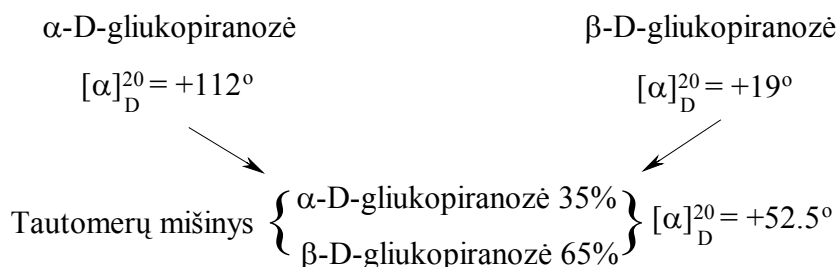


Realus dešinysis (+) arba kairysis (-) sukimo kampas priklauso nuo visų molekulės chiralinių centrų, o ne vien nuo paskutiniojo asimetrinio C atomo konfigūracijos ir nustatomas eksperimentiškai.

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

- *Mutarotacija*

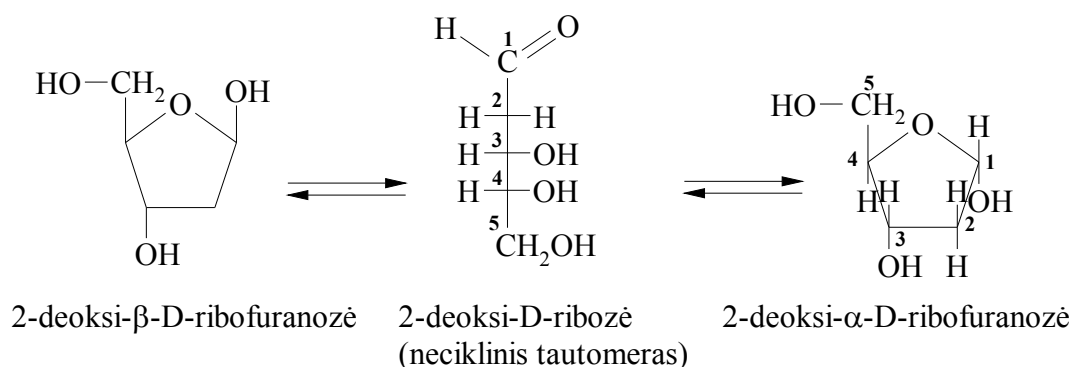
Ištirpinus α -D-gliukopiranozė vandenyje, tirpalo sukimo kampas mažėja ir, pasiekęs $+52.5^\circ\text{C}$, toliau nebekinta. β -Formos sukimo kampas didėja, kol pasiekia taip pat ribinę $+52.5^\circ\text{C}$ reikšmę. Šis reiškinys, t.y. poliarizacijos plokštumos sukimo kampo kitimas, buvo pavadintas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



- *Monosacharidų dariniai*

Gamtoje aptinkamų monosacharidų darinių molekulėse vietoje vienos ar kelių hidroksigrupių gali būti tokie pakaitai: H, NH₂, SH ir kt.

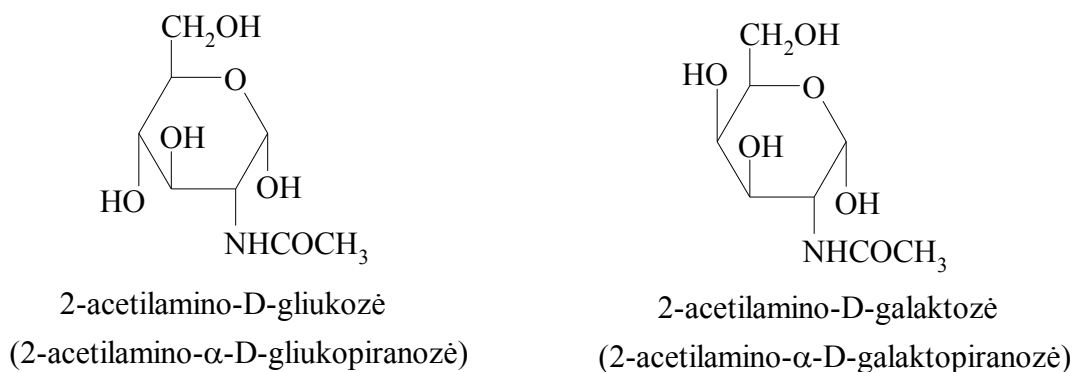
- *Deoksisacharidai*



Deoksisacharidų cheminės savybės panašios į monosacharidų.

- *Aminosacharidai (glikozaminai)*

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



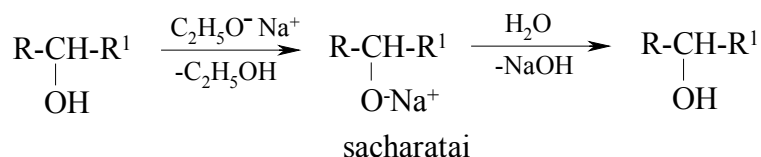
Aminosacharidams būdingos monosacharidų ir aminų savybės.

- *Monosacharidų ir jų darinių cheminės savybės*

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

- *Rūgštinės-bazinės savybės*

Monosacharidai yra polihidroksiliniai alkoholiai. Panašiai kaip glicerolis ($pK_a \approx 14.0$) vandeniniuose tirpaluose jie nepasižymi rūgštinėmis savybėmis. Tačiau alkoholių tirpaluose veikiami šarminių metalų alkoksidaais monosacharidai sudaro druskas – sacharatus, kurios vandeniniuose tirpaluose visiškai hidrolizinosi:



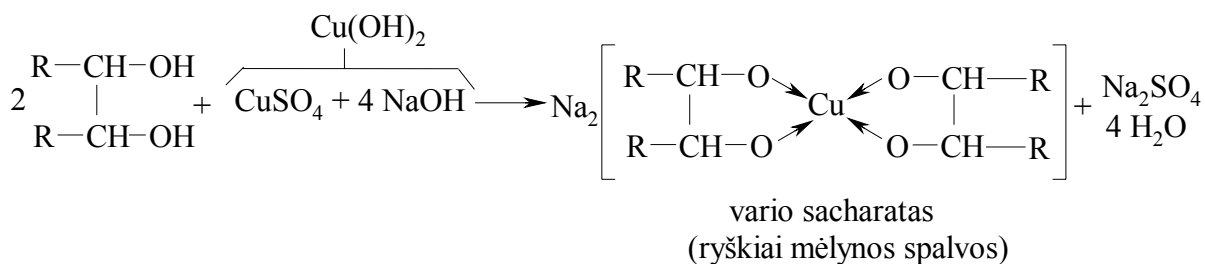
Veikiamos šarmų (netgi vandeninių tirpalų) protonų donorais gali būti CH-grupės, esančios greta karbonilgrupės (žiūr. epimerizacija, 142 psl).

Monosacharidų esteriai su sieros arba fosforo rūgštimis – stiprios rūgštys. Bet kurio monosacharido fosfatai $\text{R-OPO}(\text{OH})_2$ yra divandenilinės rūgštys ir disocijuoja laipsniškai; $pK^1_a \approx 0.6 - 1.6$ ir $pK^2_a \approx 5.5 - 6.5$. Biosistemose pagal pirmąją pakopą jos yra visiškai jonizuotos, o kai $\text{pH} = 7$ didžia dalimi jonizuotos ir pagal antrąją pakopą. Monosacharidų monosulfatai ROSO_3H – dar stipresnės rūgštys ($pK_a < 0.4$), todėl biologinėse terpėse jų sulfogrupė visada jonizuota. Monosacharidų fosfatų ir sulfatų anijonai yra susikaupę ląstelės vidaus skysčiuose ir, skirtingai negu monosacharidai, nepraeina per ląstelės membraną.

Aminosacharidai R-NH_2 dėka aminogrupės pasižymi bazinėmis savybėmis.

- *Kompleksodara*

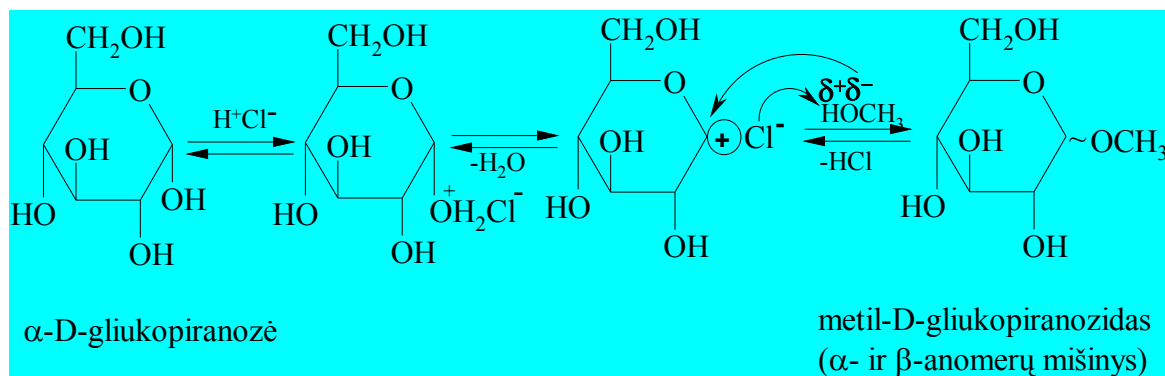
Monosacharidai pasižymi polihidroksilinių alkoholių savybėmis. Jie reaguoja su $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sudarydami kompleksinius junginius:



Monosacharidų fosfatai ir sulfatai yra žymiai aktyvesni ligandai už monosacharidus. Jie sudaro mažai patvarius kompleksus su K^+ ir Na^+ katijonais ir patvaresnius su Mg^{2+} bei Ca^{2+} katijonais. Susidarant kompleksiniams junginiams aktyvinami biosubstratai. Antra vertus, tokie biosubstratai reguliuoja mineralinių druskų apykaitą organizme.

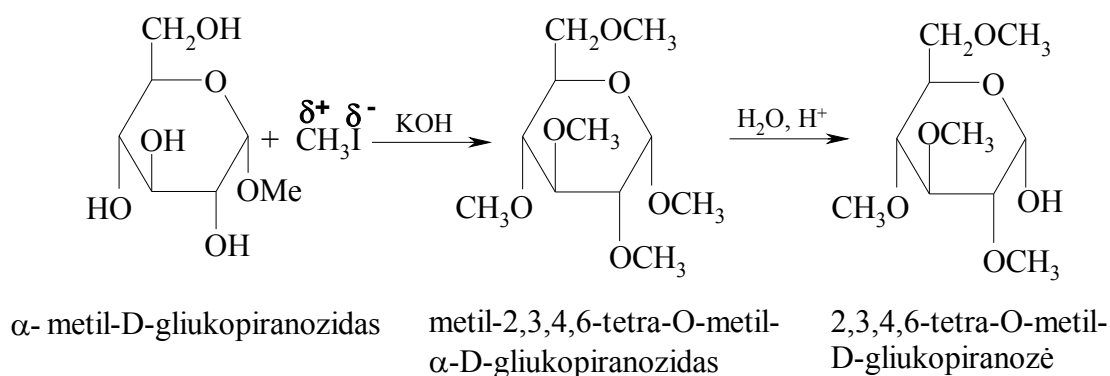
- *Elektrofilinės-nukleofilinės reakcijos*

Elektrofilinė-nukleofilinė reakcija yra monosacharidų žiedo grandinės tautomerijos (oksociklotautomerijos, žiūr. 136 psl.) pagrindas. Ciklinių hemiacetalių glikozidinė hidroksigrupė aktyviai reaguoja su acilinimo bei alkilimo reagentais (žiūr. alkoholių O-acilinimą bei O-alkilinimą, 51 psl.).

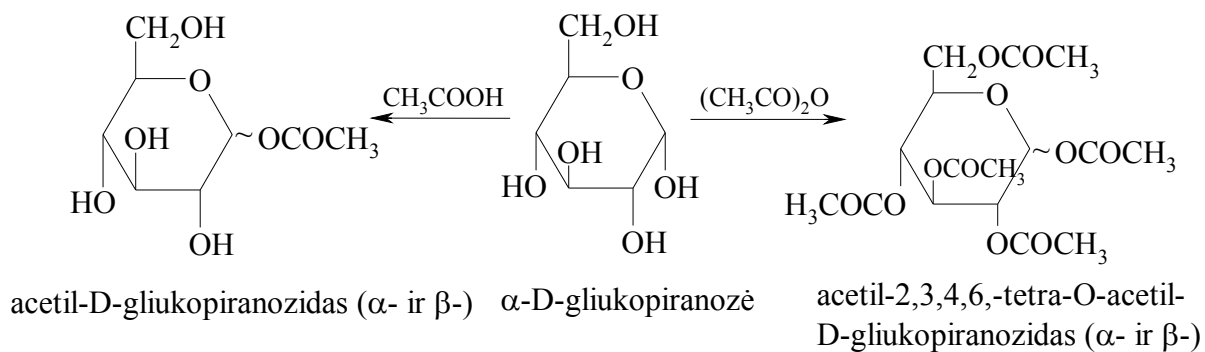


Glikozidai, skirtingai negu eteriai, lengvai hidrolizinas rūgštinėje terpėje.

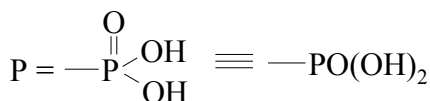
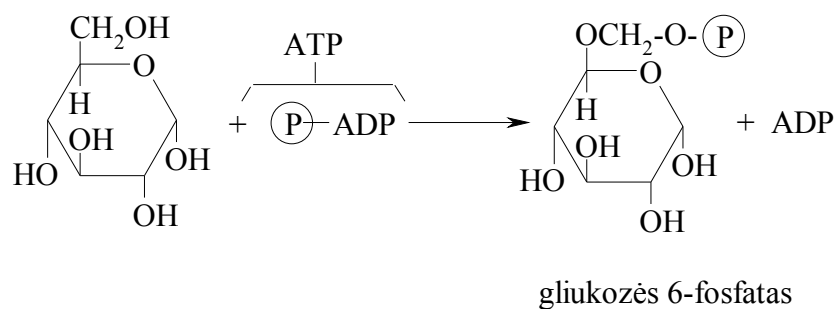
Glikozidų hidroksigrupės yra O-nukleofilai ir reaguoja su stipriais alkilimo reagentais.



Monosacharidų hidroksigrupės, veikiamos karboksirūgštimis arba jų anhidridais, acilinas.



Biosistemose monosacharidai, reaguodami su adenozintrifosfatu (ATP), fosforilinsi:

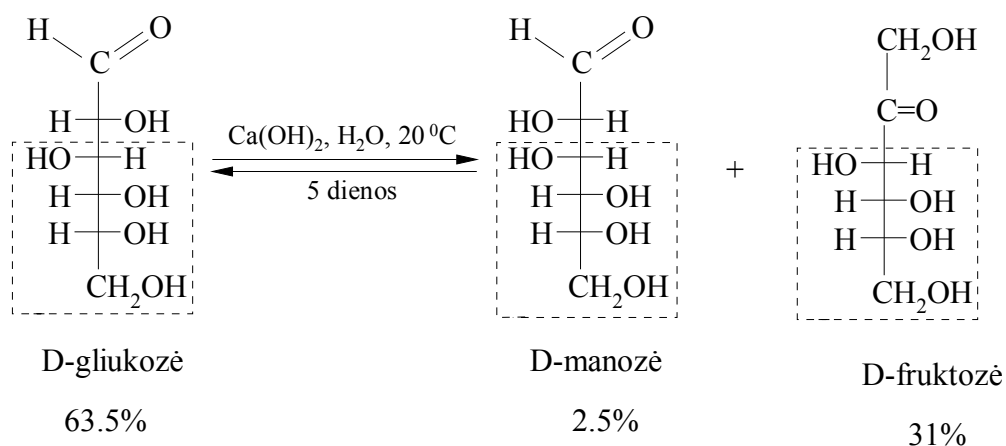


- *Oksidacijos-redukcijos reakcijos*

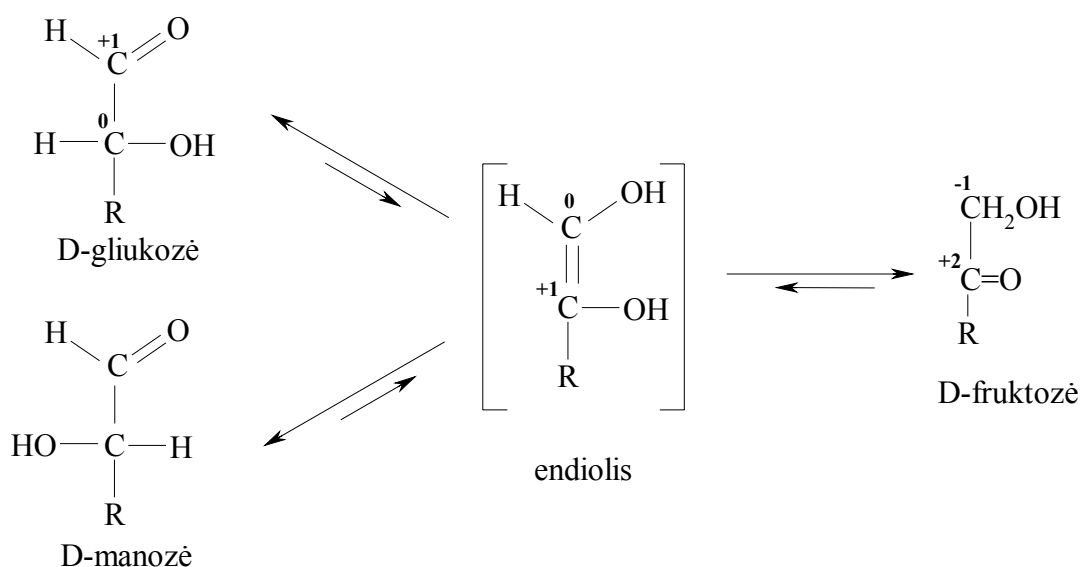
Monosacharidų C atomų oksidacijos laipsnių reikšmės kinta nuo -1 iki $+2$. Todėl jie lengvai dalyvauja oksidacijos-redukcijos reakcijose, įskaitant ir vidinę molekulinę dismutaciją.

- *Monosacharidų epimerizacija*

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



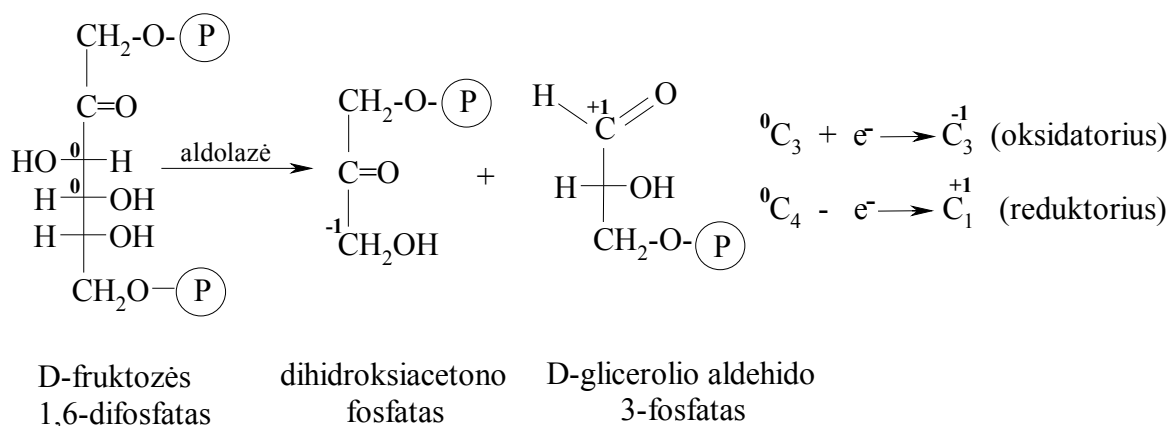
Epimerizacija šarminėje terpėje:



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

- *Aldolinis C₃-C₄ skilimas*

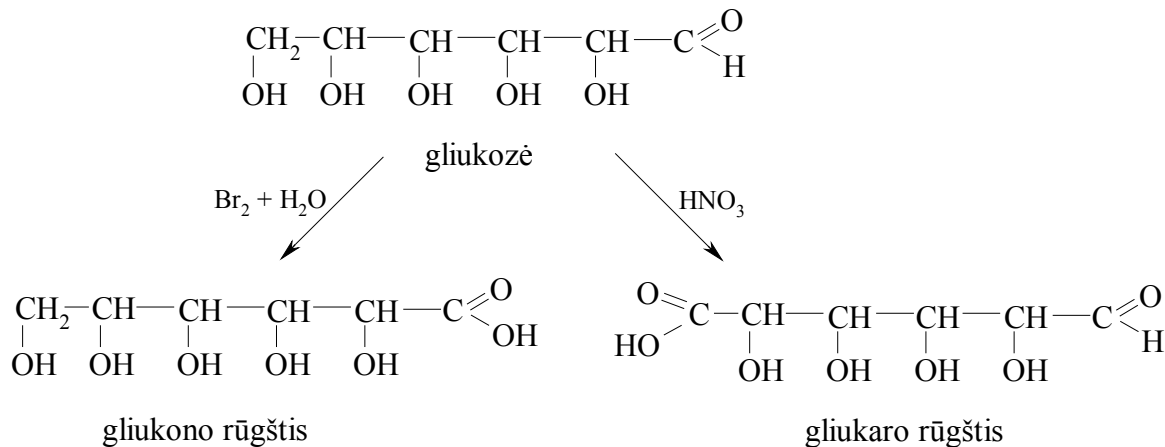
Gyvūnų organizmuose, veikiant fermentui aldolazei D-fruktozės 1,6-difosfatas skyla sudarydamas dihidroksiacetono fosfato ir D-glicerolio aldehido 3-fosfato mišinį.



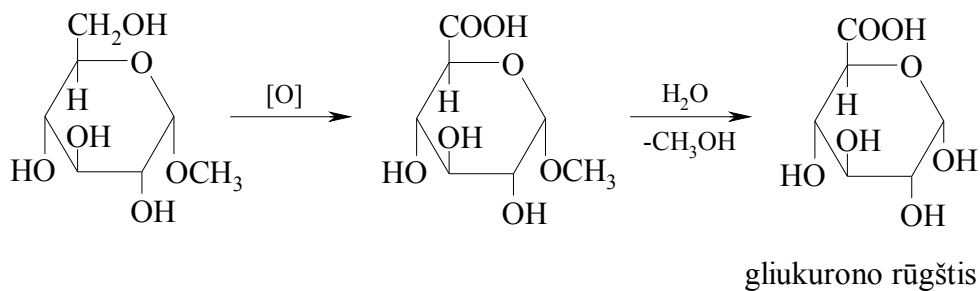
Ši reakcija yra 3-oji gliukozės katabolizmo stadija. Augalų ląstelėse vyksta atvirkštinė reakcija (viena iš fotosintezės stadijų), kurios metu susidaro D-gliukozės 1,6-difosfatas.

• *Monosacharidų oksidavimas*

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

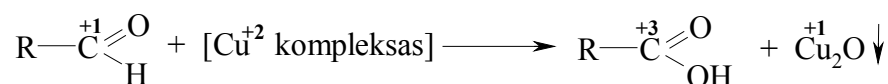
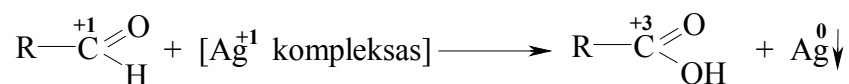


Oksiduojant glikozidus oksiduojasi tik pirminė hidroksigrupė, virsdama karboksigrupe. Po oksidacijos hidrolizuojant glikozidus, vėl atstatoma oksogrupė.



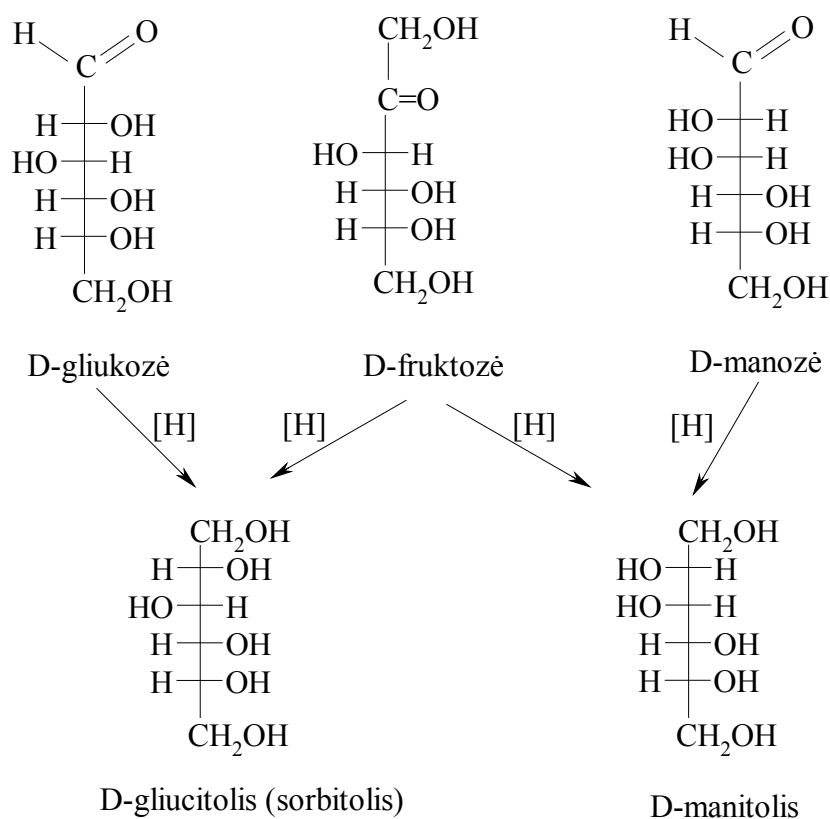
Organizme gliukurono rūgšties glikozidinė hidroksigrupė nukleofiliškai keičiama svetimkūnio –OR arba –NHR grupėmis ir taip dalyvauja jo šalinimo iš organizmo procese.

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



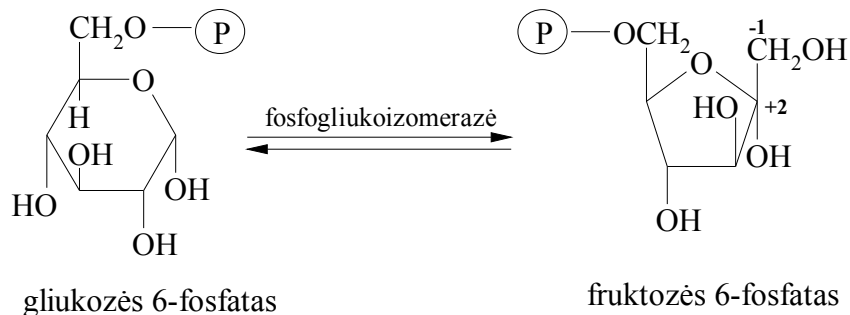
- *Monosacharidų hidrinimas*

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



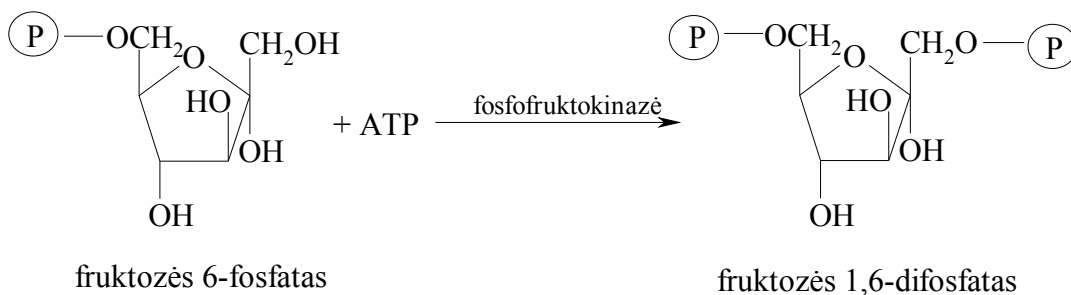
Tai elektrofilinė-nukleofilinė reakcija, endenerginė ir negrįžtamoji.

2. Glikozės 6-fosfato izomerinimas



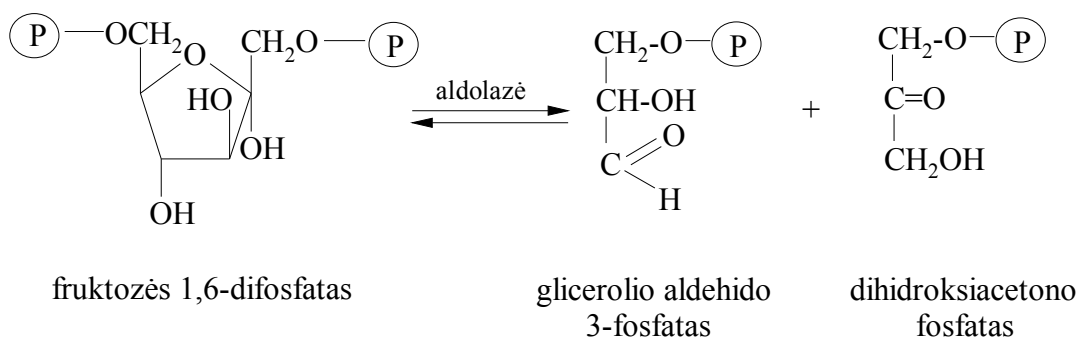
Tai vidinės molekulinės dismutacijos reakcija.

3. Fruktozės 6-fosfato fosforilinimas



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

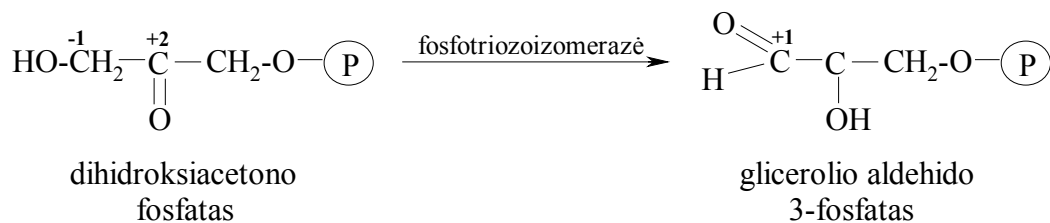
4. Fruktozės 1,6-difosfato aldolinis skilimas



Tai vidinės molekulinės dismutacijos (oksidacijos-redukcijos) reakcija.

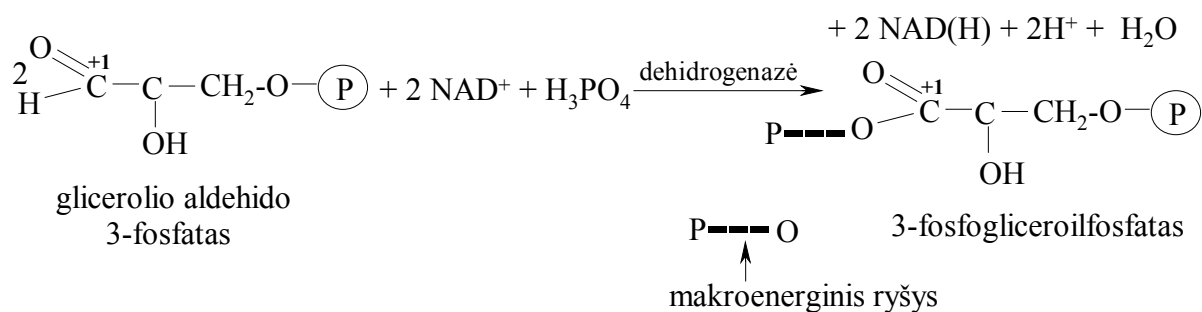
II etapas

5. Dihidroksiacetono fosfato izomerizavimas (epimerizavimas)



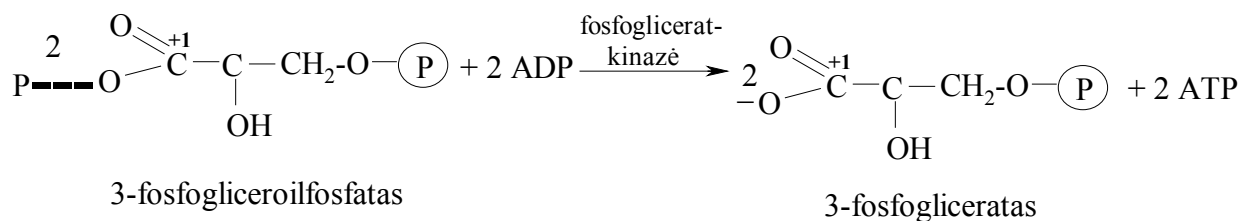
Tai vidinės molekulinės dismutacijos (oksidacijos-redukcijos) reakcija.

6. Oksidavimas ir fosforilinimas

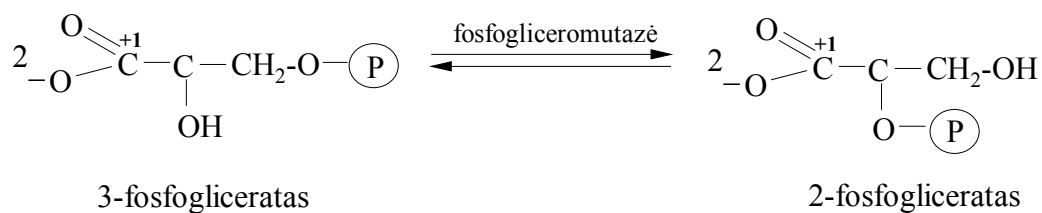


Tai tarpmolekulinės dismutacijos ir fosforilinimo reakcijos. Susidariusi anhidridinė jungtis – makroenerginė.

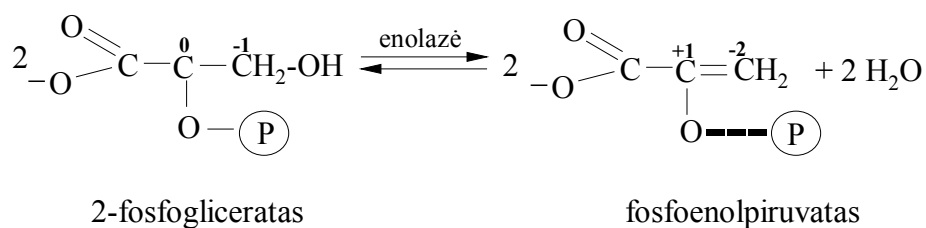
7. 3-Fosfoglicerailfosfato hidrolizė



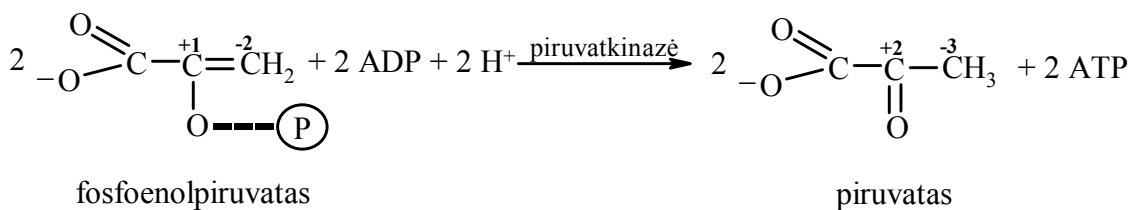
Tai elektrofilinė-nukleofilinė reakcija, ekzoenerginė.

8. 3-Fosfoglicerato izomerizavimas

Tai elektrofilinė-nukleofilinė reakcija.

III etapas9. 2-Fosfoglicerato dehidratavimas

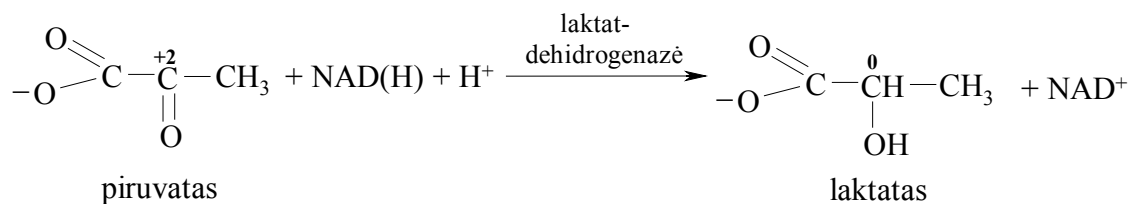
Tai vidinės molekulinės dismutacijos (oksidacijos-redukcijos) reakcija susidarant makroenerginiam ryšiui.

10. Rūgštinė fosfoenolpiruvato hidrolizė iki piruvato

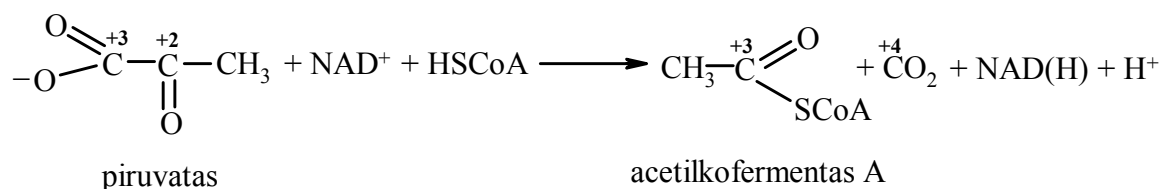
Tai vidinės molekulinės dismutacijos (oksidacijos-redukcijos) reakcija, negrįžtamoji, egzoenerginė.

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

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



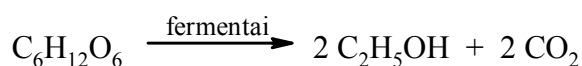
Kita jo kitimo kryptis – oksidacinis dekarboksilinimas:



Susidaręs acetilkofermentas A mitochondrijoje patenka į Krebso ciklą, kuriame acetilgrupė oksiduojasi iki CO₂ ir H₂O. Esant tokiai glikolizės baigčiai iš kiekvienos gliukozės molekulės išsiskiria 38 molekulės ATP. Todėl angliavandeniai ir yra vienas iš pagrindinių ląstelės energijos šaltinių.

Monosacharidų katabolizmui būdingos fermentinio skilimo, vykstančio dėl mikroorganizmų gyvybinės veiklos, reakcijos – rūgimas. Tai daugiastadijinis procesas, kurio metu susidaro daug tarpinių junginių. Yra įvairių rūgimo rūšių:

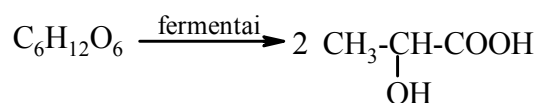
Alkoholinis (anaerobinis procesas):



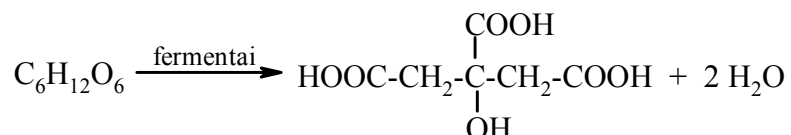
Sviestarūgštis (anaerobinis procesas):



Pienrūgštis (anaerobinis procesas):



Citrinrūgštis (aerobinis procesas):



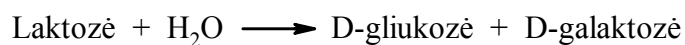
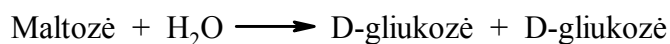
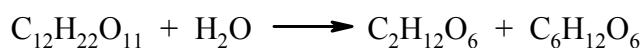
Šios rūgimo rūšys yra svarbios įvairių maisto produktų gamyboje.

8.2. Disacharidų struktūra ir savybės

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

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

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

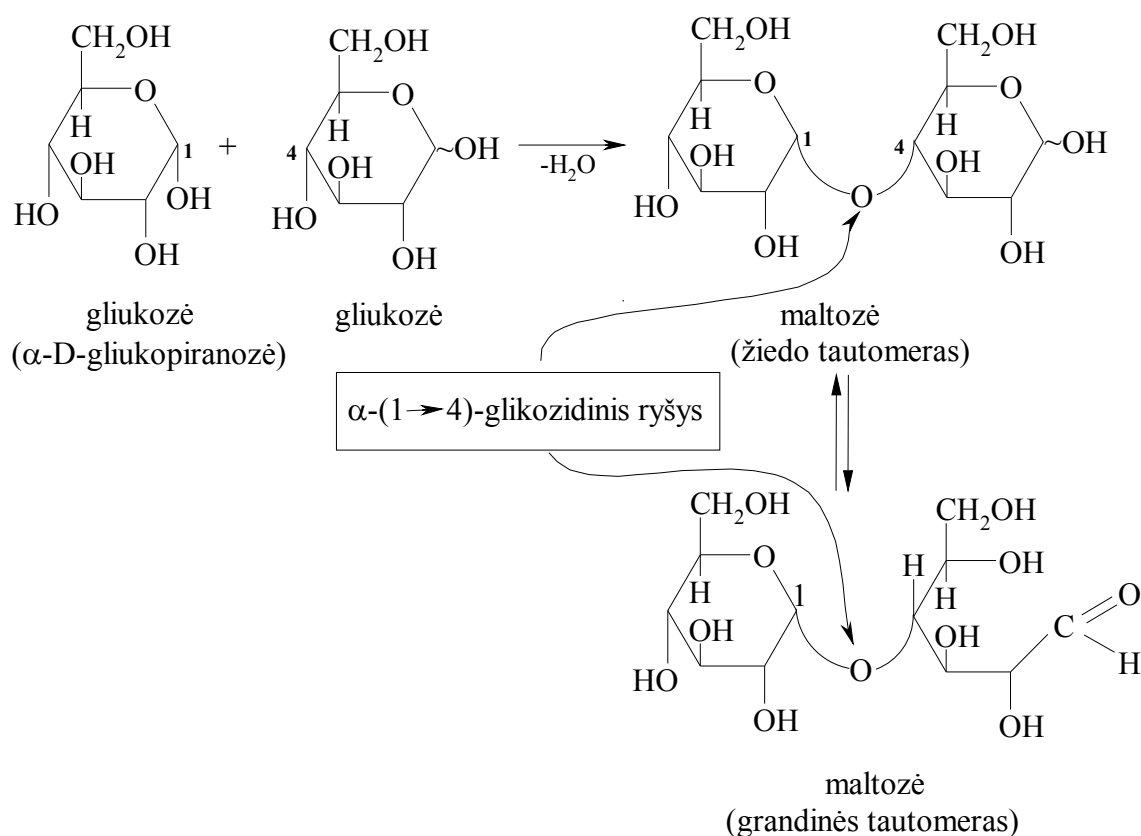


Disacharidai skirstomi į du tipus pagal glikozidinio ryšio susidarymo pobūdį: redukuojantys ir neredukuojantys.

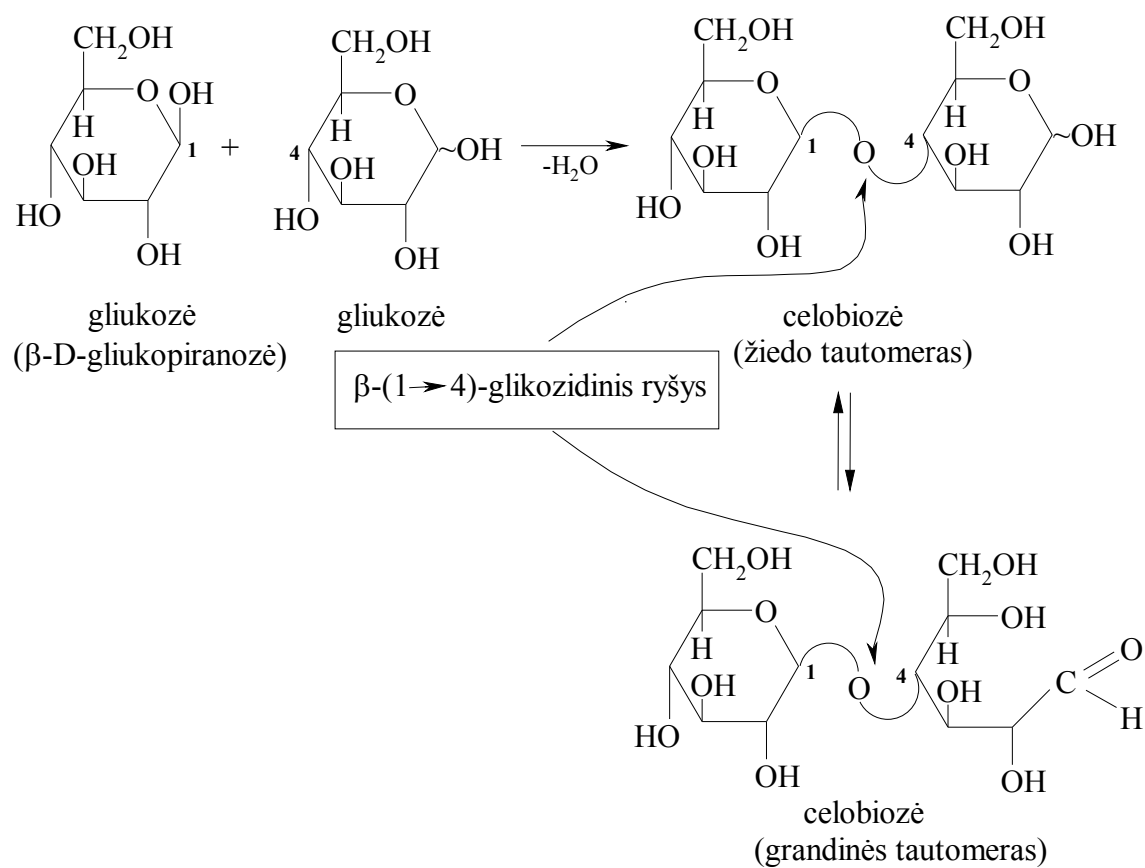
- *Redukuojantys disacharidai (glikozilglikozės)*

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

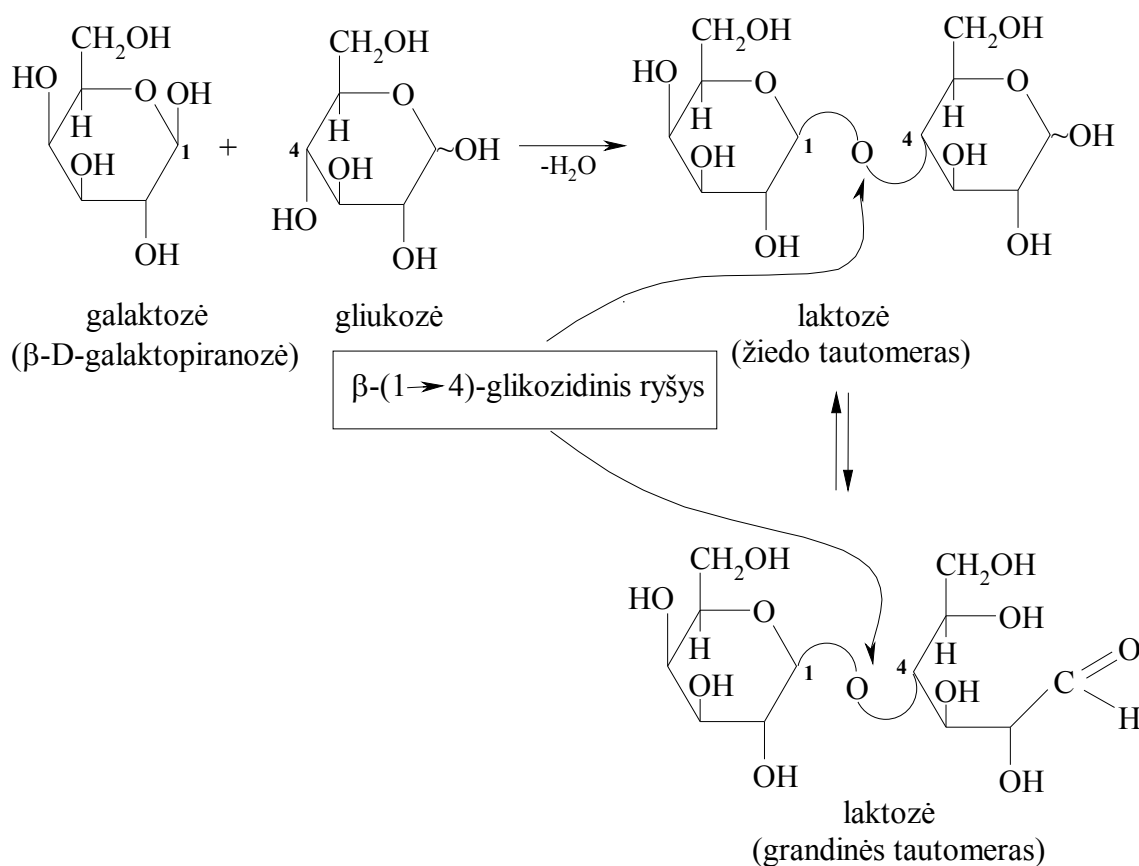
Gamtiniai redukuojantys disacharidai yra: maltozė, laktozė ir celobiozė.



Žmogaus organizmas įsisavina maltozę.



Celbiozę įsisavina žoliaėdžių organizmas.



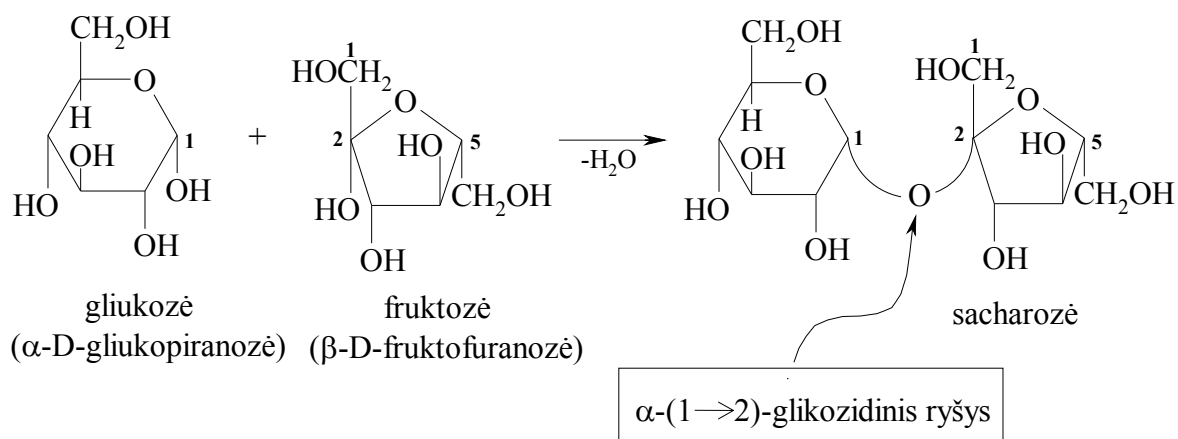
Kai kurie žmonės neįsisavina laktozės, kadangi jų organizme trūksta fermento laktazės.

Redukuojantys disacharidai dalyvauja beveik visose reakcijose, kurios būdingos monosacharidams.

- *Neredukuojantys disacharidai (glikozilglikozidai)*

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

Gamtinis neredukuojantis disacharidas yra sacharozė.



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

8.3 Polisacharidų struktūra ir savybės

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

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

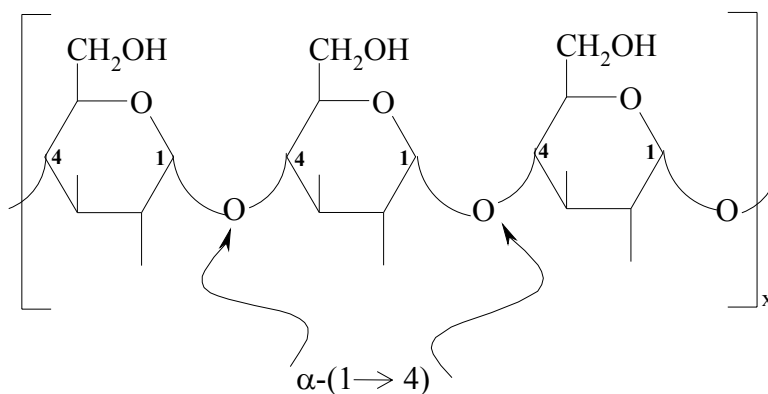
- *Homopolisacharidai*

Svarbiausi homopolisacharidai yra krakmolas, glikogenas, celiuliozė ir chitinas.

- *Krakmolas*

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

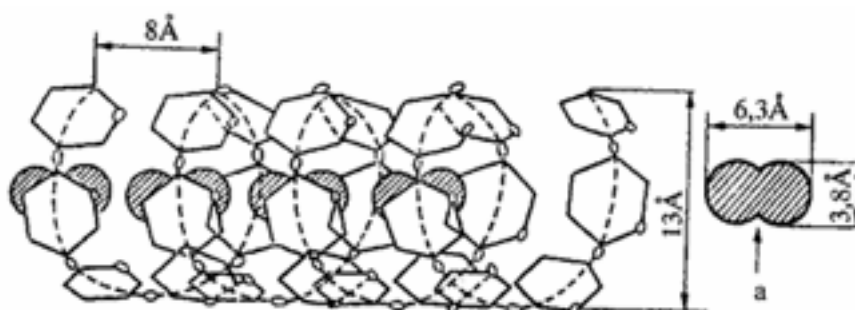
Amilozės makromolekulės yra linijinės struktūros, beveik nešakotos. Jose D-gliukopiranoziniai likučiai (200-1000) susijungę α -(1 \rightarrow 4)-glikozidiniu ryšiu.



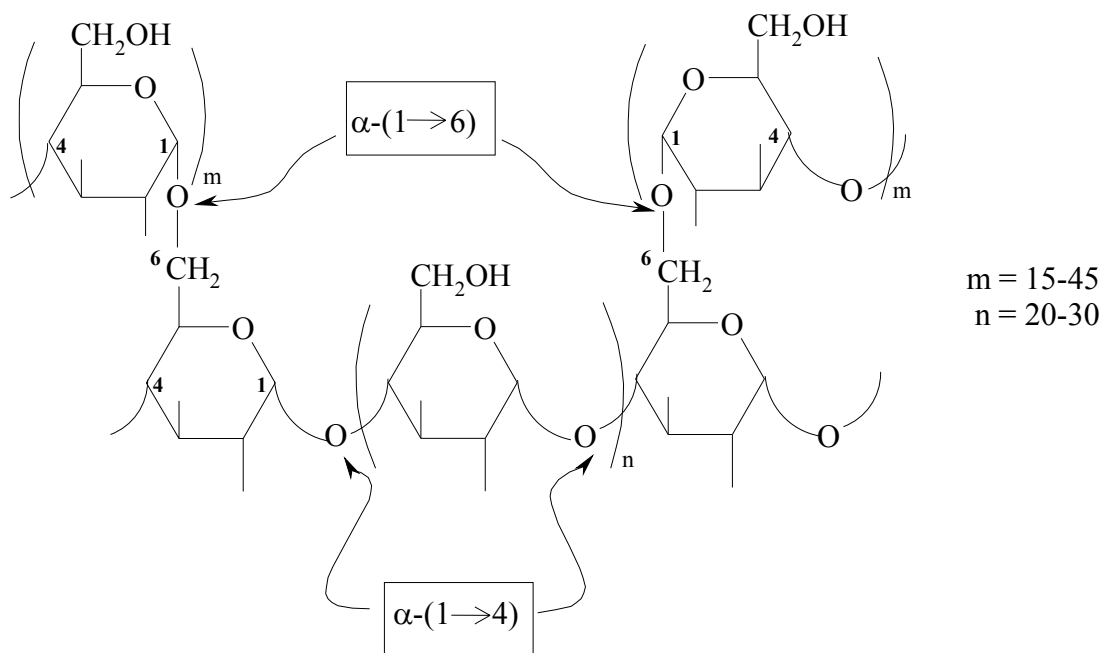
Amilozės molekulės fragmentas

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

Amilozės makromolekulės spiralinė struktūra: užtušuota – įsiterpusių junginių molekulės.



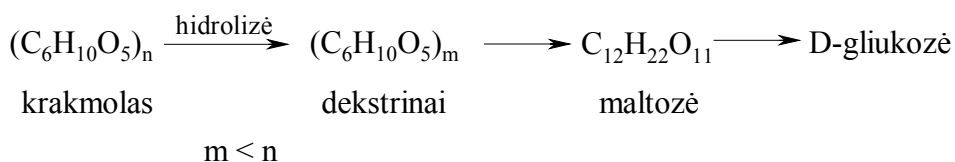
Amilopektino makromolekulės skiriasi nuo amilozės didesniu polimerizuotumu ir šakotumu. Linijinės jų atkarpos palyginti trumpos, susideda iš 20-30 gliukozės likučių. Pačios atkarpos jungiasi tarpusavyje $\alpha\text{-(1}\rightarrow\text{6)}$ -glikozidiniu ryšiu.



Amilopektino molekulės fragmentas

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

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



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

Krakmolas yra vienas iš pagrindinių maisto produktų.

- *Glikogenas*

Tai rezervinis gyvulių organizmo polisacharidas. Su maistu patekę karbohidratai biocheminių pokyčių metu virsta glikogenu ir kaupiasi kepenyse (6-7%) ir raumenyse (iki 1%). Glikogeno makromolekulės panašiai kaip amilopektino sudarytos iš α -D-gliukopiranozės, tik dvigubai šakotesnės. Linijinės atkarpos dažniausiai sudarytos iš 10-12

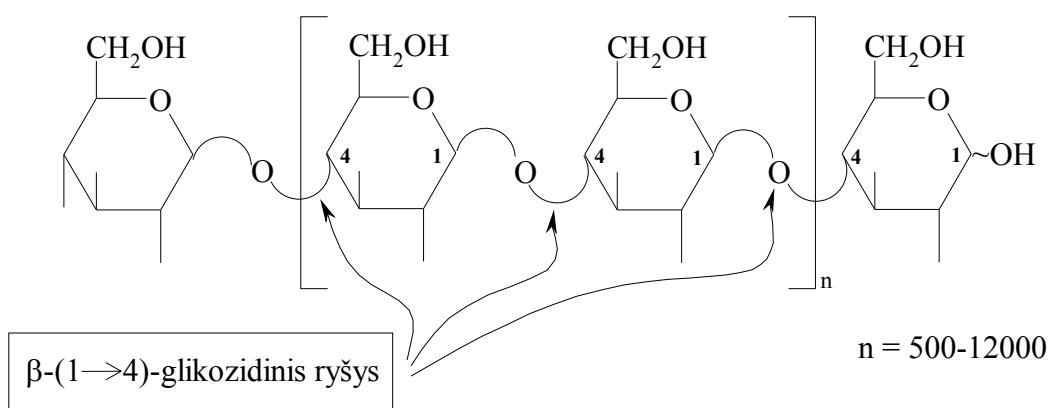
gliukozės likučių, susijungusių tarpusavyje α -(1→4)-glikozidiniu ryšiu. Atšakos prisijungė α -(1→6)-glikozidiniu ryšiu.

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

- *Celiuliozė*

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

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

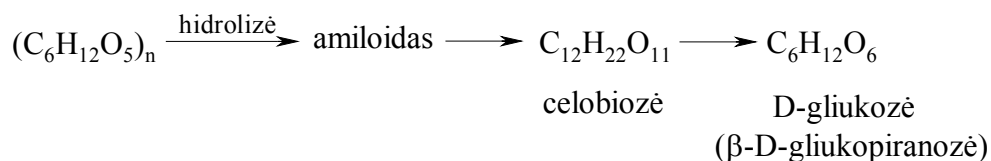


Celiuliozės makromolekulės fragmentas

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

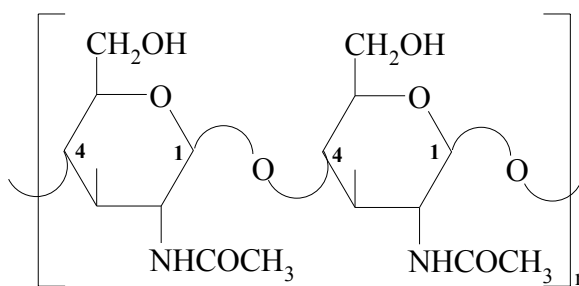
Žmogaus organizmas neturi celiuliozės skaldančių fermentų, todėl jos nevirškina (žolėdžių gyvūnų organizmai virškina celiuliozę).

Celiuliozės hidrolizė vyksta pakopomis.



- *Chitinas*

Tai polisacharidas, sudarytas iš N-acetil-D-gliukozamino likučių, sujungtų β-(1→4)-glikozidiniais ryšiais. Chitino makromolekulė nešakota, erdvinio išsidėstymo panaši į celiuliozę.



Chitino makromolekulės fragmentas

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

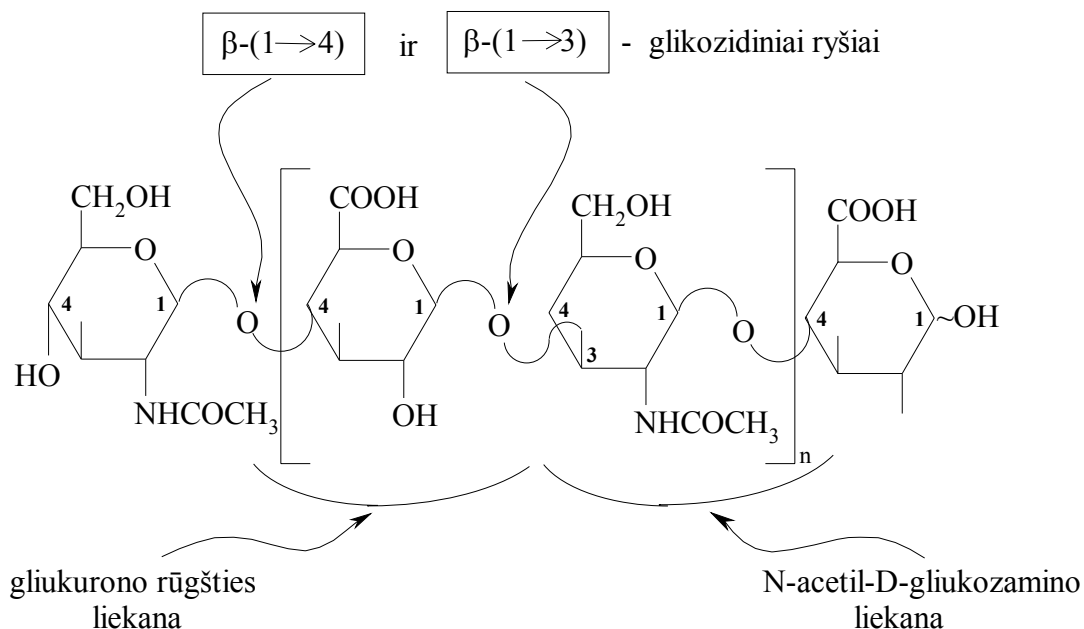
- *Heteropolisacharidai*

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

- *Hialurono rūgštis*

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

Hialurono rūgšties makromolekulės fragmentas:



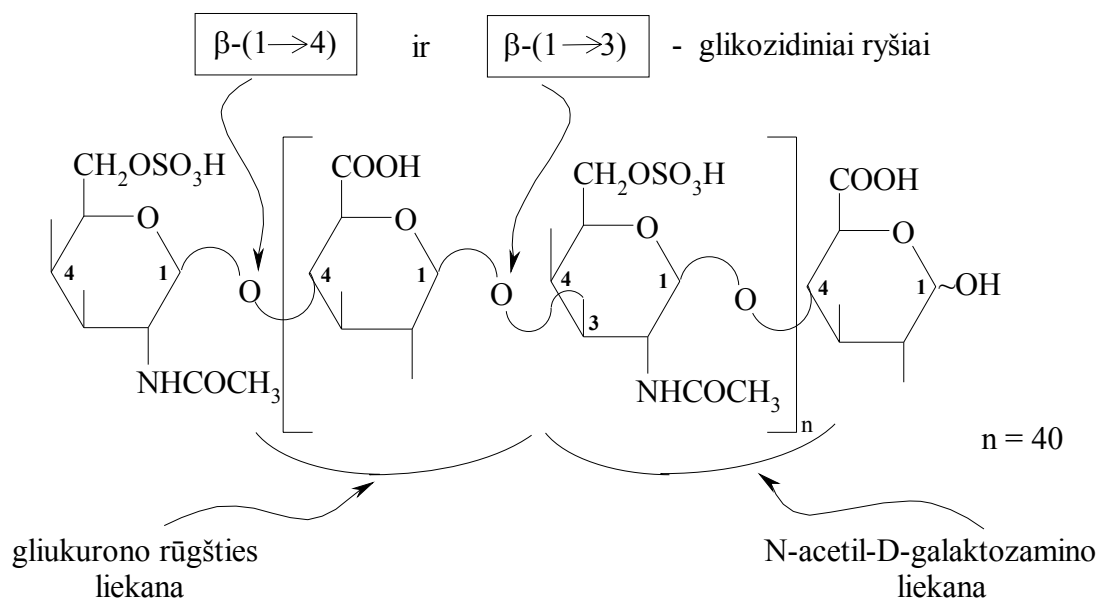
Hialurono rūgštis biosistemose egzistuoja anijonų formoje.

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

- *Chondroitinsulfatai*

Jie sudaryti iš disacharidinių N-acetilintų chondrozino likučių, sujungtų $\beta\text{-(1}\rightarrow\text{4)}$ -glikozidiniais ryšiais. Chondroziną sudarytas iš D-gliukurono rūgšties ir D-galaktozamino, susijungusių $\beta\text{-(1}\rightarrow\text{3)}$ -glikozidiniu ryšiu.

Chondroitinsulfato makromolekulės fragmentas:



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

- *Proteoglikanai*

Tai mišrūs biopolimerai, sudaryti iš polisacharido (iki 95%) ir baltymo. Jų molekulės susijungę kovalentiniais (O- ir N-glikozidiniais) ir tarpmolekuliniais ryšiais. Dėl to juos dažnai dar vadina kompleksais arba agregatais.





Proteoglikanus linę sudaryti hialurono rūgštis bei chondroitinsulfatai.

- *Glikoproteinai*

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

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

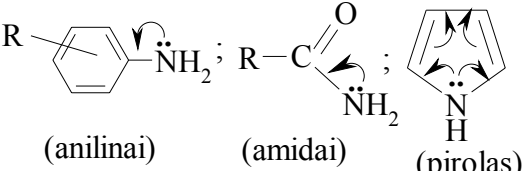
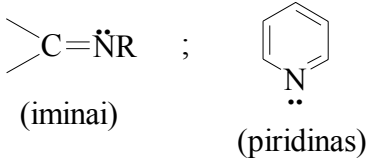
Išmokę šį skyrių turite žinoti:

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

9. BIOLOGIŠKAI SVARBŪS AZOTO ORGANINIAI JUNGINIAI

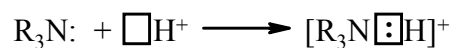
9.1. Azoto atomo bioorganiniuose junginiuose elektronų konfigūracija

11 lentelė. Azoto atomo įvairiuose junginiuose elektronų konfigūracija

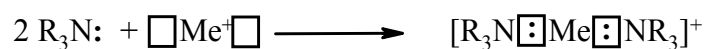
Azoto atomo elektronų konfigūracija	Laisvosios elektronų poros orbitalė	Elektronų poros judris	Junginių pavyzdžiai
		Elektronų poros judris didėja Bazingumas didėja	
s^2p^3	s		$N_2 (:N \equiv N:)$
sp^1 nitrilo azotas	sp^1		$R-C \equiv N:$ (nitrilai)
sp^2 - I pirolo azotas	p		 (anilinai) (amidai) (pirolas)
sp^2 - II piridino azotas	sp^2		 (iminai) (piridinas)
sp^3 tetraedrinis azotas	sp^3		$\ddot{N}H_3$; alifatiniai aminai; aminorūgštys

Azoto atomo elektroninių būsenų specifiniai ypatumai atsispindi azoto organinių junginių bazinėse, kompleksodarinėse, nukleofilinėse ir rūgštinėse savybėse. Pirmosios trys savybės yra tiesiogiai susiję su azoto atomo elektronų poros judriu šiuose junginiuose ir jos gebėjimu sąveikauti su atitinkamu substratu.

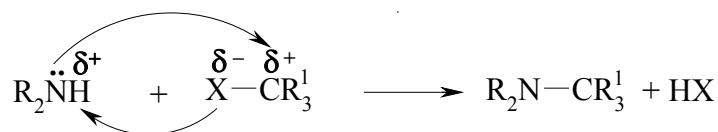
Bazingumas – giminingumas protonui:



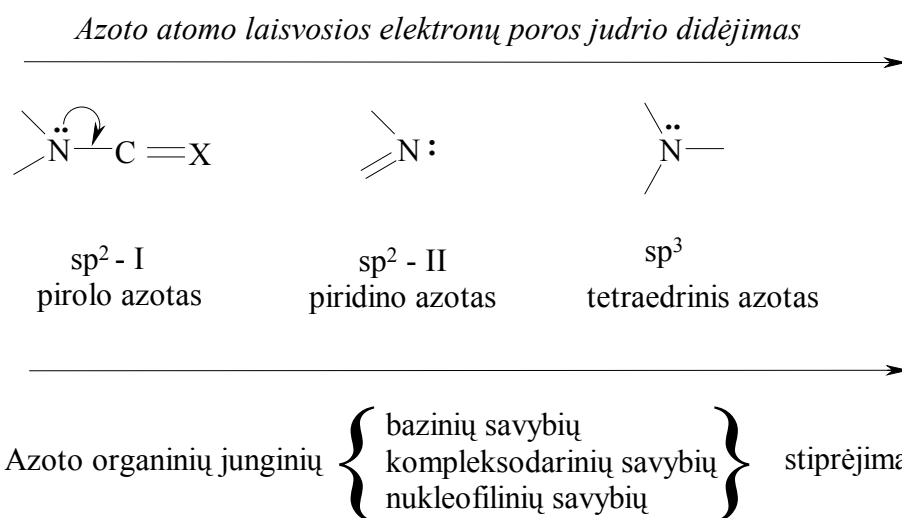
Kompleksodara – giminingumas kompleksadario katijonui:



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



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

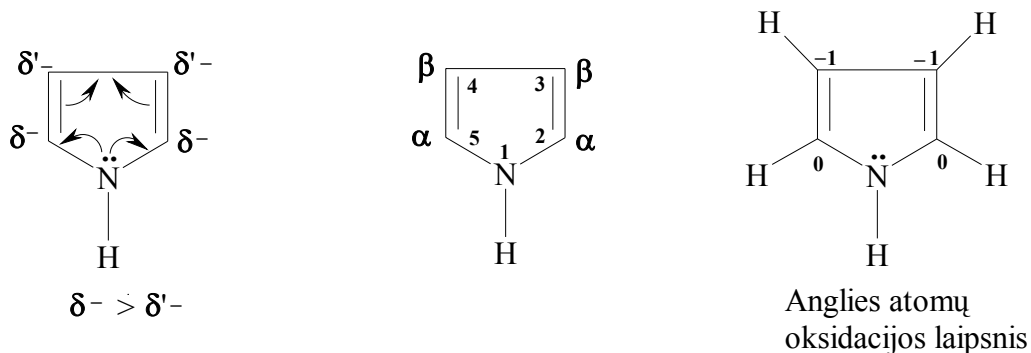


Pasinaudojus šia seka galima vertinti biosubstarcuose esančių įvairių azoto atomų santykinę bazinę, kompleksodarinę bei nukleofilinę savybę.

9.1. Heterocikliniai aromatiniai junginiai

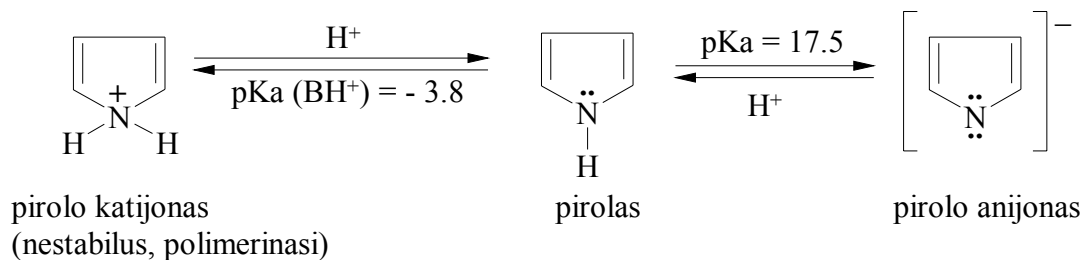
- *Penkianariai heterociklai*
- *Pirolas ir jo dariniai*

Pirolas sudaro daugelio svarbių gamtinių medžiagų struktūros pagrindą. Pvz., jo darinių aptinkama chlorofile, kraujo hemine, tulžies pigmente, vitamane B₁₂, alkaloiduose ir kitur.

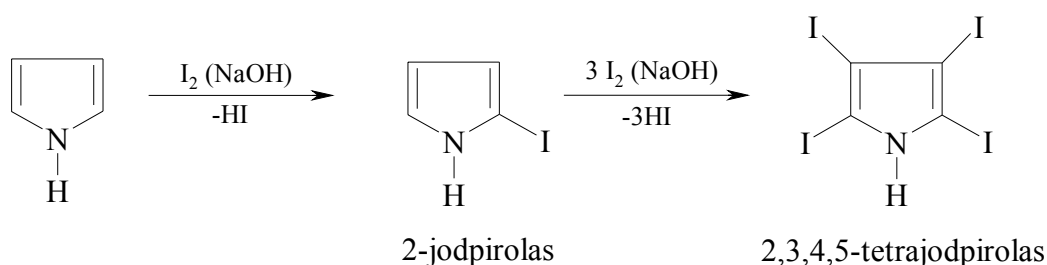


Palyginus su benzeno pirolo molekulėje yra π -elektronų perteklius. Todėl pirolas yra aktyvesnis už benzeną S_E ir oksidacijos reakcijose.

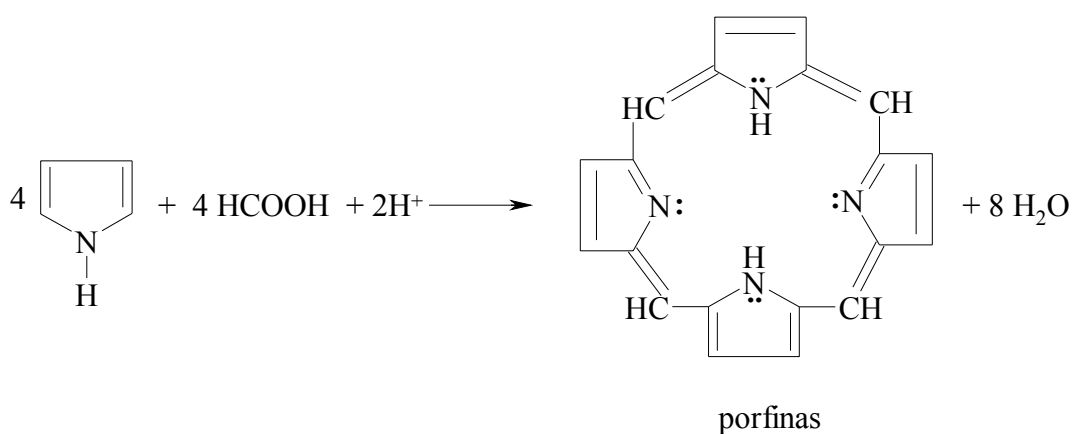
Pirolas pasižymi silpnomis bazinėmis ir rūgštinėmis savybėmis.



S_E metu elektrofilas pirmiausiai užima α -padėtį.



Kondensuojantis pirolui su skruzdžių rūgštimi susidaro ypač svarbus biologijoje porfinas:

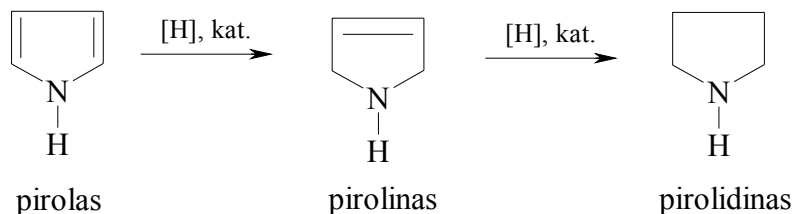


Plokščias porfino makrociklas yra stabili aromatinė sistema (26 π elektronai: 22 sp^2 ir 2 laisvosios elektronų poros).

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

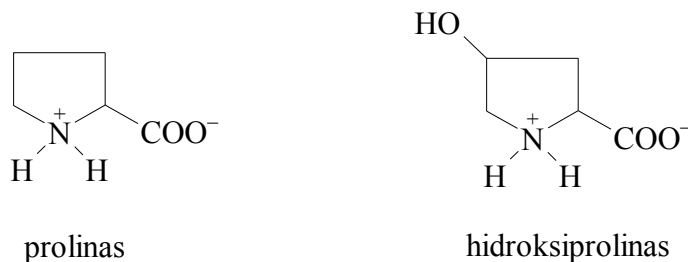
hemoglobino pagrindas. Porfirino ir kobalto kompleksinis junginys yra vitamino B₁₂ pagrindas, o jo magnio kompleksinis junginys – chlorofilo molekulės pagrindas.

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



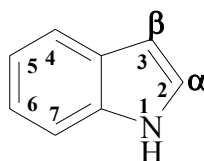
Lyginant su pirolu, pirolinas ir pirolidinas yra stipresnės bazės.

Pirolidino dariniai - prolinas (α -pirolidino rūgštis) ir hidroksiprolinas (β -hidroksi- α -pirolidino rūgštis) – biologiškai svarbios aminorūgštys.



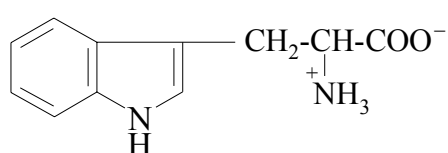
- *Indolas ir jo dariniai*

Indolas sudarytas iš kondensuotų benzeno ir pirolo žiedų.

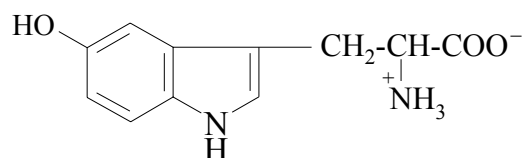


Indolo cheminės savybės panašios į pirolo savybes: jis tamsėja ore, veikiamas rūgščių dervėja, beveik nepasižymi bazinėmis savybėmis, tačiau pasižymi silpnomis rūgštinėmis savybėmis. Indolo molekulėje pirolo žiedas aktyvesnis už benzeno žiedą. S_E reakcijose dažniausiai dalyvauja pirolo žiedo β padėties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

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

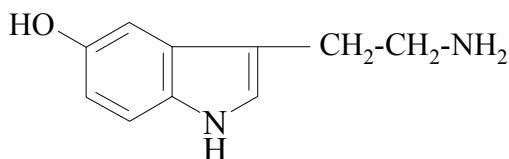


triptofanas



5-hidroksitriptofanas

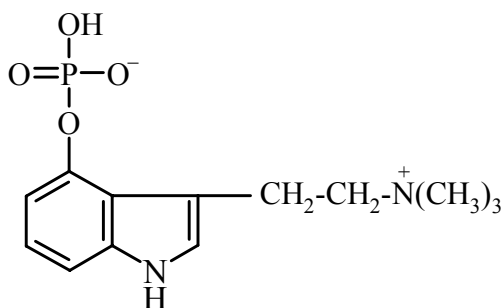
Pastarasis dekarboksilinasi ir virsta serotoninu:



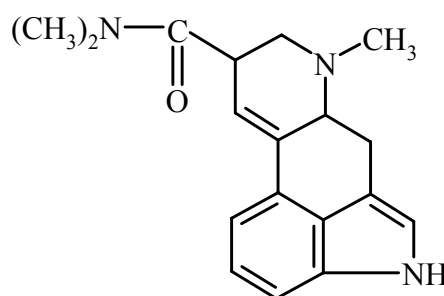
serotoninas

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

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



psilocibinas



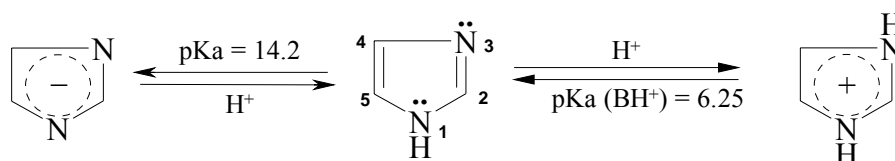
LSD

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

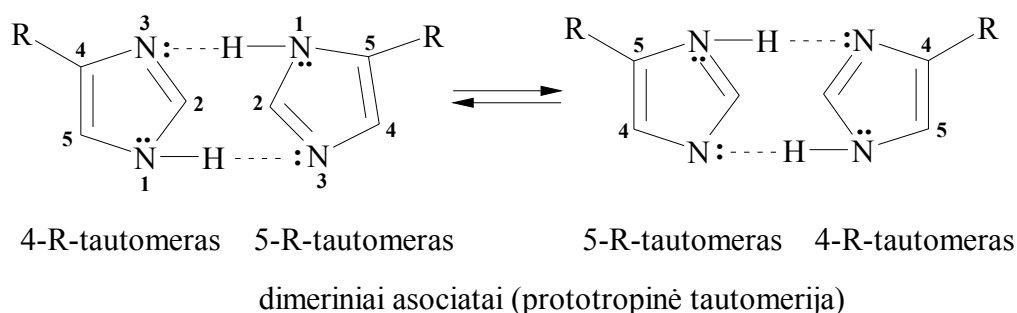
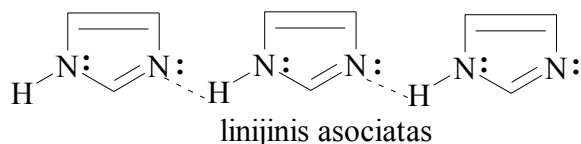
- *Imidazolas ir jo dariniai*

Imidazolas – penkianaris heterociklas su dviem azoto atomais 1 ir 3 žiedo padėtyse. 1 žiedo padėties azoto atomas analogiškas pirolo azotui. Jo polinis N-H ryšys apsprendžia imidazolo silpnas rūgštines savybes ($pK_a = 14.2$).

3 žiedo padėties azoto atomas yra sp^2 -II būsenoje, todėl jo laisvoji elektronų pora nedalyvauja konjugacijoje ir apsprendžia imidazolo bazinės savybes.



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

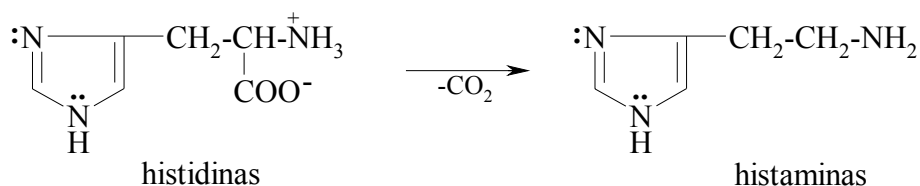


Imidazolas dėl gebėjimo tuo pačiu metu pasižymėti protonų donorinėmis ir akceptorinėmis savybėmis yra išskirtinis elektrofilinių-nukleofilinių reakcijų katalizatorius, galintis sutartinai veikti sąveikaujančių junginių elektrofilinius ir nukleofilinius centrus. Tokia imidazolo savybė remiasi hidrolizės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

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

Baltymai, turintys histidiną, dėka imidazolo gali: palaikyti biosistemų neutralią (pH=7) terpę, katalizinti elektrofilines-nukleofilines reakcijas, o taip pat sudaryti patvarius kompleksus – metaloproteinus.

Veikiamas fermento dekarboksilazės, histidinas dekarboksilinasi, sudarydamas histaminą:

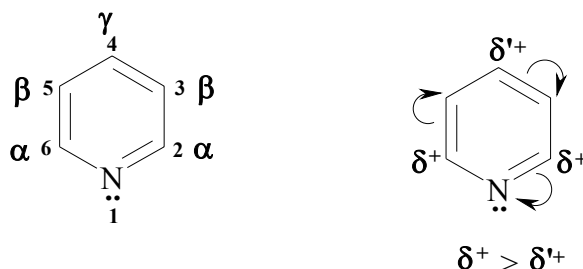


Histaminas – fiziologiškai veikli medžiaga. Ji plečia periferines kraujagysles, mažina kraujospūdį, skatina skrandžio sulčių išsiskyrimą.

- Šešianariai heterocikliniai junginiai
- Piridinas ir jo dariniai

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

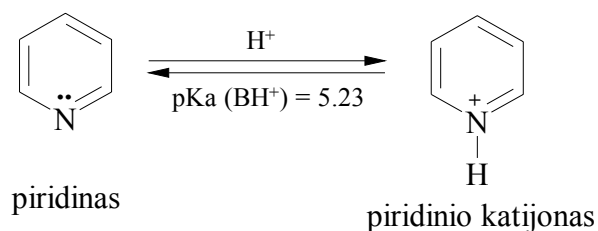
Piridinas yra aromatinis heterociklinis junginys.



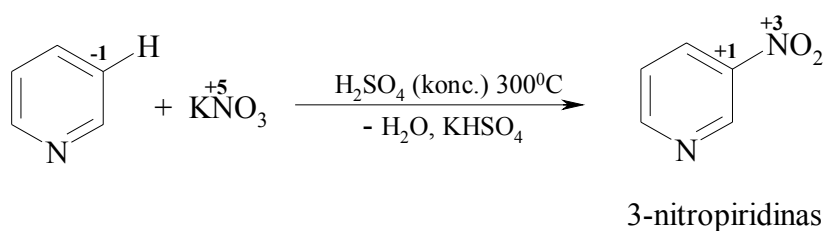
Piridino azoto atomas, susijungęs su kitais žiedo atomais sp^2 atominėmis orbitalėmis, vieną p elektroną atiduoda π elektronų MO sudaryti. Laisva elektronų pora yra sp^2 orbitalėje. Žiedo elektronų tankis yra pasislinkęs į labiau elektroneigiamą azoto atomo pusę, todėl žiedo anglies atomai (α - ir γ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

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

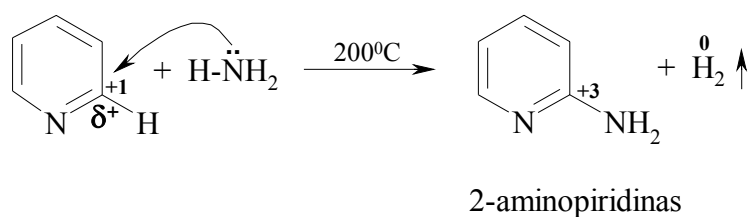
Piridine laisva elektronų pora neįsijungia į π elektronų sekstetą, todėl jis pasižymi bazinėmis savybėmis. Piridino vandeniniai tirpalai nudažo lakmusą mėlynai; veikiant mineralinėms rūgštims, susidaro kristalinės piridinio druskos.



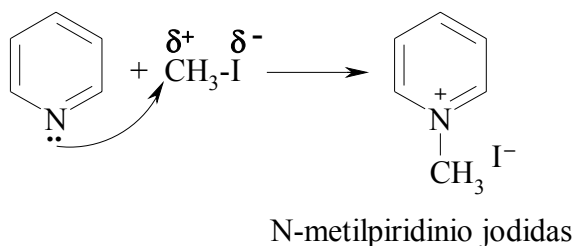
Dėl azoto atomo elektroneigiamumo piridinas yra mažiau aktyvus už benzeną S_E reakcijose ir aktyvesnis S_N reakcijose. S_E reakcijų metu elektrofilai atakuoja 3-ją (β) padėtį:



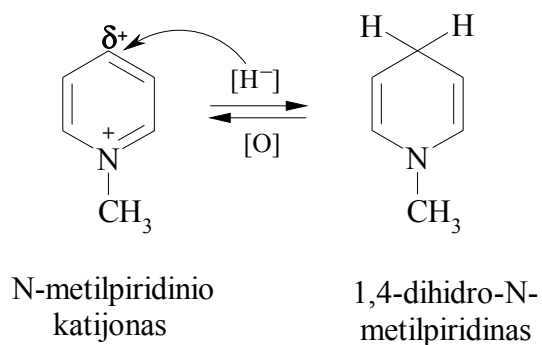
S_N reakcijų metu nukleofilai atakuoja 2-ją (α) padėtį:



Piridino molekulės azoto atomas turi nukleofilinių savybių. Jis lengvai reaguoja su elektrofilais, pvz., halogenalkanais;



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

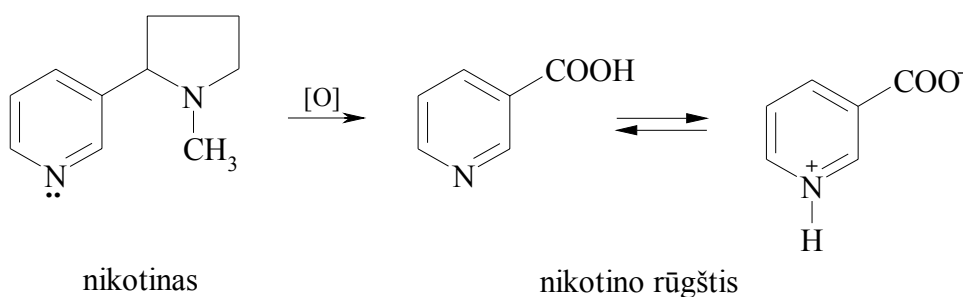


1,4-Dihidro-N-metilpiridino molekulė nestabili, nes joje suardyta aromatinė sistema, ji stengiasi susigrąžinti aromatinę būseną oksiduodamasi. Šios oksidacijos-redukcijos reakcijos modeliuoja kofermentą NAD^+ (nikotinamido adenino dinukleotido) ir NADP^+ (nikotinamido adenino dinukleotido fosfato) veikimą.

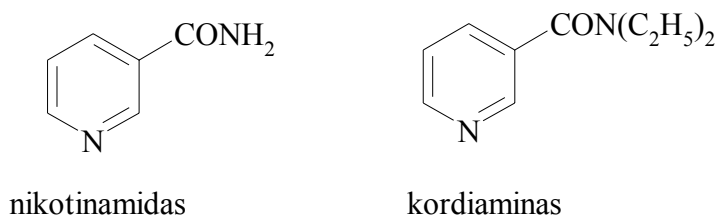
Daugelio gamtinių junginių: vitaminai, kofermentai, alkaloidai ir gausus skaičius vaistinių preparatų – yra piridino dariniai.

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

Stiprūs oksidatoriai nikotiną oksiduoja į nikotino (3-piridinkarboksi-) rūgštį, pasižyminčią amfoterinėmis savybėmis: $\text{pK}_a(\text{COOH}) = 2.07$, $\text{pK}_a(\text{BH}^+) = 4.73$.

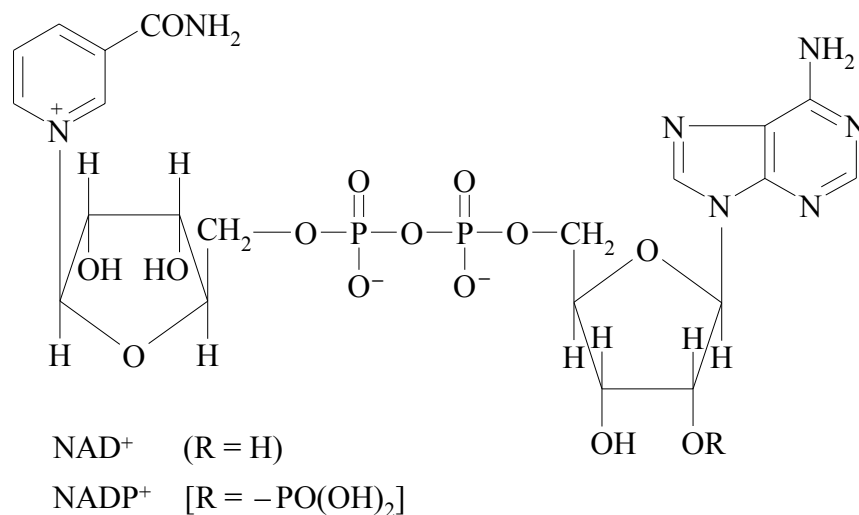


Nikotino rūgštis – provitaminas, kadangi jos amidas – nikotinamidas – yra vitaminas PP. Trūkstant šio vitamino, susergama odos liga pelagra.



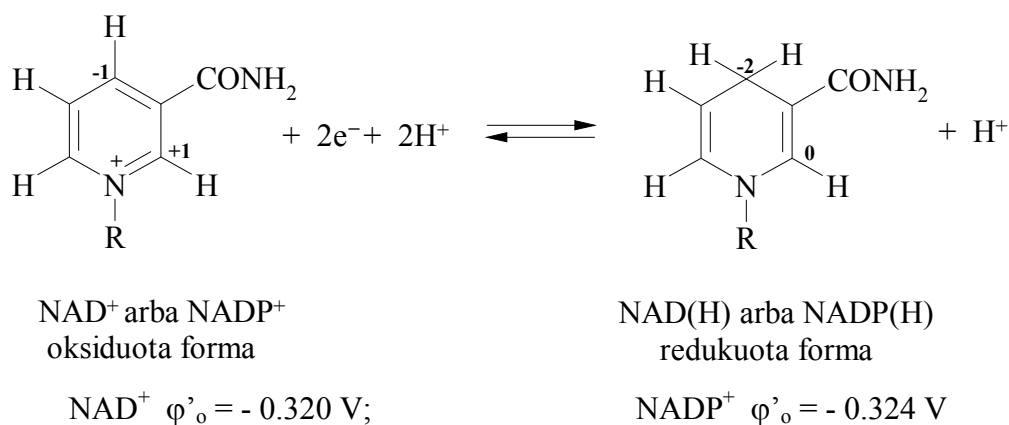
Kordiaminas – stiprus sintetinis CNS stimulatorius.

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

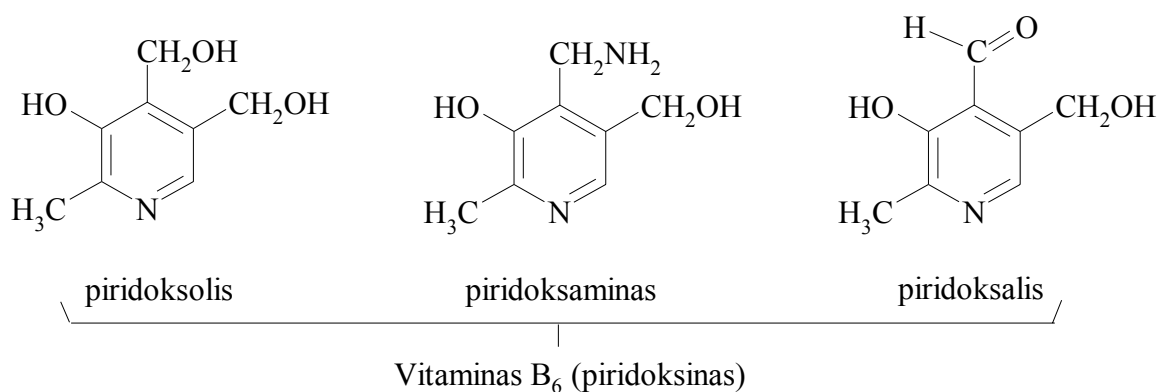


Šių kofermentų yra daugelio fermentų oksireduktazių, pvz., oksiduojančių alkoholines grupes į aldehidus (verčiant retinolį į retinalį) ir kt., struktūrose.

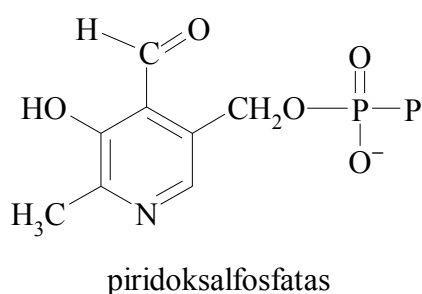
Konjuguotoji oksidacinė redukcinė pora:



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



Visos trys medžiagos organizme gali virsti piridoksalfosfatu.

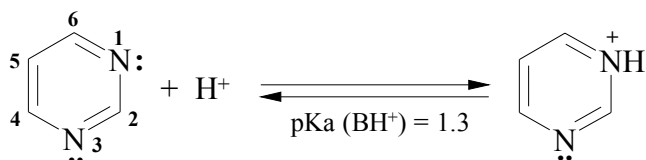


Piridoksalfosfatas yra oksidacijos-redukcijos reakcijų: α -ketorūgščių transamininimo α -aminorūgštimis ir aminorūgščių dekarboksilinimo – kofermentas.

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

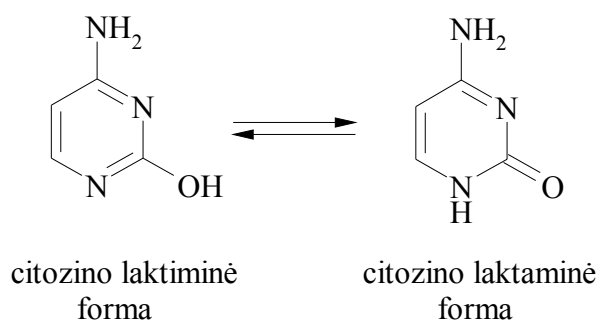
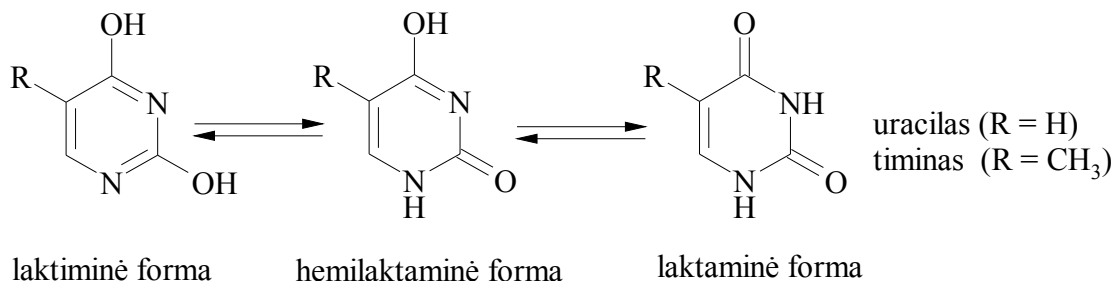
- *Pirimidinas ir jo dariniai*

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



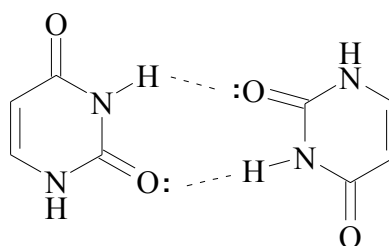
S_E reakcijose jis yra pasyvesnis už piridiną. Šios reakcijos labiau būdingos pirimidino dariniams, turintiems žiede elektronų donorių (pvz., OH, NH₂) ir vyksta į 5-ą padėtį.

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



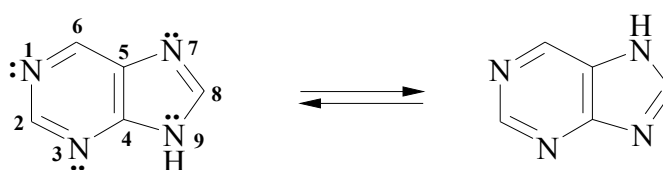
Pusiausvirose mišiniuose vyrauja laktaminė (okso-) forma.

Šiems pirimidino junginiams būdingi tarpmolekuliniai ryšiai. Tokia asociacijos rūšis turi svarbią reikšmę nukleino rūgščių struktūros formavimuisi.



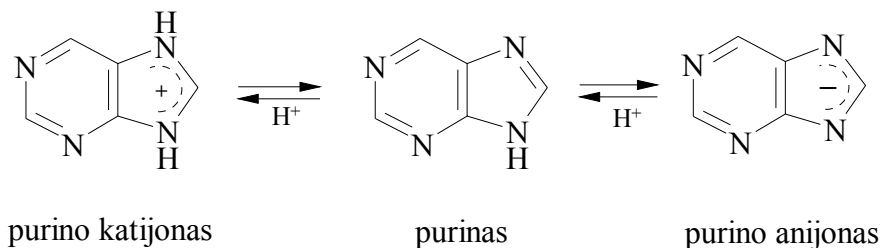
• Purinas ir jo dariniai

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

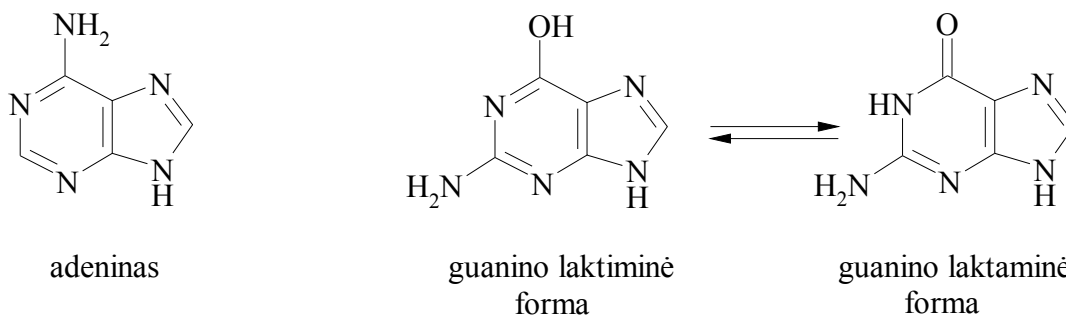


Purinui, panašiai kaip ir imidazolui, būdinga prototropinė tautomerija.

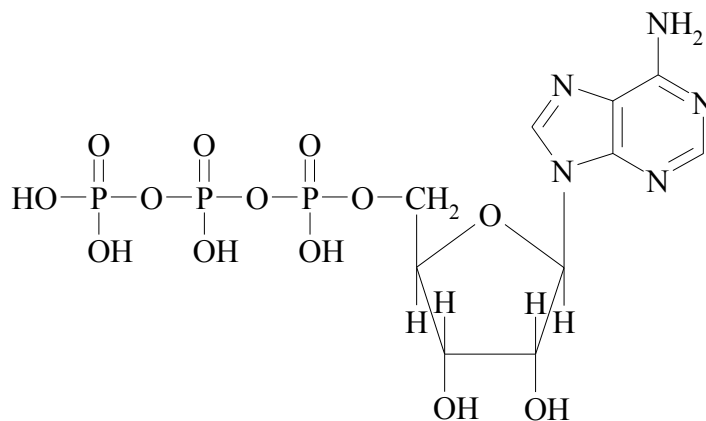
Purinas – amfolitas, kadangi pasižymi bazinėmis [$pK_a (BH^+) = 2.4$] ir rūgštinėmis ($pK_a = 9.9$) savybėmis:



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



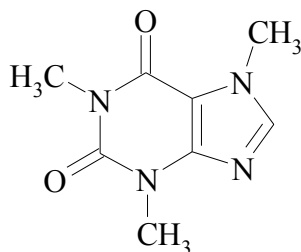
Adeninas įeina į kai kurių kofermentų: adenzintrifosfato (ATP) ir jo darinių ADP ir AMP sudėtį.



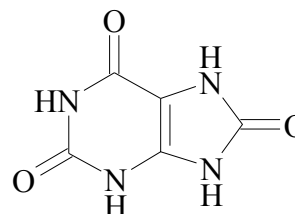
adenozintrifosfatas (ATP)

Alkaloido kofeino yra kavoje (1-1.5%) ir arbatžolėse (iki 5%). Nedideli jo kiekiai stimuliuoja širdies veiklą ir CNS.

Šlapimo rūgštis – galutinis purino darinių metabolizmo junginys.



kofeinas



šlapimo rūgštis

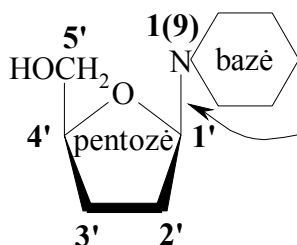
Ji išsiskiria iš organizmo su šlapimu druskų (uratu) pavidalu (0.5-1 g per parą).

9.2. Nukleozidai, nukleotidai ir nukleino rūgštys, jų struktūra ir savybės

Nukleozidai ir nukleotidai yra nukleino rūgščių hidrolizės junginiai, tačiau jie gyvuose organizmuose esti ir laisvi, atlikdami reikšmingą vaidmenį medžiagų apykaitoje.

• Nukleozidai

Tai gamtiniai azoto heterociklinių (pirimidino ir purino) bazių glikozidai, kuriuose bazės azoto atomu susijungę su pentozėmis. Priklausomai nuo pentozės struktūros nukleozidai skirstomi į dvi grupes: ribonukleozidus ir deoksiribonukleozidus.



nukleozidas

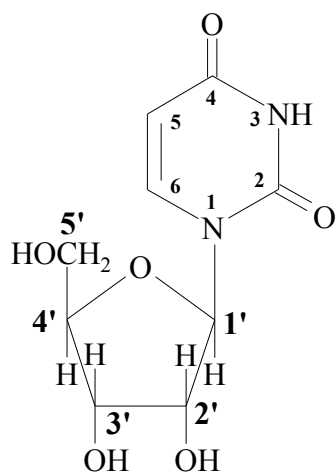
Pentozės: ribozė, deoksiribozė
Azoto bazės: uracilas, timinas, citozinas (pirimidino);
adeninas, guaninas (purino)

β - glikozidinis ryšys

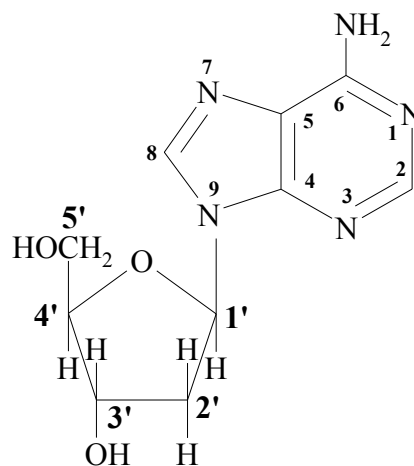
Dažniausiai vartojami trivialieji nukleozidų pavadinimai, sudaryti iš atitinkamos bazės pavadinimo ir galūnės. Nukleozidų, kurių sudėtyje yra pirimidino bazių, pavadinimai baigiasi galūne *-idinas*, o esant purinų bazių – galūne *-ozinas*.

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

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



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



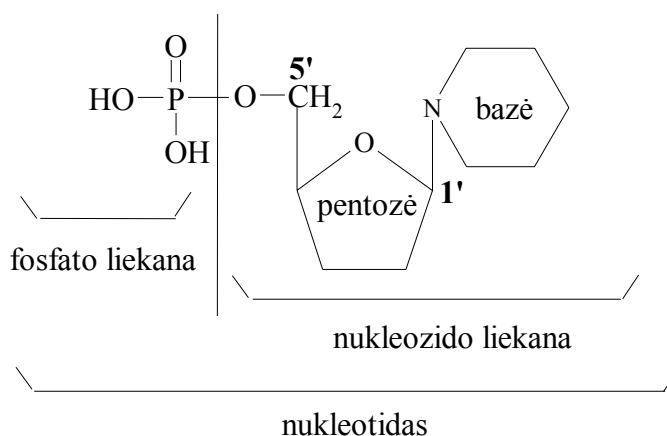
deoksiadenozinas (dA),
N-deoksiadenozilribozidas,
9-N-(β-D-deoksiribofuranozil)adeninas

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

- *Nukleotidai*

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

Kadangi nukleotidų molekulėje yra fosforo rūgšties liekana, tai jie pasižymi dviprotonės (dvibazės) rūgšties savybėmis: $pK^1a = 0.9 \div 1.5$ ir $pK^2a = 6 \div 6.5$.



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

Nukleotidų pavadinimai:

Kaip rūgščių:

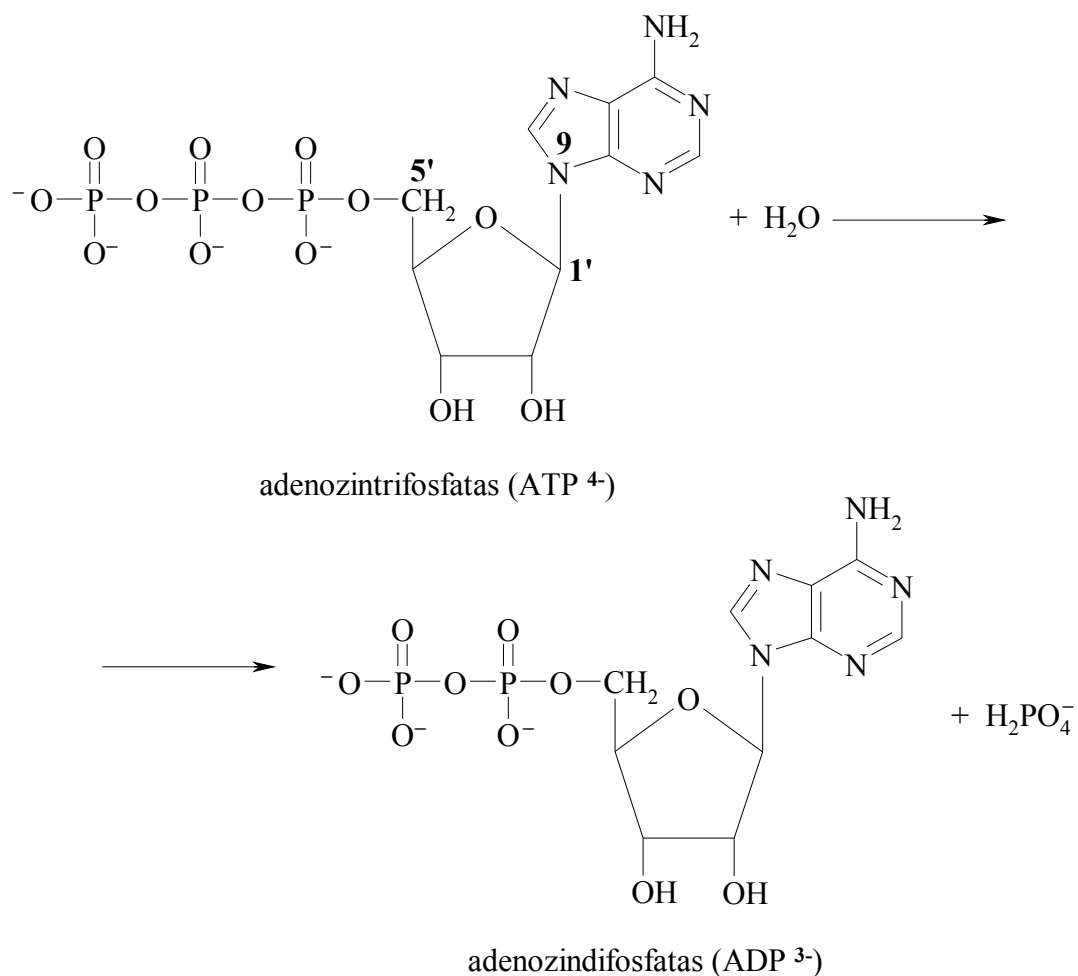
5'-Adenilo rūgštis
5'-Guanilo rūgštis
5'-Citidilo rūgštis
5'-Uridilo rūgštis
5'-Timidilo rūgštis

Kaip druskų:

Adenozin-5'-fosfatas
Guanozin-5'-fosfatas
Citidin-5'-fosfatas
Uridin-5'-fosfatas
Timidin-5'-fosfatas

Kadangi fiziologinėse terpėse nukleotidai egzistuoja anijonų formoje, todėl dažniau jie vadinami fosfatais (druskomis).

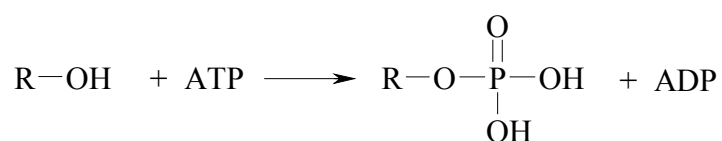
Didelę reikšmę gyvuose organizmuose turi nukleotidai, turintys di- arba trifosfatinės liekanas. Tarp jų svarbiausi yra adenozindifosfatas (ADP) ir adenozintrifosfatas (ATP), kurie gali virsti vienas kitu, atskeliant arba prijungiant fosfatinę grupę:



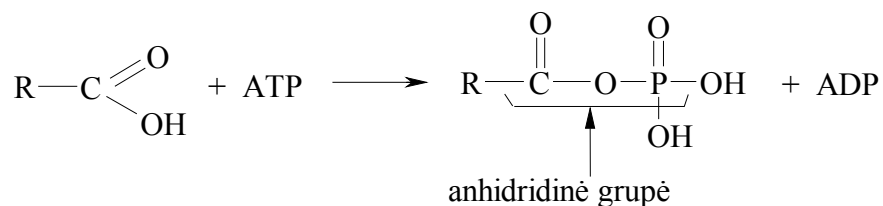
ADP ir ATP fosforo rūgšties liekanos fiziologinėse terpėse yra jonizuotos, todėl jų formulės užrašomos anijonų forma.

Svarbiausia šių nukleotidų ypatybė yra ta, kad jų struktūroje yra viena arba dvi anhidridinės grupės $-P(=O)-O-P(=O)-$. Jai hidroliziantis skyla taip vadinamas didžiaenerginis (makroenerginis) ryšys ir išsiskiria 33 kJ/mol energijos. ATP yra cheminės energijos tiekėjas ląstelėje vykstantiems biocheminiams ir fiziologiniams procesams.

Be to, dalyvaujant ATP, organizme fosforilinami hidroksisubstratai:



Fosforilinant karboksisubstratus susidaro acilfosfatai, turintys anhidridinę grupę:



Fosforilinti dariniai yra įvairių biocheminių procesų aktyvūs metabolitai.

Daugelis kofermentų yra nukleotidai, pvz., NAD ir FAD – adenzinofosfato dariniai, o CoA – adenzindifosfato darinys.

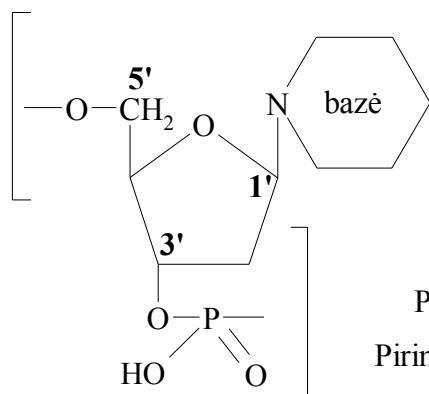
Didžiausia nukleotidų biologinė reikšmė yra ta, kad iš jų yra sudarytos nukleino rūgštys (polinukleotidai).

- *Nukleino rūgštys*

Nukleino rūgštys yra atsakingos už genetinės informacijos perdavimą ir baltymų biosintezę gyvame organizme.

Nukleino rūgštys yra nukleotidų polimerizacijos produktai – polinukleotidai (molekulinė masė 20000 ÷ 20 000 000).

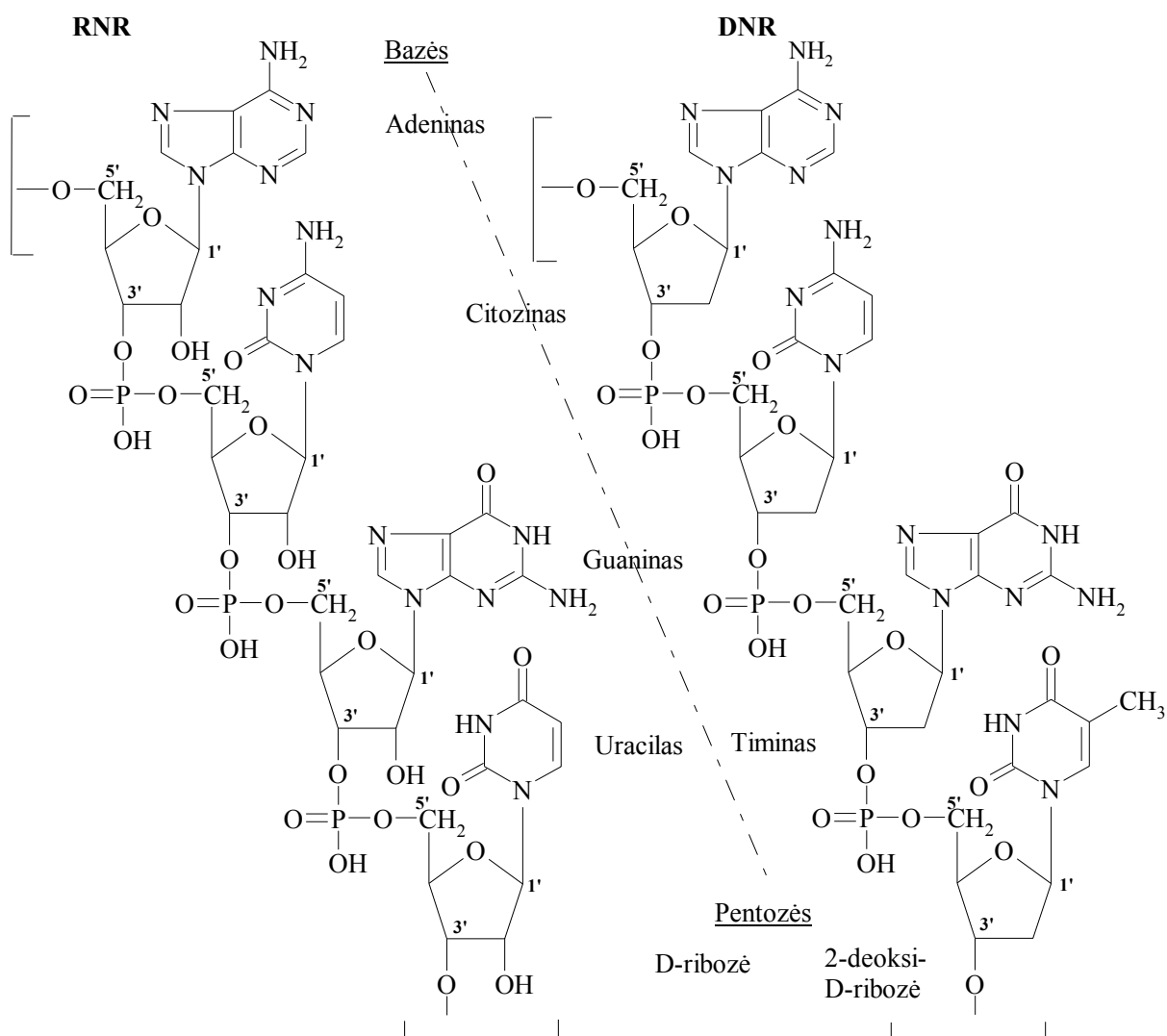
Polinukleotidai susidaro vieno nukleotido pentozės likučio 3-iosios padėties (C-3') hidroksilui sureagavus su kita nukleotido 5-osios padėties (C-5') fosforo rūgšties hidroksilu. Heterociklų bazės, susijungę su pentozėmis N-glikozidiniu ryšiu, yra “šoninės” grupės:



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

- Pirminė nukleino rūgščių struktūra

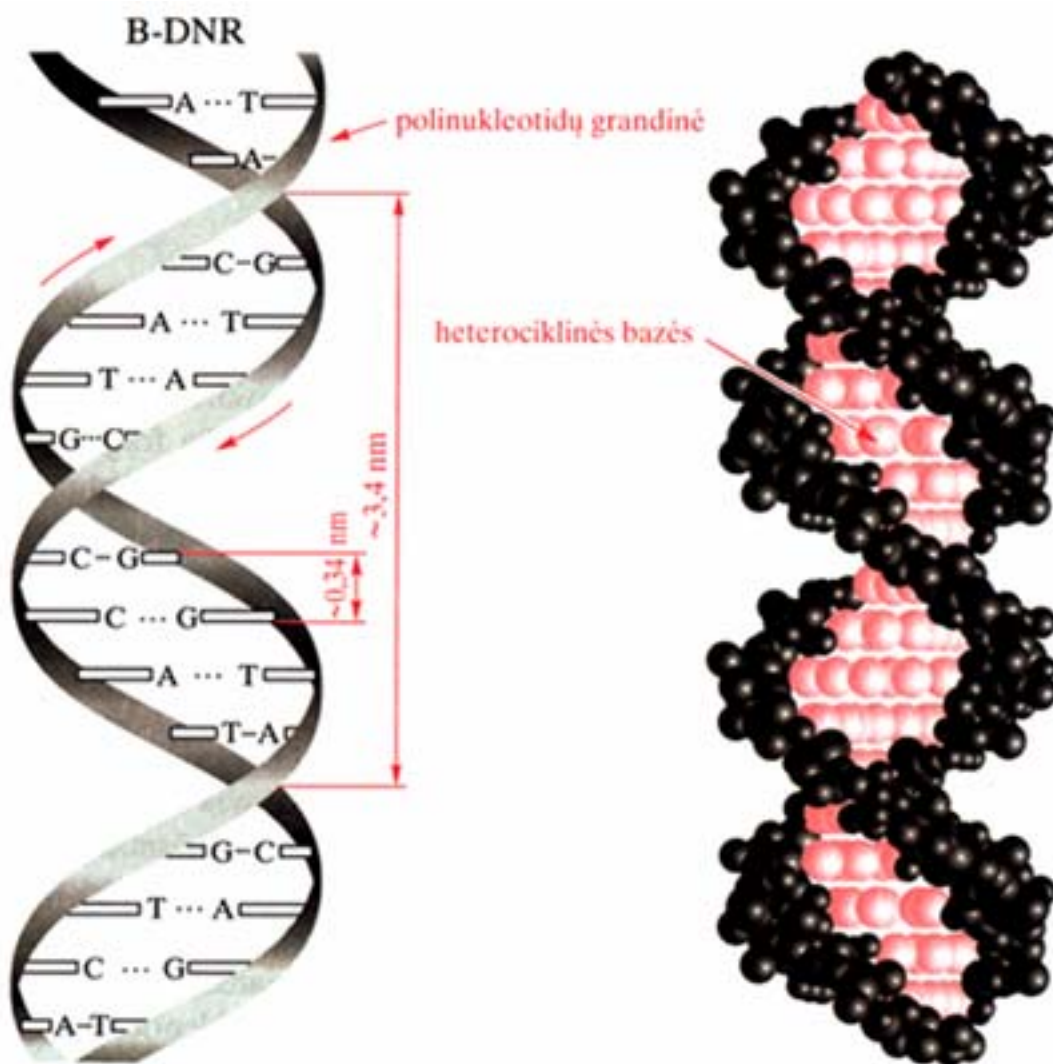
Pirminę nukleino rūgščių struktūrą apsprendžia nukleotidinių grandžių struktūra ir jų seka.



Nukleino rūgščių grandinės dalies pirminė struktūra

- *Antrinė nukleino rūgščių struktūra*

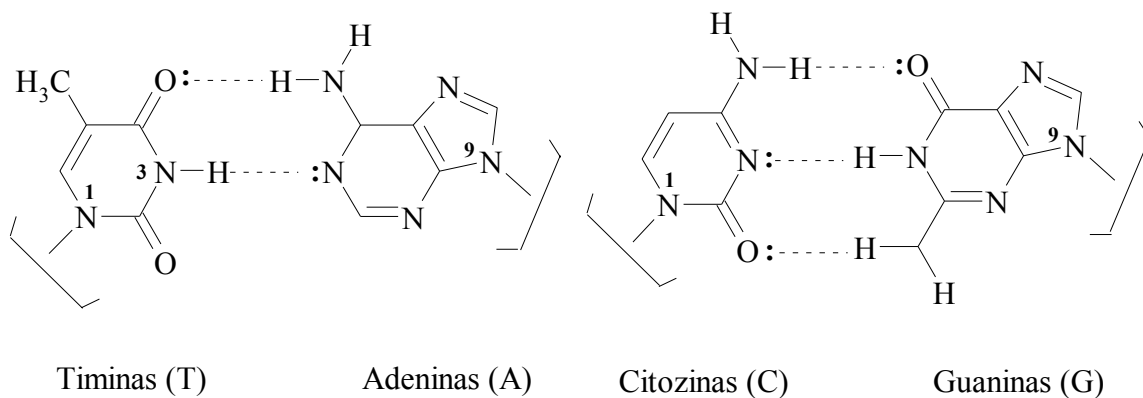
Antrinė nukleino rūgščių struktūra – tai dviguboji spiralė, sudaryta iš dviejų susipynusių polinukleotidinių grandinių:



Deoksiribonukleino rūgšties antrinė struktūra

Purino ir pirimidino bazės jose orientuotos į vidų. Dvi polinukleotidinės grandinės išsidėsto priešingomis kryptimis taip, kad vienos grandinės purino bazę atitiktų kitos grandinės pirimidino bazė. Tai komplementarios (viena kitą papildančios) poros,

susijungusios tarpusavyje vandeniliniais ryšiais. DNR komplementarūs bus: adeninas – timinas, sudarantys tarpusavyje du vandenilinius ryšius, ir guaninas – citozinas, susijungę trimis vandeniliniais ryšiais.



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

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

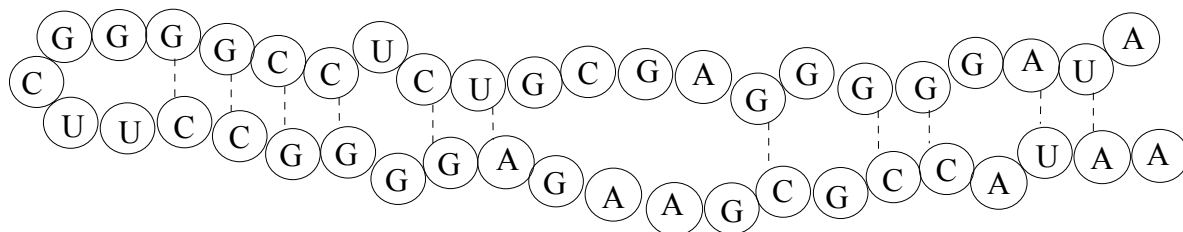
Grandinių komplementariškumas ir nukleotidų seka yra svarbiausių nukleino rūgščių funkcijų (DNR – genetinės informacijos saugojimo ir perdavimo, o RNR – betarpiško dalyvavimo baltymų biosintezėje) cheminis pagrindas.

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

DNR molekulė skirtingai negu RNR molekulės daugumoje atvejų yra dviguba spiralė. Priklausomai nuo vijos ir spiralės kampo, o taip pat nuo kitų jos geometrinių parametų, skiriama virš 10 įvairių DNR spiralinių struktūrų. Tokias struktūras stabilizuoja skersiniai vandeniliniai ryšiai (tarp komplementarių porų) ir išilginiai (aromatinių sistemų konjuguotų π orbitalių plokštumų sąveika) – stekingas. Stekingas suglaudžia (sutankina) spiralę. Todėl nukleino rūgščių molekulės sąveikauja su fiziologinės terpės vandens molekulėmis tik fosfatinėmis grupėmis, esančiomis spiralės išorėje. Susilpnėjus stekingui vanduo prasiskverbia į spiralės vidų, sąveikauja su bazių polinėmis grupėmis, destabilizuoja dvigubą spiralę ir skatina jos iširimą. Taigi, antrinės DNR struktūros dinamiškumas priklauso nuo jas supančių tirpalo komponentų struktūros.

RNR molekulėse bispiralinė struktūra atsiranda toje pačioje grandinėje tose vietose, kur išsidėstę komplementarios azoto bazės. RNR antrinė struktūra turi bispiralinės srities ir

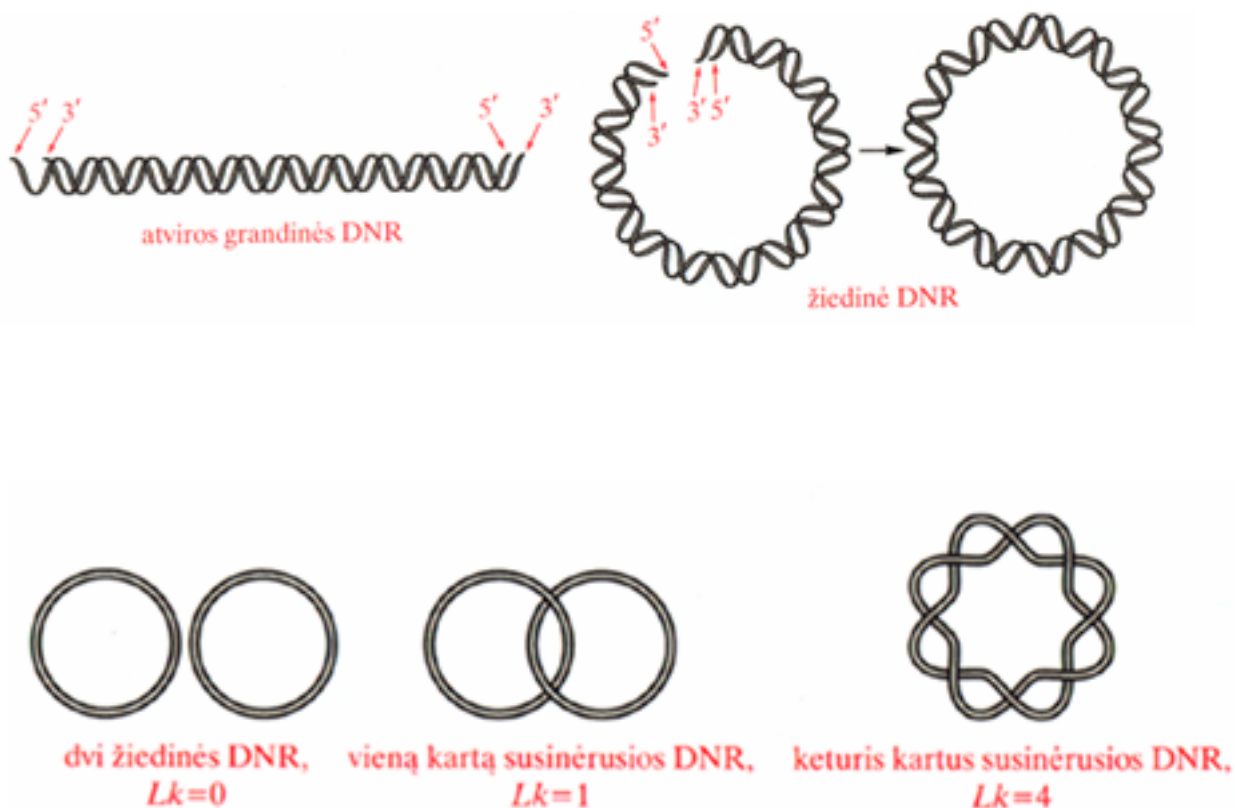
kilpas. Jų skaičius ir matmenys priklauso nuo RNR pirminės struktūros ir jas supančio tirpalo sudėties.

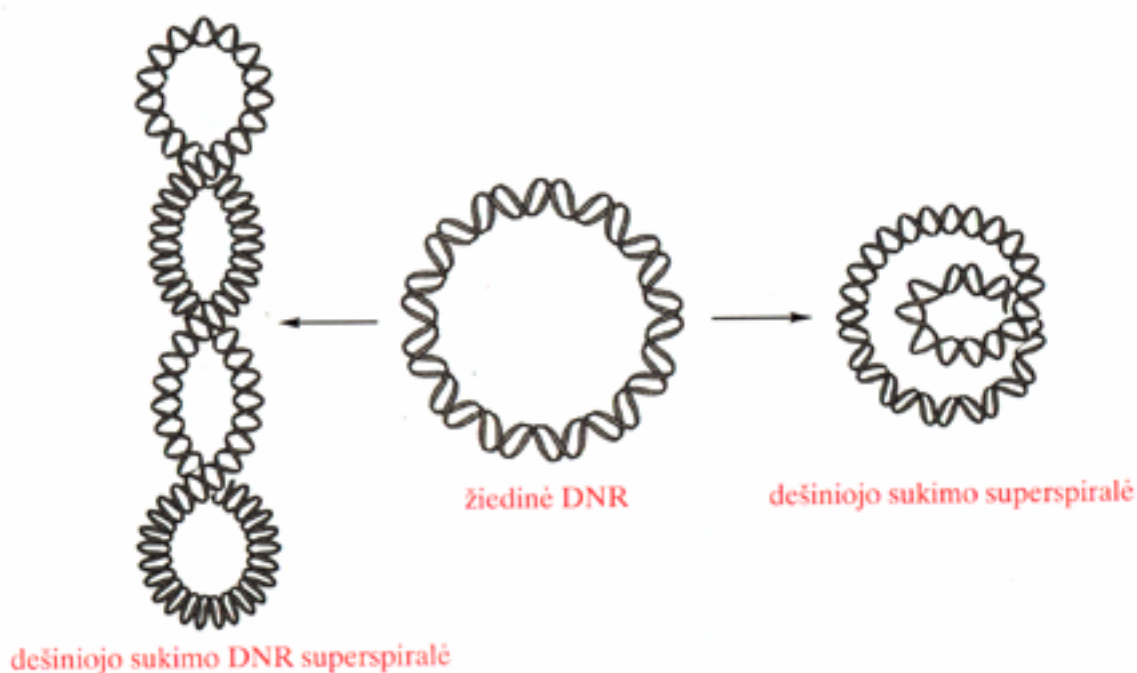


RNR molekulės antrinė struktūra

- *Tretinė nukleino rūgščių struktūra*

Dviguba DNR molekulės spiralė gali būti linijinės, žiedinės, superžiedinės ir kompaktinio kamuoliuko formos. Šios formos gali virsti viena kita, veikiant fermentams topoizomerazėms (keičiančioms erdvinę struktūrą). Tretinė nukleino rūgščių struktūra priklauso ne tik nuo pirminės ir antrinės struktūros, bet ir nuo jas supančio tirpalo sudėties.





Biologinės DNR ir RNR funkcijas apsprendžia jų pirminės, antrinės ir tretinės struktūrų visuma.

- *Paviršinės nukleino rūgščių savybės*

Kadangi nukleino rūgščių makromolekulės sudarytos iš polinių grupių, jų paviršius pakankamai hidrofilus. Todėl nukleino rūgštys vandenyje savaime sudaro tikruosius tirpalus (kai molekulė maža) arba liofilinius (drėkstančius nuo vandens) koloidinius tirpalus (kai molekulės masė didelė). Esantys nukleino rūgščių paviršiuje fosfatanijonai sąveikauja su baltymais ($pI > 8.0$) ir sudaro asociacinius kompleksus – nukleoproteinus.

Vien tik pakaitų poliškumo nepakanka charakterizuoti nukleino rūgščių paviršines savybes, kadangi heterociklinių bazių sudėtis ir jų seka makromolekulėse yra gyvo organizmo genetinės informacijos nešėjos. Vykstant dukterinės (informacinės) RNR arba baltymų sintezei polinukleotidų paviršius naudojamas kaip informacinė matrica. Ši savybė apsprendžia unikalų nukleino rūgščių biologinį vaidmenį gyvybiniuose organizmo procesuose.

- *Informacinės nukleino rūgščių savybės*

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

DNR – genetinės informacijos nešėjos. Informacija polinukleotido grandinėje užrašyta tam tikra 4 heterociklinių bazių seka. Genetinė informacija 1-ajame etape pradeda realizuotis, kai konkrečiose DNR molekulės atkarpose prasideda RNR sintezė. RNR biosintezė, vadinama transkripcija, vyksta RNR polimerazių įtakoje komplementariai kopijuojant DNR matricą. Naujai susintetinta RNR yra tiksli konkrečios DNR dalies kopija. Transkripcijos rezultatas - 4 skirtingos DNR: ribosominė (rRNR), informacinė (matricinė) (iRNR), transportinė (tRNR) ir mažosios branduolio (snRNR). Kiekviena iš susintetintų RNR atlieka griežtai apibrėžtą funkciją 2-ajame genetinės informacijos perdavimo etape – transliacijoje. Genetinės informacijos perdavimas nukleino rūgštimis vyksta pagal schemą:



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

- *Nukleino rūgščių denatūravimas*

Nukleino rūgščių denatūravimas gali vykti fizikinių arba cheminių veiksnių įtakoje. Denatūravimo procesas susideda iš dviejų stadijų. Pirmojoje stadijoje dvi spiralės grandinės dalinai išsipina, tačiau, nors ir nedidelėje srityje, išlieka susijungusios. Antrojoje stadijoje dvi grandinės visiškai atsiskiria viena nuo kitos. Pirmoji denatūravimo stadija grįžtama. Po antrosios stadijos grįžtamasis procesas yra labai lėtas, ypač didelės molekulinės masės DNR atvejais.

- *Rūgštinės-bazinės savybės*

Nukleino rūgštys – pakankamai stiprios polirūgštys ($pK^1_a < 2$), visiškai jonizuotos kai $pH > 4$. Todėl jų molekulių paviršiuje yra susitelkęs neigimas krūvis. Nukleino rūgštys sąveikauja su baltymais, sudarydamos nukleoproteinus. Ypač lengvai jos sąveikauja su baziniais baltymais ($pI > 8$), neutralioje terpėje turinčiais teigiamą krūvį. DNR sudaro patvarius kompleksus su histonais (baziniais baltymais), įeinančiais į chromosomų (DNR molekulės, turinčios keletą genų) sudėtį. Tokiuose kompleksuose DNR struktūra papildomai stabilizuojama. Įvairių veiksnių įtakoje, pvz., kintant aplinkos joninei jėgai, silpnėja ryšiai tarp DNR ir histono ir tuo pačiu destabilizuojama DNR. Tokiu principu pagrįsta reguliuojamoji histonų veikla funkcionuojant genomui (genų visumai).

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

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

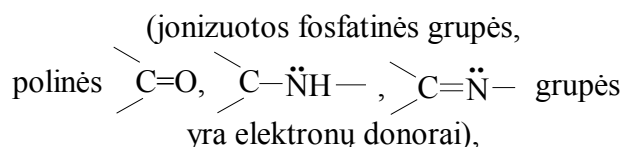
Heterociklinių bazių buvimas nukleino rūgščių molekulėse taip pat daro įtaką jų rūgštinėms-bazinėms savybėms. Heterociklinių bazių rūgštinės-bazinės savybės įtakoja vandenilinių ryšių stiprumą ir stekingą. Kadanagi šios sąveikos labai jautrios tirpalo pH, tai nukleino rūgščių konformacija keičiasi nuo mažiausių pH svyravimų.

- *Oksidacinės-redukcinės savybės*

Nukleino rūgštys neturi grupių, kurios dalyvauja oksidacijos-redukcijos procesuose švelniomis sąlygomis. Todėl jos patvrios švelnių oksidatorių ir reduktorių poveikiui.





- *Kompleksodara*

Nukleino rūgštys – aktyvūs polidentatiniai ligandai



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

Išmokę šį skyrių turite žinoti:

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