

**VILNIAUS UNIVERSITETAS**  
**Chemijos fakultetas**

Povilas Vainilavičius, Milda Malvina Burbulienė

**ORGANINĖS IR BIOORGANINĖS CHEMIJOS PRATIMAI,  
UŽDAVINIAI IR LABORATORINIAI DARBAI**

**Mokomoji knyga**

Vilnius 2011

Apsvarstė ir rekomendavo išleisti Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto taryba  
(2011 m. spalio 20 d.; protokolas Nr. 90)

Recenzavo:

doc. dr. Virginija Jakubkienė (Vilniaus universitetas)

doc. dr. Albinas Žilinskas (Vilniaus universitetas)

ISBN 978-9955-634-99-7

© Povilas Vainilavičius, 2011

© Milda Malvina Burbulienė, 2011

© Vilniaus universitetas, 2011

## TURINYS

Pratarmė .....	4
----------------	---

### Pratimai ir uždaviniai

1. Organinių junginių struktūros ir reaktingumo teoriniai pagrindai .....	5
2. Alifatiniai ir aromatiniai angliavandeniliai .....	10
3. Alkoholiai, fenoliai, tioliai, sulfidai .....	11
4. Aldehidai, ketonai ir jų dariniai .....	13
5. Karboksirūgštys ir jų funkciniai dariniai .....	14
6. Lipidai .....	16
7. Aminorūgštys, peptidai, baltymai .....	17
8. Angliavandeniniai (sacharidai) .....	18
9. Biologiškai svarbūs azoto organiniai junginiai .....	19

### Laboratoriniai darbai

1. Angliavandeniliai .....	20
2. Deguonies turintys organiniai junginiai .....	21
3. Aminai, aminorūgštys, baltymai .....	26
4. Angliavandeniniai (sacharidai) .....	29

### Priedai

1. Gyvybiškai svarbių cheminių elementų elektrinis neigiamumas .....	31
2. Pakaitų elektroniniai efektai .....	32
3. Anglies atomų oksidacijos laipsniai organiniuose junginiuose .....	33
4. Pakaitų įtaka arenų $S_E$ reakcijoms .....	34
5. Veiksniai, lemiantys A-H rūgščių stiprumą .....	35
6. Kai kurių C-H rūgščių pKa .....	36
7. Kai kurių N-H rūgščių pKa .....	36
8. Kai kurių O-H rūgščių pKa (karboksirūgštys, alkoholiai ir fenoliai) .....	37
9. Kai kurių S-H rūgščių pKa .....	38
10. Organinių bazių tipai .....	39
11. Kai kurių organinių bazių pKa .....	40
12. Kai kurių karbonilinių junginių (grynų medžiagų) enolizacijos laipsnis .....	42
Literatūra .....	43

## **Pratarmė**

Bioorganinė chemija, biochemijos teorinis pagrindas, yra svarbus mokomasis dalykas rengiant kūrybingus aukštos kvalifikacijos gydytojus.

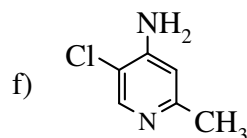
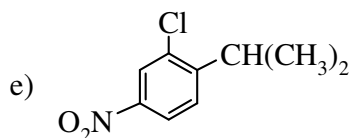
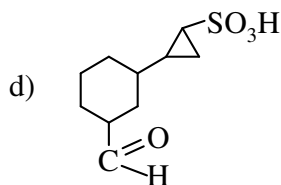
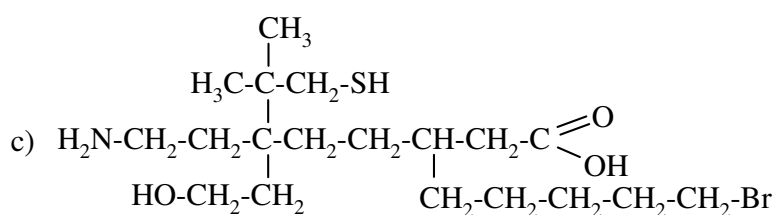
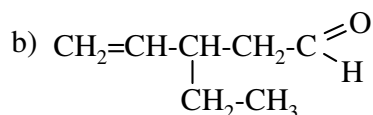
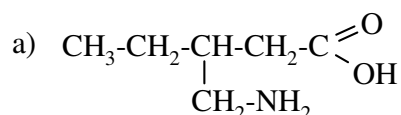
Norint giliai ir tvirtai įsisavinti bioorganinės chemijos žinias, būtina dėmesingai dirbti paskaitų metu, sistemingai savarankiškai studijuoti teorinį kursą, nuolat ruoštis seminarams bei praktikos darbams ir sąmoningai juos atlikti laboratorijoje.

Ši mokomoji knyga, papildanti 2004 m. išleistą mokomąją knygą „Bioorganinė chemija“ ( autoriai: P. Vainilavičius, M. M. Burbulienė, G. Mekuškienė), leis Vilniaus universiteto Medicinos fakulteto studentams produktyviau dirbti seminarų ir laboratorinių darbų metu, įgyti gilesnių ir tvirtesnių bioorganinės chemijos žinių.

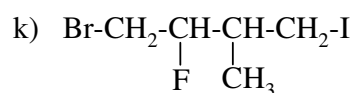
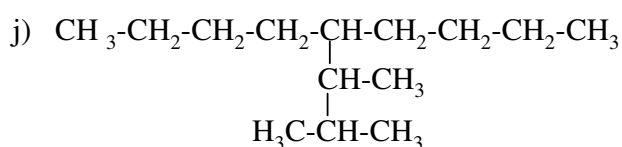
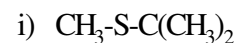
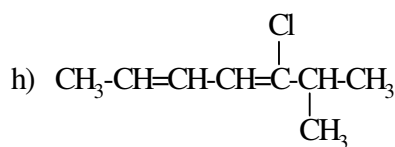
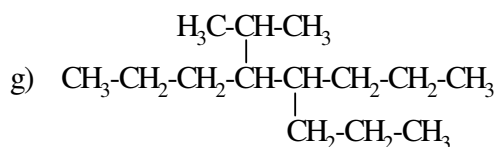
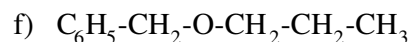
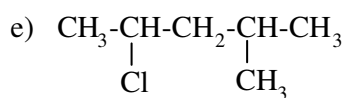
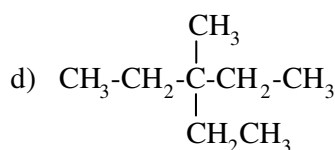
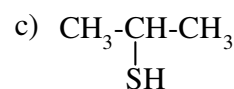
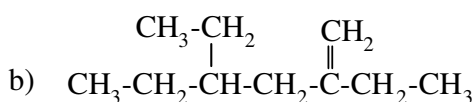
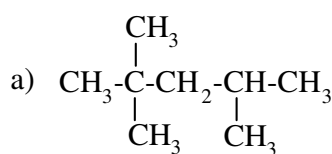
## PRATIMAI IR UŽDAVINIAI

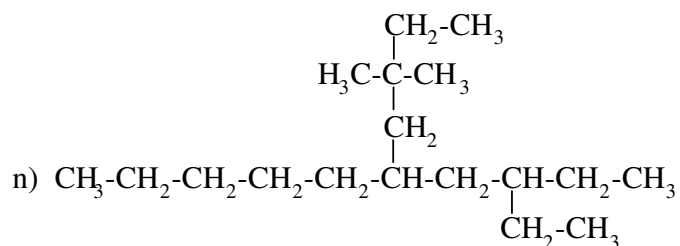
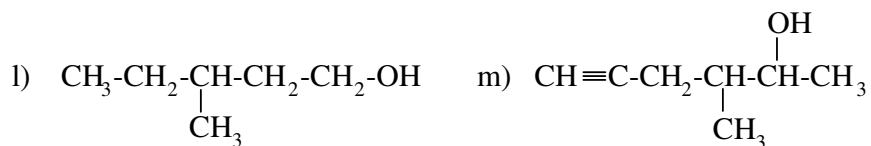
### 1. Organinių junginių struktūros ir reaktingumo teoriniai pagrindai

1. Pavadininkite junginius pagal IUPAC nomenklatūrą. Nurodykite, kokios funkcinės grupės jiems būdingos ir kokiai junginių klasei jie priklauso:



2. Pavadininkite šiuos junginius. Nurodykite, kokiai junginių klasei jie priklauso.

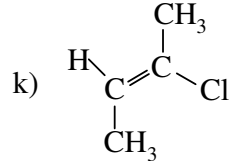
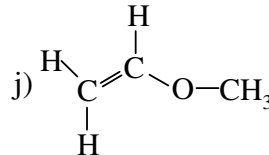
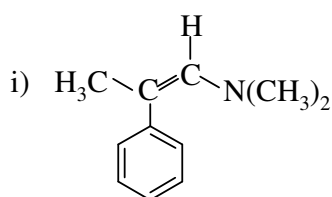
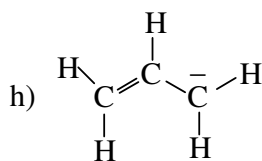
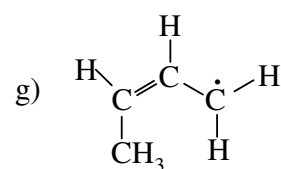
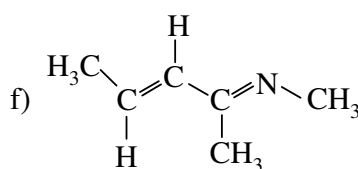
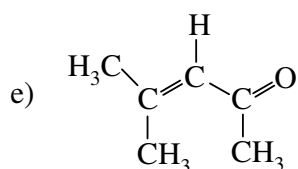
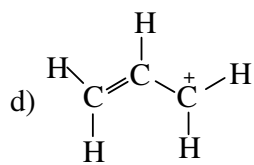
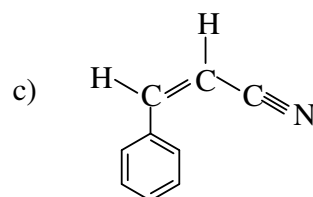
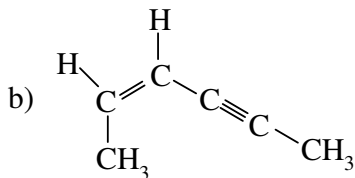
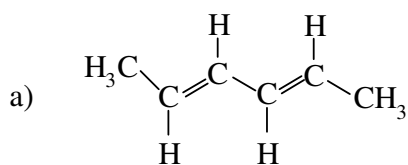




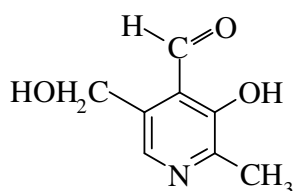
3. Parašykite junginių sandaros formules. Nurodykite, kokios funkcinės grupės jiems būdingos ir kokiai junginių klasei jie priklauso:

- 2-etil-4-etilamino-2-metilbutanolis,
- 4,4-dimetil-2,5-cikloheksadienonas,
- 2-amino-4,4-dimetilpentano rūgštis,
- 2-butil-3-fenilpropanoatas,
- metil-2-metoksibenzenkarboksilatas,
- 4-brom-3-metil-2-cikloheksenkarboksirūgštis,
- N,3,3-trimetilbutanamidas,
- 2-hidroksipropano rūgštis,
- 3-hidroksibenzenkarboksirūgštis,
- 3-oksopentano dirūgštis.

4. Nurodykite konjuguotąsias sistemas ir jų tipą:

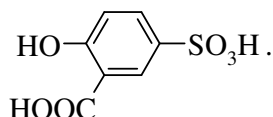


5. Apibūdinkite elektronodonorinius (ED) ir elektronoakceptorinius (EA) pakaitus. Kokiems pakaitams (ED ar EA) priskirsite fenolio ir etanolio molekulių hidroksigrupę, anilino ir etanamino molekulių aminogrupę, bromo atomo - bromciklopropane ir 1-bromciklopropene, 2-butanono ir 3-buten-2-ono molekulių oksogrupę.
6. Nurodykite pakaitų elektroninius efektus (tipą ir ženklą) piridoksaliao (B<sub>6</sub> vitamino) molekulėje:



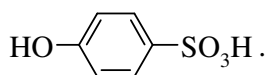
Pavadinkite pagal IUPAC nomenklatūrą.

7. Klinikinėje laboratorinėje diagnostikoje baltymui biologinėse terpėse nustatyti naudojama sulfosalicilo rūgštis



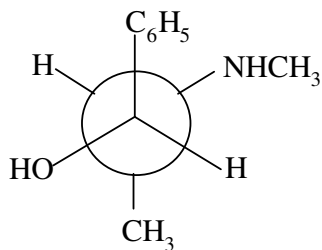
Nurodykite pakaitų elektroninius efektus ir jų konjugacijos su benzeno žiedu tipus. Pavadinkite pagal sisteminę nomenklatūrą.

8. Nurodykite pakaitų elektroninius efektus ir pakaitų konjugacijos su benzeno žiedu tipus sulfanilo rūgšties (didelės grupės sulfamidinių preparatų pagrindas) molekulėje:

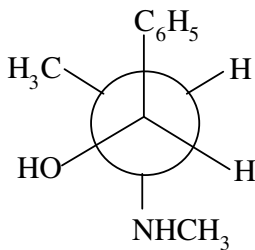


Pavadinkite pagal sisteminę nomenklatūrą.

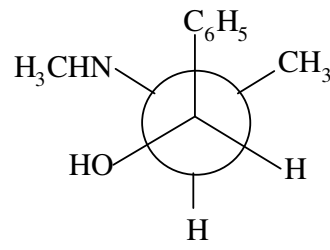
9.  $\beta$ -alaninas (3-aminopropano rūgštis) yra vienintelė  $\beta$ -aminorūgštis, aptinkama gyvuosiuose audiniuose laisva. Pavaizduokite jos sandarą ir įvairias konformacijas, susidarančias apie C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>  $\sigma$ -ryšį, atitinkamomis formulėmis.
10. Turėdami galvoje, kad vidumolekuliniai vandeniliniai ryšiai stabilizuoja tam tikras konformacijas, nurodykite, kurios alkaloido efedrino (vaistas, didinantis kraujospūdį, plečiantis bronchus) konformacijos dėl susidariusių vandenilinių ryšių tarp hidroksi- ir metilaminogrupės bus stabiliausios:



I



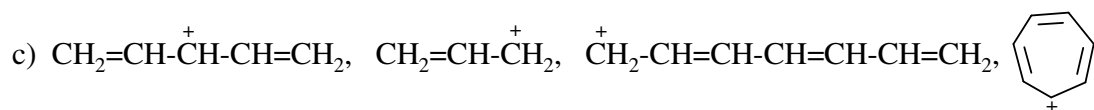
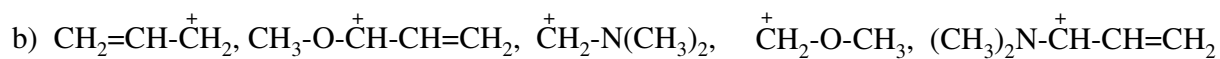
II



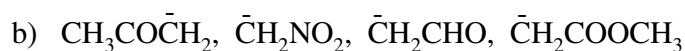
III

11. Pavaizduokite radioapsauginės medžiagos merkamino (2-aminoetantiolio) sandarą, konfigūraciją ir įvairias konformacijas atitinkamomis formulėmis.
12. Nubraižykite dvi galimas cikloheksanamino kėdės konformacijas. Kuri iš jų bus stabilesnė?
13. Raumenyse ir daugelyje organų esantis mioinozitolis yra 1,2,3,4,5,6-cikloheksanheksaolis. Pavaizduokite jo sandarą ir kėdės konformaciją (penkios hidroksigrupės yra ekvatorinėse padėtyse).
14. Nubraižykite visų galimų butano ir 2-metilpropano monochlordarinių sandaros formules. Pavadinkite juos. Jeigu yra junginių, galinčių sudaryti enantiomerų poras, nubraižykite jų Fišerio projekcijas.
15. Nubraižykite junginių enantiomerų (jeigu jų yra) Fišerio projekcijas:
- 3-chlor-1-pentenas,
  - 3-chlor-4-metil-1-pentenas,
  - obuolių rūgštis (2-hidroksibutano dirūgštis),
  - 1-feniletanaminas,
  - 3-etil-2,3-dimetilheksanas,
  - migdolų rūgštis (2-fenil-2-hidroksietano rūgštis),
  - alaninas (2-aminopropano rūgštis).
16. Išrikiuokite reagentus nukleofiliškumo didėjimo eile:
- $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-\text{Na}^+$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{Na}^+\text{OH}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-\text{Na}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  
 $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{N}^-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ;
  - $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-\text{Na}^+$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-\text{Na}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-\text{Na}^+$
17. Išrikiuokite reagentus elektrofiliškumo didėjimo tvarka:
- $\text{CH}_2^+-\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3-\text{CH}^+-\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2^+-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2^+-\text{CH}_2-\text{NO}_2$  ;
  - $\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2^+$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2^+$ ,  $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2^+$
18. Išrikiuokite karbenio jonus stabilumo didėjimo tvarka:
- $\text{CH}_3-\text{CH}^+-\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2^+$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2^+$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$

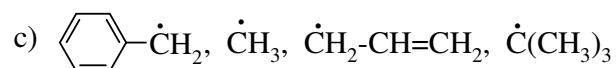
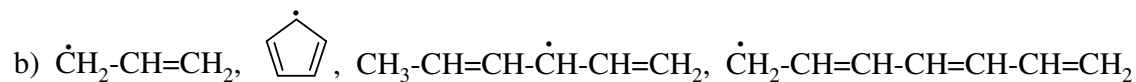
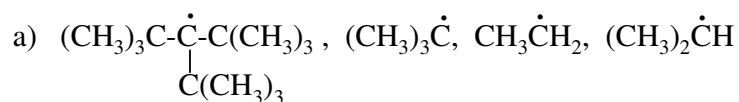




19. Išrikiuokite karbanijonus stabilumo didėjimo tvarka:



20. Išrikiuokite laisvuosius radikalus stabilumo didėjimo tvarka:



## 2. Alifatiniai ir aromatiniai angliavandeniliai

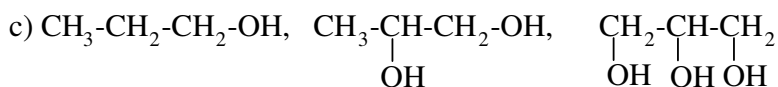
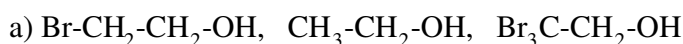
1. Parašykite 1-fenil-2-metilbutano radikalinio chlorinimo reakcijos lygtį. Paaiškinkite mechanizmą.
2. Parašykite 2,2,3-trimetilbutano radikalinio chlorinimo ir brominimo reakcijų lygtis. Paaiškinkite, kuo jos skiriasi.
3. Parašykite 1,2-dimetilciklopropano brominimo reakcijos lygtį ir paaiškinkite mažųjų ciklų reakingumo ypatumus.
4. Parašykite etilbenzeno fermentinės ir radikalinės oksidacijos *in vivo* reakcijų schemas.
5. Ką gausite paveikę ciklopropeną ir 1-metilciklopropeną vandenilio bromidu? Kuris iš alkenų aktyvesnis ir kodėl?
6. Parašykite vandenilio jodido prisijugimo prie dimetilaminoeteno ir trimetilamonioeteno reakcijų lygtis. Paaiškinkite mechanizmą.
7. Parašykite propeno ir propennitrilo hidratavimo reakcijų lygtis.
8. Parašykite ciklohekseno fermentinės ir radikalinės oksidacijos *in vivo* reakcijų schemas.
9. Paaiškinkite 2-hekseno ir 2,4-heksadieno reakcijų su vandenilio bromidu mechanizmus ir pavadinkite susidariusius junginius.
10. Palyginkite pateiktų junginių porų aktyvumą  $S_E$  reakcijose:  
a) anilino ir benzeno, b) chlorbenzeno ir tolueno, c) benzeno ir benzenkarbaldehido, d) natrio fenoksido ir fenolio, e) benzenkarboksirūgšties ir fenolio.
11. Anilino brominimo reakcija farmacijoje naudojama kokybinei anilino analizei. Parašykite reakcijos lygtį. Paaiškinkite mechanizmą. Kas lengviau brominsis: anilinas, benzenas ar N-feniletanamidas?
12. Analgetiko fenacetino [N-(4-etoksifenil)etanamido] sintezėje pirmoje stadijoje etoksibenzenas nitrinamas azoto rūgštimi. Parašykite reakcijos lygtį. Paaiškinkite mechanizmą. Kas lengviau nitrinsis: benzenas ar etoksibenzenas?
13. Gyvuosiuose organizmuose fenolio dariniai alkilinami elektrofilu  $(CH_3)_2C=CHCH_2^+$ , kuris lengvai susidaro iš izopentildifosfato (3-metil-2-butenildifosfato). Pasiūlykite alkilinimo reagentą, kuriuo veikdami fenolį laboratorinėmis sąlygomis gautumėte 4-(3-metil-2-butenil)fenolį.
14. Parašykite 3-brombenzensulfonrūgšties ir 4-brombenzensulfonrūgšties sintezės iš benzeno schemas.

### 3. Alkoholiai, fenoliai, tioliai, sulfidai

- Parašykite alkoholių sandaros formules: a) 2-butanolis, b) 2,2,-dimetilpropanolis, c) 2-propenolis (alilo alkoholis), d) fenilmetanolis (benzilo alkoholis), e) ciklopropanolis, f) 3-fenil-2-propenolis (cinamono alkoholis), g) 2-metil-3-pentanolis, h) 3,5-dimetil-3-heksanolis, i) 1-feniletanolis, j) 2-feniletanolis, k) 1,3-propandiolis, l) 1,2,3-propantriolis (glicerolis).

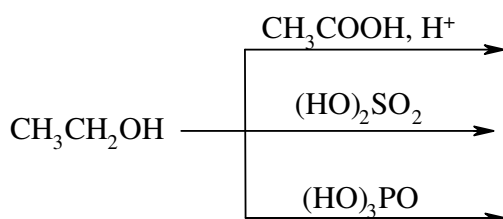
Nurodykite pirminius, antrinius ir tretinius alkoholius. Kurie alkoholiai gali sudaryti enantiomerų poras? Parašykite vienos poros Fišerio projekcines formules.

- Biologiškai aktyvių 2-pakeistų etanolio  $X-CH_2-CH_2-OH$  [ $X = OH, Cl, NH_2, N(CH_3)_2, ^+N(CH_3)_3$ ] stabiliausias konformacijas pavaizduokite Njūmeno projekcijomis.
- Nubraižykite stabiliausią cis-2-metilcikloheksanolio konformaciją.
- Išrikiuokite alkoholius rūgštinių ir bazinių savybių didėjimo eilėmis:



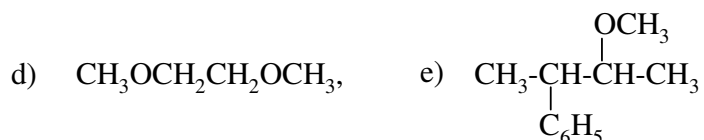
Pavadinkite alkoholius pagal IUPAC nomenklatūrą.

- 1-propanolis ir 1,2,3-propantriolis veikiami: a) Na, b)  $Cu(OH)_2$ . Parašykite vykstančių reakcijų schemas.
- Parašykite reakcijų lygtis:



- Jodmetilbenzenas yra stiprus lakrimatorius (policijos ašarinės dujos). Pasiūlykite jo sintezės iš benzilo alkoholio schemą.
- Parašykite 1-butanolio, 2-butanolio ir 2-metil-2-butanolio reakcijų su HBr lygtis. Kuris alkoholis ir kodėl yra aktyviausias?
- Kokie alkenai gali susidaryti dehidratuojant 1,2-dimetilcikloheksanolį? Kurio ir kodėl susidarys daugiausia?

10. Parašykite alkoholių sandaros formules ir oksidacijos reakcijų schemas, kurių metu susidaro: a) propano rūgštis, b) propanonas.
11. Metanolis žmogaus organizmui yra labai nuodingas, sukelia apakimą. Apakimą sukelia metanolio oksidacijos junginys, nes jis sąveikauja su akių tinklainės baltymais ir juos negrįžtamai denatūruoja. Parašykite metanolio reakcijos su fermentu dehidrogenaze ir kofermentu NDA<sup>+</sup> lygtį.
12. Parašykite fenolių sandaros formules: a) 4-metilfenolis, b) 2-bromfenolis, c) 3-nitrofenolis, d) 1,2-benzendiolis (pirokatecholis), e) 1,3-benzendiolis (rezorcinolis), f) 1,4-benzendiolis (hidrochinonas), g) 1,3,5-benzentriolis (florogliucinolis).
13. Išrikiuokite junginius rūgštinių savybių didėjimo eile: a) fenolis, b) 2-feniletanolis, c) 4-nitrofenolis, d) etanolis, e) 4-dimetilaminofenolis.
14. Kvapioji medžiaga anetolas [1-metoksi-4-(2-propen-1-il)benzenas] išskiriama iš anyžių sėklų. Parašykite anetolo sintezės iš 4-(2-propen-1-il)fenolio schemą.
15. Parašykite 2-hidroksifeniletanoato sintezės iš pirokatecholio (1,2-benzendiolio) schemą.
16. Palyginkite 4-metilfenolio, 4-nitrofenolio, fenolio ir natrio fenoksido reaktingumą elektrofilinio brominimo reakcijose.
17. Parašykite 1,2-benzendiolio oksidacijos reakcijos schemą.
18. Pavadinkite eterius: a) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, b) CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, c) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>3</sub>,

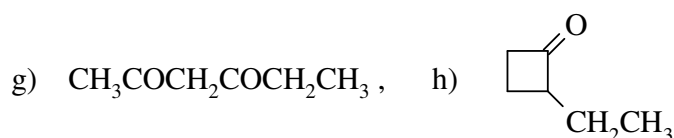
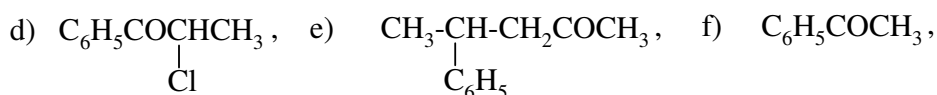
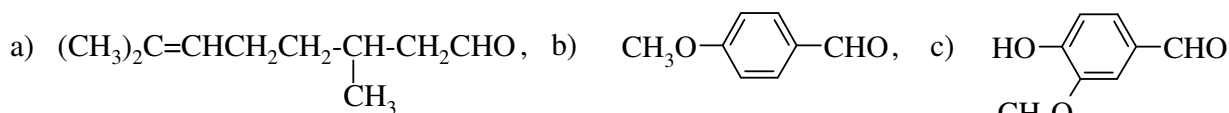


19. Parašykite etoksimetilbenzeno autooksidacijos ir reakcijos su HI schemas.
20. Pavadinkite junginius ir nurodykite, kokiai junginių klasei jie priklauso:
  - a)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ,    b) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-SH,    c)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$
  - d) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,    e) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-S-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>
21. Išrikiuokite junginius rūgštinių savybių didėjimo eile: a) etanolis, b) etantiolis, c) 1,2-etandiolis, d) 2-merkaptietanolis, e) 1,2-etanditiolis, f) 2-chloretanolis, g) 2-chloretantiolis.
22. Dihidrolipo rūgštis (6,8-dimerkaptoktano rūgštis) yra gyvojo organizmo antioksidacinės buferinės sistemos sudėtinė medžiaga. Parašykite jos reakcijų su K, KOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ir HgO lygtis.
23. Parašykite butano rūgšties ir kofermento A reakcijos lygtį. Kas susidarys gautą junginį veikiant 2-aminoetanoliu?

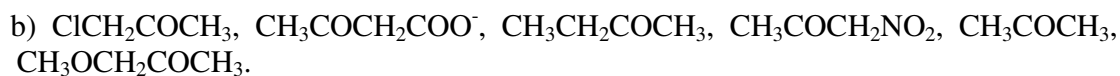
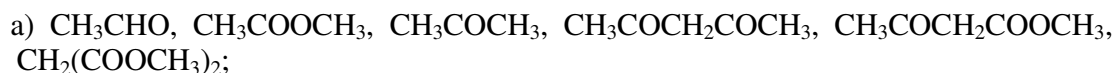
24. Parašykite reakcijų lygtis, kuriomis 2-merkptoetanolį galima paversti bis(2-hidroksietil)disulfidu, o pastarąjį – 2-merkptoetanoliu.

#### 4. Aldehidai, ketonai ir jų dariniai

- Parašykite junginių sandaros formules: a) etanalis, b) propanalis, c) 2-hidroksietanalis, d) etandialis, e) 2-hidroksibenzenkarbaldehydas, f) 2-pentanonas, g) 4-metilcikloheksanonas, h) 4-metil-3-penten-2-onas, i) 1-fenil-1-propanonas.
- Pavadinkite junginius:



- Išrikiuokite junginius CH-rūgštingumo didėjimo eile:



- Kuriame kiekvienos poros junginyje bus didesnis enolio procentas? Kodėl?

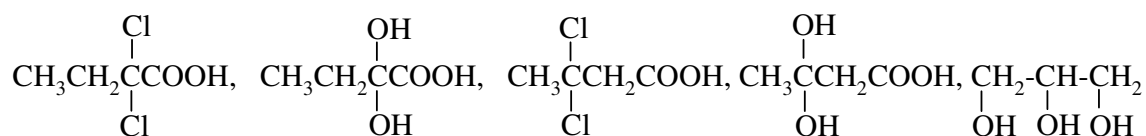
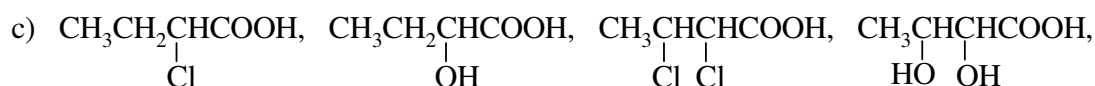
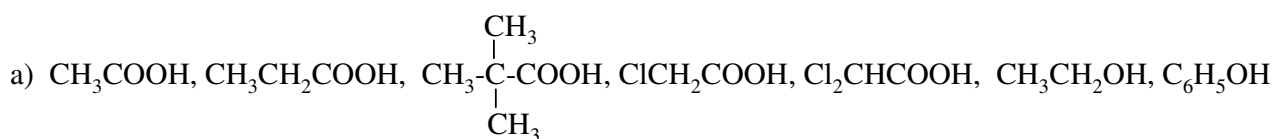
- propanonas ir etil-3-oksobutanoatas,
- 2, 4-pentandionas ir 1-fenil-1,3-butandionas.

- Parašykite propanolio, propanono ir 1,1,1-trichlorpropanono hidratavimo reakcijų lygtis. Kurių junginių hidratai yra patvarūs ir kodėl?
- Parašykite hemiacetalio ir acetalio susidarymo iš propanono ir metanolio schemas.
- Parašykite 3,4-dihidroksipentanalio ir 6-hidroksi-2-heptanono kitimus rūgštinėje terpėje.
- Parašykite benzenkarbaldehido reakcijų su a) anilinu, b) hidroksilaminu, c) hidrazinu schemas.

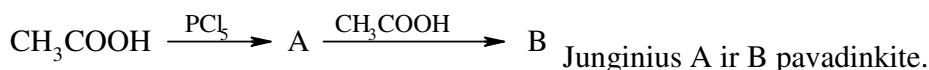
10. Išrikiuokite benzenkarbaldehidus 4-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CHO [R = H, CH<sub>3</sub>O, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cl] reakcijoje su HCN aktyvumo didėjimo eile.
11. Parašykite aldehidų a) 3,3-dimetilbutanalio ir b) 2,2-dimetilbutanalio aldolinės arba dismutacijos (Kanicaro) reakcijų schemas.
12. Parašykite 3-pentanono, 3,3-dimetil-2-butanono ir 2-metil-3-pentanono reakcijų su I<sub>2</sub> šarminėje terpėje lygtis. Kokia reakcija vadinama jodoformine? Kokio struktūrinio fragmento reikia, kad ši reakcija vyktų?
13. Parašykite propanalio ir gliukozės (2,3,4,5,6-pentahidroksiheksanalio) oksidacijos sidabro oksido amoniakiniu tirpalu reakcijos lygtį. Kaip ši reakcija vadinama ir kur naudojama?
14. Parašykite metanalio ir ciklopentankarbaldehido oksidacijos Cu(OH)<sub>2</sub> schemas. Kaip ir kodėl vykstant reakcijai kinta spalva?
15. Parašykite glicerolio aldehido (2,3-dihidroksiopropanalio) ir fruktozės (1,3,4,5,6-pentahidroksi-2-heksanono) hidrinimo schemas.
16. Parašykite 2,4-pentandiono reakcijos su Cu(OH)<sub>2</sub> schemą. Kokiomis svarbiomis gyvybiniais procesams savybėmis pasižymi susidaręs ir į jį panašūs junginiai?

### 5. Karboksirūgštys ir jų funkciniai dariniai

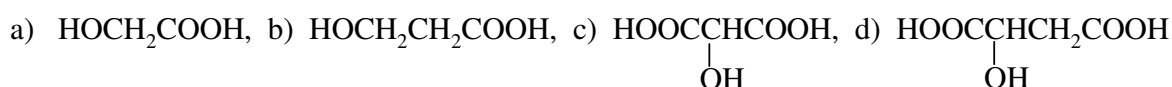
1. Parašykite visas galimas karboksirūgščių C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> sandaros formules. Pavadinkite junginius. Išrikiuokite rūgštingumo didėjimo tvarka. Kurios rūgštys gali sudaryti enantiomerų poras? Parašykite vienos poros Fišerio projekcines formules.
2. Pavadinkite ir išrikiuokite junginius rūgštingumo didėjimo tvarka:



- Parašykite etano rūgšties reakcijų su K, K<sub>2</sub>O, KOH ir K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lygtis. Su kuriais iš pateiktų reagentų reaguos etanolis, etantolis ir fenolis?
- Parašykite, kokie kitimai vyks etano rūgštį veikiant stipria rūgštimi, pavyzdžiui, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Užpildykite schemą:



- Metilsalicilatas (metil-2-hidroksibenzenkarboksilatas) yra nenarkotinis analgetikas. Pasiūlykite jo sintezės schemą naudodamiesi bendrąja esterinimo reakcija.
- Acilkofermentų A susidarymas organizme reikalingas karboksirūgštims, dalyvaujančioms acilinimo ir kondensacijos reakcijose, aktyvinti. Parašykite sviesto (butano) rūgšties ir kofermento A reakcijos lygtį.
- Acetanilidas (N-feniletanamidas) naudojamas veterinarijoje. Parašykite jo sintezės iš anilino ir acto (etano) rūgšties schemą.
- Parašykite metilpropanoato ir metilbenzenkarboksilato kondensacijos schemą (Klaizeno reakcija). Paaiškinkite mechanizmą.
- Fenilsalicilatas (fenil-2-hidroksibenzenkarboksilatas) vartojamas žarnyno ligoms gydyti. Jis lengvai hidrolizuojasi šarminėje žarnyno terpėje. Parašykite jo rūgštinės ir šarminės hidrolizės reakcijų schemas.
- Parašykite acetilkofermento A reakcijų su etanolio ir etanaminu schemas.
- Fenacetinas [N-(4-etoksifenil)etanamidas] slopina karščiavimą. Parašykite jo reakcijų su NaOH (šarminė hidrolizė) ir C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (acilinimas) schemas.
- Kaprono (heksano) rūgštis išskiriama iš ožkos (lot. *caper* – ožys) riebalų. Su kuriais iš pateiktų metalų (Ag, Mg, Cu, Fe, Hg, K) reaguos kaprono rūgštis? Parašykite reakcijų schemas. Pavadinkite druskas.
- Kokias rūgštis dekarboksilinant galima susintetinti: a) benzeną, b) acetoną (propanoną) ? Parašykite reakcijų schemas.
- Parašykite feniletano rūgšties brominimo reakcijų schemas.
- Pavadinkite rūgštis:



Išrikiuokite šias rūgštis rūgštinių savybių didėjimo eile. Jei yra rūgščių, sudarančių enantiomerų poras, parašykite jų Fišerio projekcijas.

17. Parašykite izomerinių dikarboksirūgščių  $C_4H_8(COOH)_2$  sandaros formules. Pavadinkite pagal IUPAC nomenklatūrą. Nurodykite chiralinius centrus. Išrinkite, kurios lengviausiai: a) dekarboksilinsis, b) dehidratuosis. Parašykite reakcijų schemas.
18. Kokios reakcijos vyksta šildant 2-hidroksipentano, 3-hidroksipentano ir 4-hidroksipentano rūgštis? Parašykite reakcijų schemas ir pavadinkite susidariusius junginius.
19. Parašykite oksorūgščių sandaros formules ir išrikiuokite jas rūgštingumo didėjimo eile: a) 3-oksobutano rūgštis, b) 2-oksobutano rūgštis, c) 2-oksopentano dirūgštis, d) 2-oksopropano rūgštis, e) 2-oksoetano rūgštis.
20. Parašykite piruvo (2-oksopropano) ir acetilacto (3-oksobutano) rūgščių cheminio dekarboksilinimo reakcijų schemas. Kuri lengviau dekarboksilinasi?
21. Parašykite piruvo (2-oksopropano) rūgšties dekarboksilinimo ir acetilacto (3-oksobutano) rūgšties  $C_\beta$ - $C_\alpha$  ryšio skilimo *in vivo* reakcijų schemas.
22. Parašykite piruvo (2-oksopropano) ir acetilacto (3-oksobutano) rūgščių hidrinimo *in vivo* reakcijų schemas.
23. Oksokarboksirūgštys biologinėse terpėse ( $pH \approx 7$ ) yra anijonų formos. Tautomerų pusiausvyrą organizme reguliuoja fermentai tautomerazės. Parašykite oksalilacto (2-oksobutano) ir  $\alpha$ -ketoglutarato (2-oksopentano) dirūgščių tautomerines formas biologinėse terpėse.
24. Parašykite fumarato rūgšties (E-2-butenio dirūgšties) susidarymo iš gintaro rūgšties (butano dirūgšties) *in vivo* reakcijos lygtį.
25. Parašykite oksalilacto rūgšties (2-oksobutano dirūgšties) reakcijos su  $Cu(OH)_2$  esant NaOH reakcijos lygtį.

## 6. Lipidai

1. Parašykite riebalų rūgščių struktūrines formules: a) palmitino rūgšties, b) stearino rūgšties, c) oleino rūgšties, d) linolo rūgšties, e) linoleno rūgšties, f) arachidono rūgšties.
2. Atlikus visų arachidono rūgšties (lyd. t.  $-49,5^\circ C$ ) dvigubųjų ryšių hidrinimą, gaunama arachino rūgštis (lyd. t.  $+70^\circ C$ ). Paaiškinkite, kodėl tokios skirtingos jų lydymosi temperatūros.
3. Parašykite junginių sandaros formules ir priskirkite juos aliejams, riebalams ar vaškam: a) trioleoilglicerolis, b) tristearoilglicerolis, c) tripalmitoilglicerolis, d) trilinoloilglicerolis, e) trilinolenoilglicerolis, f) miricilpalmitatas (triakontilheksadekanoatas), g) cetilpalmitatas (heksadecilheksadekanoatas).
4. Parašykite 1-stearoil-2,3-dioleoilglicerolio sintezės iš glicerolio ir atitinkamų riebalų rūgščių schemą.
5. Parašykite 1-oleoil-2-linolenoil-3-linoloilglicerolio rūgštinės ir šarminės hidrolizės lygtis. Kas katalizuoja riebalų hidrolizę *in vivo*?



6. Parašykite reakcijų, kurios gali vykti sumaišius trilinoloilglicerolį su tripalmitoilgliceroliu, lygtis.
7. Parašykite 1-oleoil-2,3-dipalmitoilglicerolio reakcijų su  $I_2$ ,  $H_2$  ir oksidacijos oro deguonimi lygtis.
8. Parašykite fosfatido rūgštį, kuri yra acilinta oleino ir palmitino rūgštimis, sandaros formulę. Nurodykite struktūrinius elementus.
9. Parašykite fosfatidilcholino, kuris yra acilintas oleino ir stearino rūgštimis, sandaros formulę. Nurodykite struktūros elementus. Pažymėkite polinę ir nepolinę molekulės dalis. Parašykite rūgštinės hidrolizės ir oksidacijos atmosferos deguonimi lygtis.

### 7. Aminorūgštys, peptidai, baltymai

1. Parašykite alanino (2-aminopropano rūgšties), serino (2-amino-3-hidroksipropano rūgšties ir cisteino (2-amino-3-merkaptopropano rūgšties) sandaros formules. Nurodykite chiralinius centrus. Pavaizduokite enantiomerų poras Fišerio projekcijomis. Kokios konfigūracijos pagrindinės  $\alpha$ -aminorūgštys įeina į baltymų sudėtį?
2. Parašykite lizino (2,6-diaminoheksano rūgšties) reakcijų su praskiesta  $H_2SO_4$  ir su praskiestais  $NaOH$  schemas.
3. Parašykite fenilalanino (2-amino-3-fenilpropano rūgšties) reakcijų su a)  $CuSO_4$  (esant  $NaOH$ ) ir b)  $C_2H_5OH$  (esant  $HCl$ ) schemas.
4. Parašykite metionino (2-amino-4-metiltiobutano rūgšties) reakcijos su acetilchloridu (acto rūgšties chloranhidridu) schemą.
5. Naudodami valino (2-amino-3-metilbutano rūgšties) aminogrupės ir tirozino [2-amino-3-(4-hidroksifenil)propano rūgšties] karboksigrupės blokavimą parašykite dipeptido Val-Tyr (valiniltirozino) sintezės schemą.
6. Parašykite glicino (2-aminoetano rūgšties) metilinimo iki betaino susidarymo schemą. Parašykite reakcijos, pagal kurią *in vivo* iš glicino betaino transmetilinimo būdu susidaro aminorūgštis metioninas (2-amino-4-metiltiobutano rūgštis), schemą.
7. Parašykite asparagino (2-amino-3-karbamoilpropano rūgšties) reakcijų su a) Sendžerio reagentu (2,4-dinitrofluorbenzenu) ir b) formaldehidu (metanaliu) schemas.
8. Galutinis asparto rūgšties (2-aminobutano dirūgšties) dekarboksilinimo junginys yra etanaminas. Kuri ir kodėl karboksigrupė dekarboksilinasi pirmoji? Parašykite reakcijų schemą. Pavadinkite susidariusius junginius. Kokiomis sąlygomis atliekamas cheminis ir biocheminis aminorūgščių dekarboksilinimas?
9. Parašykite visų galimų cisteino oksidacijos reakcijų *in vivo* schemas.
10. Parašykite tripeptido glutathiono ( $\gamma$  - Glu-Cys-Gly) reakcijų su  $H_2O_2$ ,  $Pb(OCOCH_3)_2$  ir hidrolizės schemas.

SH

### 8. Angliavandeniai (sacharidai)

1. Parašykite ribozės, deoksiribozės, ksilozės ir galaktozės enantiomerų poras. Kurio chiralinio centro konfigūracija lemia D- arba L-stereoizomerų pavadinimus.
2. Parašykite D-ribofuranozės ir D-manopiranozės  $\alpha$ - ir  $\beta$ -anomerus Fišerio ir Hevuorzo projekcijomis.
3. Parašykite D-galaktozės epimerą pagal C-4 chralinį centrą. Pavadinkite jį.
4. Parašykite  $\alpha$ - ir  $\beta$ -D-manopiranozės konformacines formules.
5. Parašykite  $\alpha$ -D-fruktofuranozės reakcijos su  $\text{CH}_3\text{OH}$  (esant  $\text{HCl}$ ) lygtį Hevuorzo formulėmis. Gautąjį junginį pavadinkite.
6. Parašykite benzil- $\beta$ -D-deoksiribofuranozido sintezės schemą.
7. Parašykite etil-2-deoksi- $\alpha$ -D-galaktopiranozido ir etil-2-amino- $\alpha$ -D-galaktopiranozido hidrolizės reakcijų schemas. Kuris ir kodėl hidrolizuosis lengviau?
8. Parašykite D-manopiranozės reakcijos su jodmetanu (esant  $\text{KOH}$ ) ir susidariusio junginio hidrolizės schemas. Pavadinkite susidariusius junginius. Nurodykite, kuriems būdinga oksociklinė tautomerija.
9. Parašykite  $\beta$ -D-ribofuranozės reakcijos su  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  pertekliumi ir susidariusio junginio rūgštinės hidrolizės schemas. Pavadinkite susidariusius junginius.
10. Parašykite  $\text{CuSO}_4$  (esant  $\text{NaOH}$ ) reakcijų su a) 1,2-etandioliu, b) 2,3-dihidroksibutano dirūgštimi, c) D-galaktoze schemas. Kokių struktūros fragmentų buvimą įrodo šios reakcijos?
11. Parašykite gliukozės 6-fosfato ir fruktozės 6-fosfato susidarymo *in vivo* schemas.
12. Parašykite fruktozės 1,6-difosfato susidarymo ir jo aldolinio skilimo *in vivo* reakcijų schemas.
13. Kokių monosacharidų pusiausvyros mišinys ir kodėl susidaro D-manozę veikiant silpnomis bazėmis [pvz.,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ]?
14. Parašykite D-galaktono, D-galaktaro ir D-galaktourono rūgščių susidarymo schemas.
15. Parašykite D-ribozės ir D-deoksiribozės hidrinimo reakcijos lygtis. Pavadinkite junginius.
16. Parašykite askorbo rūgšties (vitamino C) sandaros formulę. Kokia oksidacinė-redukcinė sistema jos pagrindu susidaro *in vivo* ir kuo ji svarbi?
17. Parašykite laktozės struktūrinę Hevuorzo formulę. Kokios konfigūracijos yra anomerinis anglies atomas D-galaktopiranozės fragmente? Kuris monosacharidas laktozės molekulėje gali dalyvauti oksociklinėje tautomerijoje? Kodėl laktozė pasižymi redukuojančiomis savybėmis?
18. Parašykite sacharozės struktūrinę Hevuorzo formulę. Kokios konfigūracijos yra anomeriniai anglies atomai D-fruktozės ir D-gliukozės fragmentuose? Kadėl sacharozei nebūdinga oksociklinė tautomerija ir redukuojančiosios savybės? Parašykite sacharozės hidrolizės schemą.

19. Kokie polisacharidai vadinami homopolisacharidais? Iš kokių monosacharidų sudarytos amilozės, amilopektino, glikogeno ir celiuliozės makromolekulės? Nurodykite, kokiais ryšiais jose susijungę monosacharidų fragmentai?
20. Kokie polisacharidai vadinami heteropolisacharidais? Iš kokių komponentų sudarytos hialurono rūgšties ir chondroitinsulfatų makromolekulės? Nurodykite, kokiais ryšiais jose susijungę monosacharidų fragmentai?

### 9. Biologiškai svarbūs azoto organiniai junginiai

1. Parašykite 2-metoksipirolo, 2-trifluormetilpirolo, 2-acetilpirolo ir 2-metilpirolo formules. Išrikiuokite junginius pagal aktyvumą  $S_E$  reakcijose.
2. Parašykite pirolo ir 2-metoksipirolo hidrinimo reakcijų lygtis. Išrikiuokite visus junginius bazingumo didėjimo tvarka.
3. Parašykite 2-dimetilaminoindolo, 2-metoksikarbonilindolo, 2-acetiloksiindolo ir 2-nitroindolo formules. Išrikiuokite junginius pagal aktyvumą  $S_E$  reakcijose.
4. Parašykite 4-metilimidazolo tautomerinius virsmus ir reakcijų su šarminiu metalu K bei HCl lygtis.
5. Parašykite piridino reakcijų su  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ir  $\text{CH}_3\text{I}$  lygtis. Kurioje reakcijoje pasireiškia piridino bazinės savybės, o kurioje – nukleofilinės? Kuris junginys – piridinas ar piridinio katijonas – aktyvesnis  $S_E$  reakcijose ir kodėl?
6. Parašykite nikotinamido (3-piridinkarboksamido) sintezės iš nikotino [3-(N-metil-2-pirolidil)piridino] schemą ir jo N-metilinimo  $\text{CH}_3\text{I}$  lygtį.
7. Parašykite N-metilpiridinio ir N-metil-2-karbamoilpiridinio katijonų reakcijų su hidridanijonu lygtis. Kuris katijonas ir kodėl bus aktyvesnis?
8. Parašykite kofermento  $\text{NADP}^+$  formulę. Apibūdinkite jo struktūros elementus. Dėl kokių struktūros ypatybių kofermentas  $\text{NADP}^+$  gali dalyvauti oksidacijos-redukcijos procesuose?
9. Parašykite uracilo ir guanino tautomerines formas. Kokioje tautomerinėje formoje jie yra nukleozidų sudėtyje?
10. Parašykite nukleozidų deoksicitidino ir adenoizino struktūrines formules. Nurodykite jų struktūros elementus.
11. Parašykite nukleotidų 5'-timidilo rūgšties ir guanozin-3'-fosfato struktūrines formules. Nurodykite struktūros elementus.
12. Iš pateiktų heterociklų sudarykite komplementarių bazių poras: uracilas, timinas, guaninas, citozinas. Parašykite porų struktūras. Kurios poros įeina į DNR sudėtį?

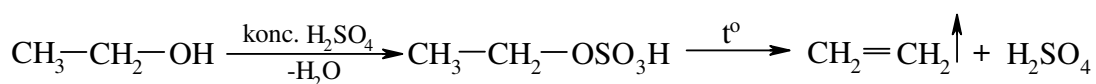
## LABORATORINIAI DARBAI

### 1. Angliavandeniliai

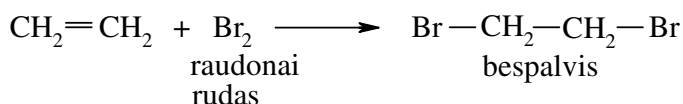
#### 1.1. Eteno sintezė ir savybės

1.1.1. Paruošiami du mėgintuvėliai su reagentais: į pirmąjį pilama 1 ml bromo vandens, į antrąjį – 1 ml 0,03 M  $\text{KMnO}_4$  tirpalo.

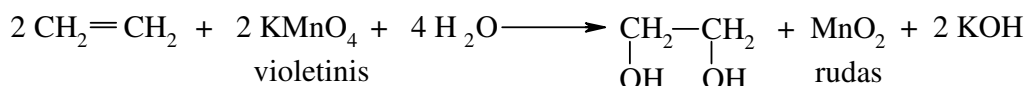
1.1.2. Į sausą (didesnį) mėgintuvėlį pilama 2 ml konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 ml etanolio ir įberiamas žiupsnelis  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mėgintuvėlis su reakcijos mišiniu užkemšamas kamščiu su lenktu dujų vamzdeliu ir, įtvirtinus laikiklyje, pradedamas kaitinti.



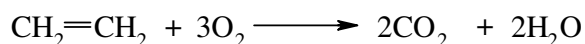
1.1.3. Dujų vamzdelio galas nedelsiant panardinamas į mėgintuvėlį su bromo vandeniu ir laikomas, kol išblunka spalva:



1.1.4. Nenustojus kaitinti, vamzdelis panardinamas į  $\text{KMnO}_4$  tirpalą ir taip laikomas kol tirpalo spalva pasikeičia arba atsiranda nuosėdų:



1.1.5. Vamzdelis ištraukiamas iš tirpalo ir, prikišus degtuką prie vamzdelio galo, dujos padegamos:

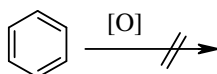


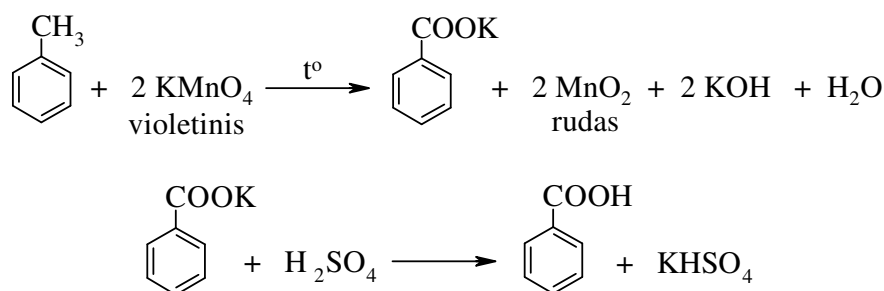
Etenas dega ryškia šviečiančia spalva.

#### 1.2. Aromatinių angliavandenilių oksidacija

1.2.1. Į vieną mėgintuvėlį įlašinama 0,5 ml benzeno, į kitą – 0,5 ml tolueno.

1.2.2. Į abu mėgintuvėlius įlašinama 0,5 ml 0,03 M  $\text{KMnO}_4$  ir 0,5 ml 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpalo. Mėgintuvėliai užkemšami kamščiais su oro kondensatoriais, supurtomi ir kaitinami vandens vonioje, kol viename mėgintuvėlyje tirpalo spalva ima keistis.

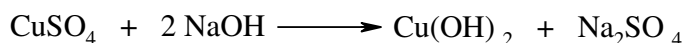




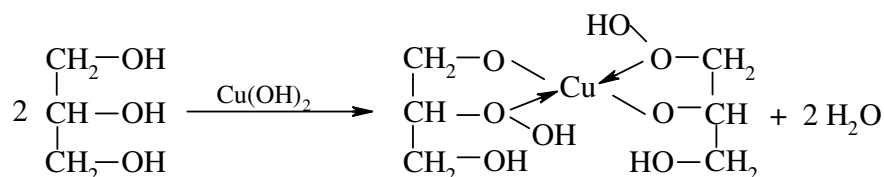
## 2. Deguonies turintys organiniai junginiai

### 2.1. Polihidroksilių alkoholių rūgštinės savybės

2.1.1. Į mėgintuvėlį įlašinami 5 lašai 0,1 M CuSO<sub>4</sub> ir 5 lašai 2 M NaOH tirpalo. Supurčius atsiranda melsvų Cu(OH)<sub>2</sub> nuosėdų:

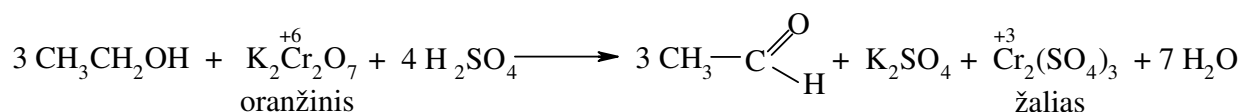


2.1.2. Įlašinus 2 lašus glicerolio ir supurčius, susidaro tamsiai mėlynas vario glicerato tirpalas:

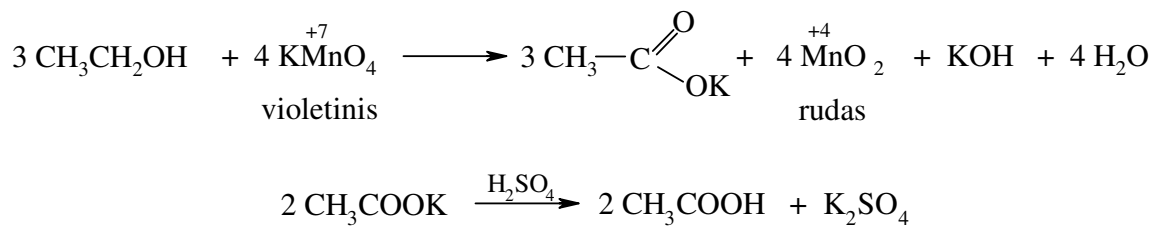


### 2.2. Alkoholių oksidacija

2.2.1. Paruošiami du mėgintuvėliai su reagentų mišiniu: 1 ml 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir 0,5 ml etanolio. Į vieną mėgintuvėlį sulašinamas 1 ml 0,2 M K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> tirpalo:

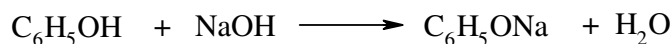


2.2.2. Į kitą mėgintuvėlį sulašinamas 1 ml 0,03 M KMnO<sub>4</sub> tirpalo. Abu mėgintuvėliai šildomi, stebint spalvų pasikeitimą:

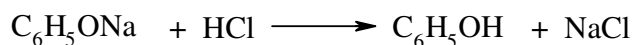


### 2.3. Fenolių rūgštinės savybės

2.3.1. Į mėgintuvėlį įmetamas kristaliukas fenolio. Įlašinus 5–7 lašus vandens, suplakama. Į gautą neskaidrų skystį lašinamas 2 M NaOH tirpalas, kol susidaro skaidrus natrio fenoksido tirpalas:



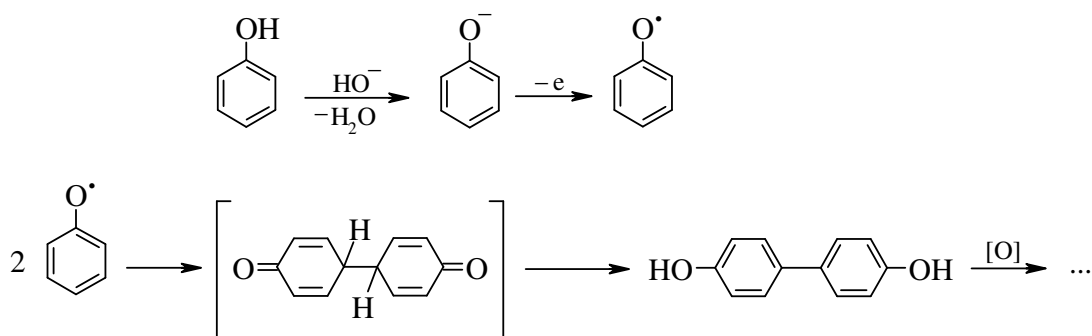
2.3.2. Parūgštinus 2 M HCl, tirpalas vėl susidrumsčia, nes išsiskiria pradinis mažai tirpus fenolis:



### 2.4. Fenolių oksidacija

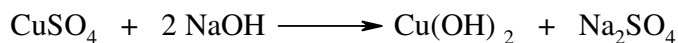
2.4.1. Filtravimo popieriaus juostelė pieštuku padalijama į 3 dalis ir kiekvienos jų viršuje užrašomi tiriamų fenolių pavadinimai.

2.4.2. Kiekvieno plotelio viduryje užlašinama po 1 lašą 1 % fenolių tirpalų ir po 1 lašą 2 M NaOH tirpalo. Stebimas oksidacijos greitis ir oksidacijos produktų spalva.

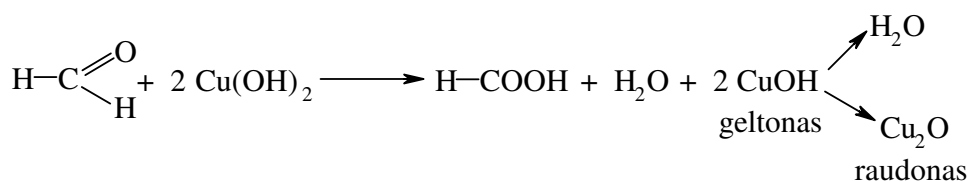


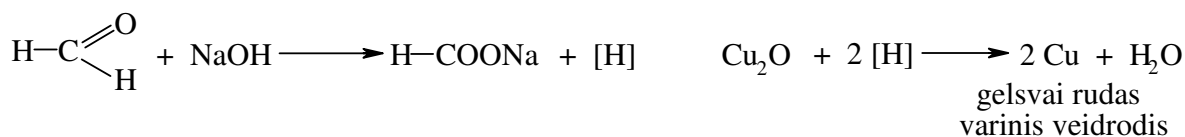
### 2.5. Aldehydų oksidacija

2.5.1. Į mėgintuvėlį įlašinama 1 ml 5 % formaldehido ir 1 ml 2 M NaOH tirpalų. Supurtant į mišinį lašinamas 0,1 M CuSO<sub>4</sub> tirpalas, kol susidaro Cu(OH)<sub>2</sub> nuosėdos.



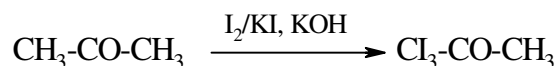
2.5.2. Viršutinė mišinio dalis virš degiklio liepsnos pakaitinama iki virimo. Ant mėgintuvėlio sienelės susidaro vario veidrodis:



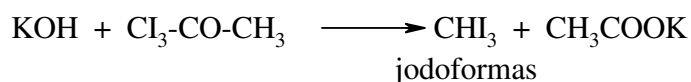


## 2.6. Jodoformo susidarymas iš acetono (Liebeno haloforminė reakcija)

2.6.1. Į mėgintuvėlį įlašinami 3 lašai  $\text{I}_2/\text{KI}$  tirpalo, 10 lašų 2 M KOH ir 5-7 lašai acetono:

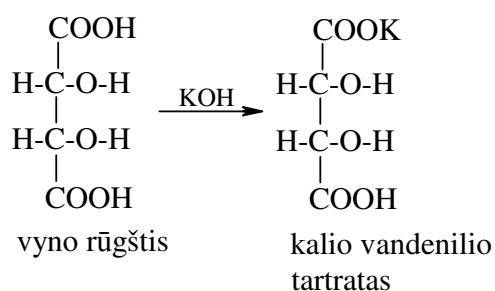


2.6.2. Mėgintuvėlis trinamas tarp delnų. Po kiek laiko tirpalas susidrumsčia ir susidaro smulkių gelsvų jodoformo kristalų:

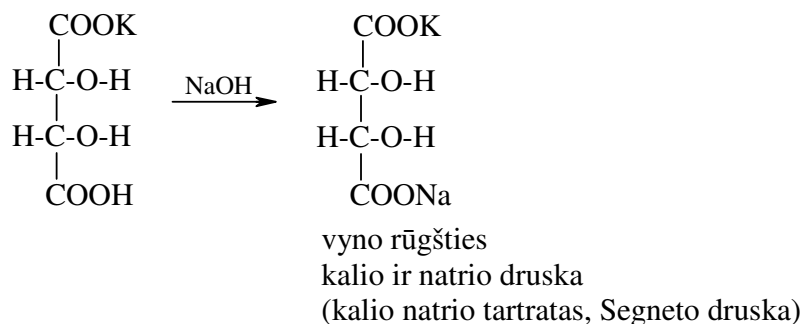


## 2.7. Vyno rūgšties struktūros nustatymas

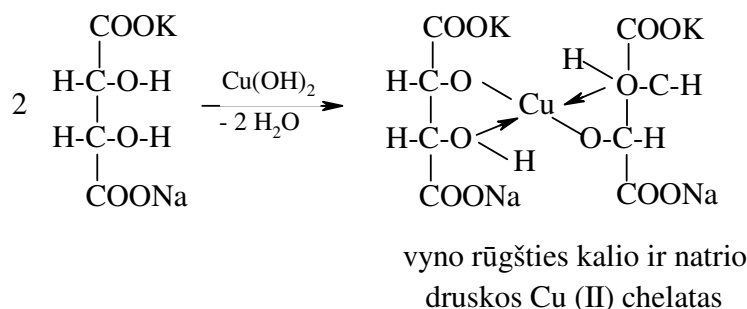
2.7.1. Į mėgintuvėlį įlašinami 3 lašai 1 M vyno rūgšties ir 6 lašai 0,5 M KOH tirpalų. Supurčius pradeda skirtis mažai tirpios kristalinės kalio vandenilio tartrato nuosėdos:



2.7.2. Į tą patį mėgintuvėlį įlašinami 5-9 lašai 2 M NaOH. Nuosėdos pamažu ištirpsta, susidaro gana gerai tirpi vyno rūgšties kalio ir natrio druska (Segneto druska):



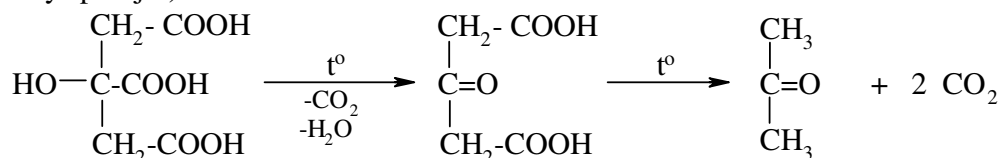
2.7.3. Į kitą mėgintuvėlį lašinami 3 lašai 0,1 M  $\text{CuSO}_4$  ir 6 lašai 2 M NaOH tirpalų, supurčius susidaro melsvos  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Abiejų mėgintuvėlių turinį sumaišius, susidaro skaidrus mėlynas tirpalas:



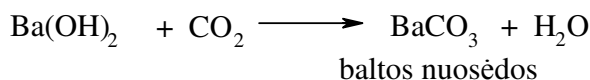
## 2.8. Citrinų rūgšties oksidacija ir dekarboksilinimas

2.8.1. Į vieną mėgintuvėlį įlašinama 20 lašų sočiojo  $\text{Ba(OH)}_2$  tirpalo. Į kitą mėgintuvėlį įlašinama 20 lašų  $\text{I}_2/\text{KJ}$  tirpalo ir keli lašai 2 M KOH tirpalo, kol beveik išnyksta mišinio spalva.

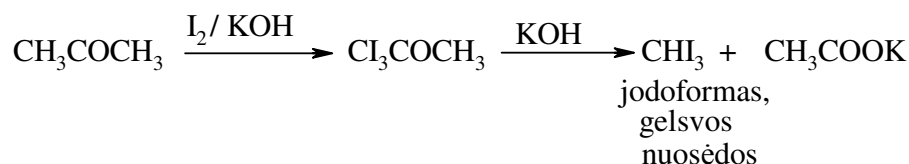
2.8.2. Į sausą (didesnį) mėgintuvėlį įberiama ~ 0,5 g citrinų rūgšties ir įlašinama 20 lašų konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Mėgintuvėlis užkemšamas kamščiu su dujų vamzdeliu ir, įtvirtinus laikiklyje, atsargiai pradedamas kaitinti. (Mišinys putoja!)



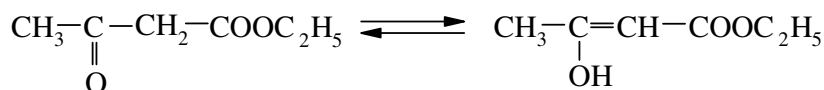
2.8.3. Dujų vamzdelio galas pirma įkišamas į mėgintuvėlį su  $\text{Ba(OH)}_2$  tirpalu, susidrumsčia, atsiranda baltų nuosėdų:



2.8.4. Paskui vamzdelio galas įkišamas į mėgintuvėlį su  $\text{I}_2$  šarminiu tirpalu, susidaro gelsvos būdingo kvapo jodoformo nuosėdos:



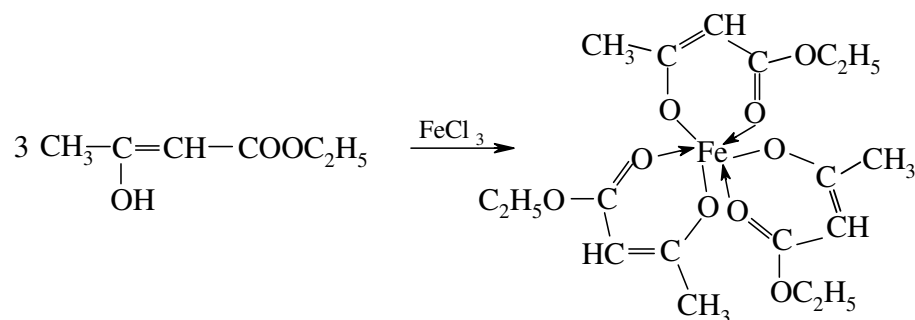
## 2.9. Acetilacto rūgšties tautomerinių formų nustatymas



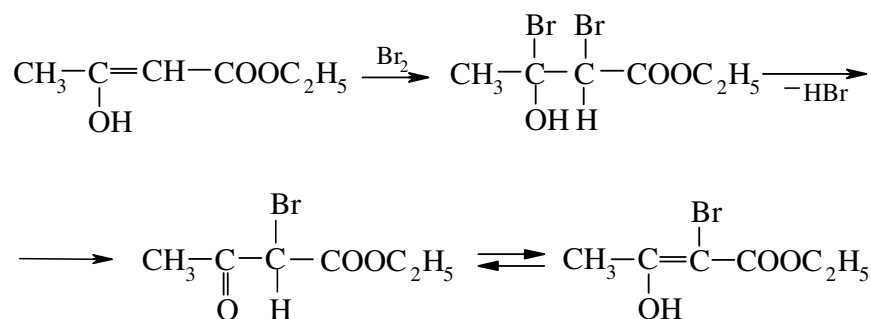
*Enolinės formos nustatymas*

2.9.1. Į mėgintuvėlį įpilamas 1 ml vandens, įlašinamas 1 lašas acetilacto rūgšties etilesterio ir 1-2 lašai 0,03 M  $\text{FeCl}_3$  tirpalo. Intensyvi violetinė Fe (III) kompleksinio junginio spalva rodo esant enolinę grupę:

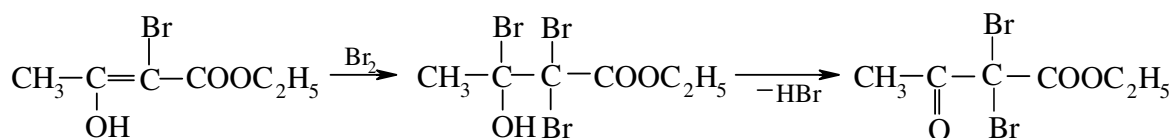




2.9.2. Įlašinus kelis lašus sočiojo bromo vandens, spalva išnyksta (enolinė forma brominasi), bet tuoj pat vėl atsiranda, nes iš ketoformos vėl susidaro enolinės formos:



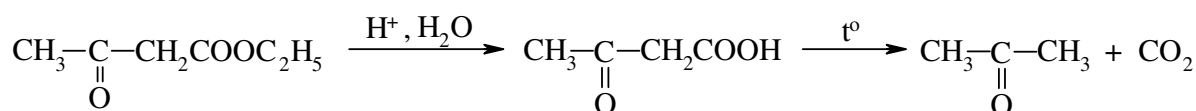
2.9.3. Vėl įlašinus bromo tirpalo, violetinė spalva išnyksta, ir vėl savaime atsiranda. Reakcija trunka tol, kol visas esteris virsta dibromacetilacto rūgšties esteriu ir nelieta H, galinčio sudaryti enolinę formą:



#### Ketoninės formos nustatymas

2.9.4. Į vieną mėgintuvėlį įlašinama 20 lašų sočiojo  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  tirpalo. Į kitą mėgintuvėlį įlašinama 20 lašų  $\text{I}_2/\text{KJ}$  tirpalo ir keli lašai 2 M  $\text{KOH}$ , kol beveik išnyksta mišinio spalva.

2.9.5. Į trečią mėgintuvėlį (didesnį) įlašinama 30 lašų acetilacto rūgšties etilesterio ir tiek pat 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpalo. Mėgintuvėlis užkemšamas kamščiu su dujų vamzdeliu ir šildomas:



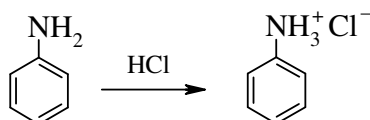
2.9.6. Vamzdelio galas panardinamas į mėgintuvėlį su  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  tirpalu, jam susidrumstus, perkeliamas į šarminį jodo tirpalą (ž. 2.8.3 ir 2.8.4 reakcijų lygtis).

### 3. Aminai, aminorūgštys, baltymai

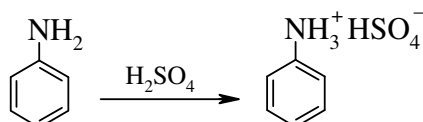
#### 3.1. Anilino druskų susidarymas

3.1.1. Į mėgintuvėlį įlašinami 3 lašai anilino ir 9 lašai vandens. Supurčius susidaro emulsija, kuri, pridėjus dar 9 lašus vandens, neištirpsta. Įmerktus lakmuso popierėlį, patikrinamas terpės pH.

3.1.2. Pusė gautos emulsijos kiekio perkeliama į kitą mėgintuvėlį ir į jį lašinamas 2 M HCl, kol gaunamas skaidrus anilinio chlorido tirpalas:



3.1.3. Į mėgintuvėlį su likusia emulsija įlašinus 3 lašus 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir supurčius, susidaro anilinio sulfato nuosėdos. Jos perkristalinamos. Tam mėgintuvėlis pašildomas, tirpalui išskaidrėjus, paliekama atvėsti, susidaro šešiakampių prizmių kristalai.

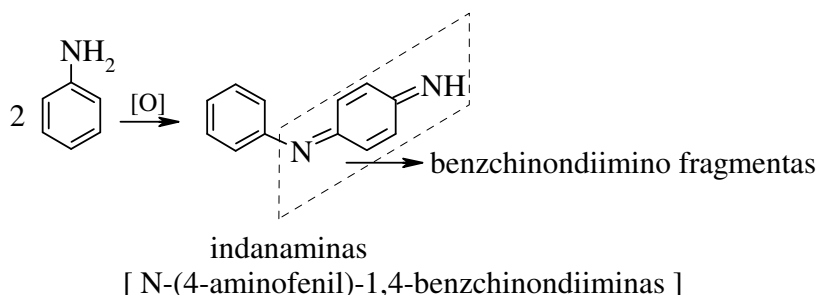


#### 3.2. Anilino oksidacija

3.2.1. Ant stiklinės plokštelės užlašinamas lašas anilinio chlorido tirpalo (iš 3.1.2 bandymo) ir po 1 lašą 0,2 M K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ir 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalų.

3.2.2. Stebima, kaip kinta spalvos.

Oksiduojantis dviem anilino molekulėms susidaro indanaminas:



Jungiantis dviem indanamino molekulėms susidaro linijinis keturžiedis indanaminas su vienu benzchinondiimino fragmentu. Pastarojo dvi molekulės sudaro linijinį aštuonžiedį indanaminą su grandinės gale esančiu benzchinondiimino fragmentu (violetinis protoemeraldinas). Jam oksiduojantis grandinėje palaipsniui nuo jau esančio susidaro antrasis benzchinondiimino fragmentas (mėlynas emeraldinas), trečiasis (tamsiai mėlynas nigranilinas) ir pagaliau ketvirtasis (žaliuojantis juodas

pernigranilinas). Pastarajam reaguojant dar su trimis anilino molekulėmis susidaro galutinis anilino oksidacijos produktas – juodos spalvos dažai – anilino juodieji.

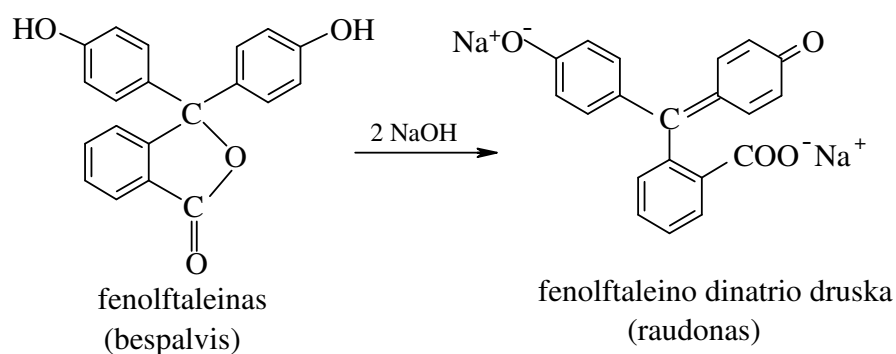
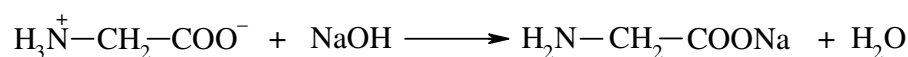
### 3.3. Aminorūgščių amfoterinės savybės

## Rūgštinės savybės

3.3.1. Ļ vienā mēģintuvēlī ģlāšinami 5 lašai 4 % glicino tirpalo, ģ kitā - 5 lašai vandens.

3.3.2. Į abu mėgintuvėlius įlašinama po 1 lašą 1 % fenolftaleino spiritinio tirpalo.

3.3.3. Į abu mėgintuvėlius įlašinama po 1 lašą 0,01 M NaOH tirpalo. Stebima, kaip kinta spalvos mėgintuvėliuose.

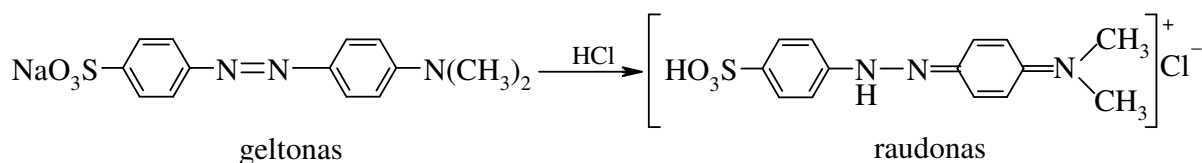
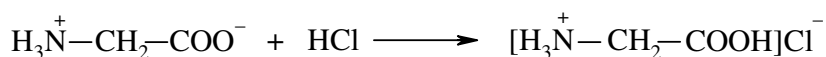


## Bazinės savybės

3.3.4. Ļ vienā mēģintuvēlī īlašinami 5 lašai 4 % glicino tirpalo, ī kitā – 5 lašai vandens.

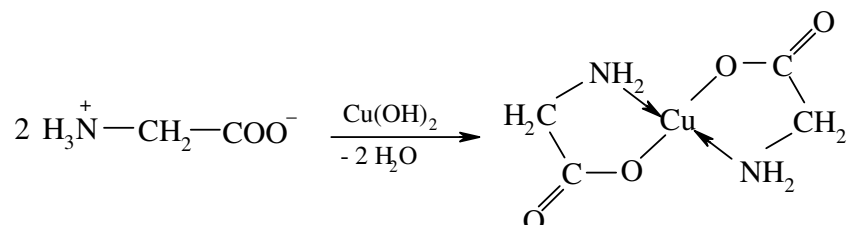
3.3.5. Į abu mėgintuvėlius įlašinama po 1 lašą 0,2 % metiloranžo tirpalo.

3.3.6. Į abu mėgintuvėlius įlašinama po 1 lašą 0,01 M HCl tirpalo ir stebima, kaip kinta spalvos abiejuose mėgintuvėliuose.



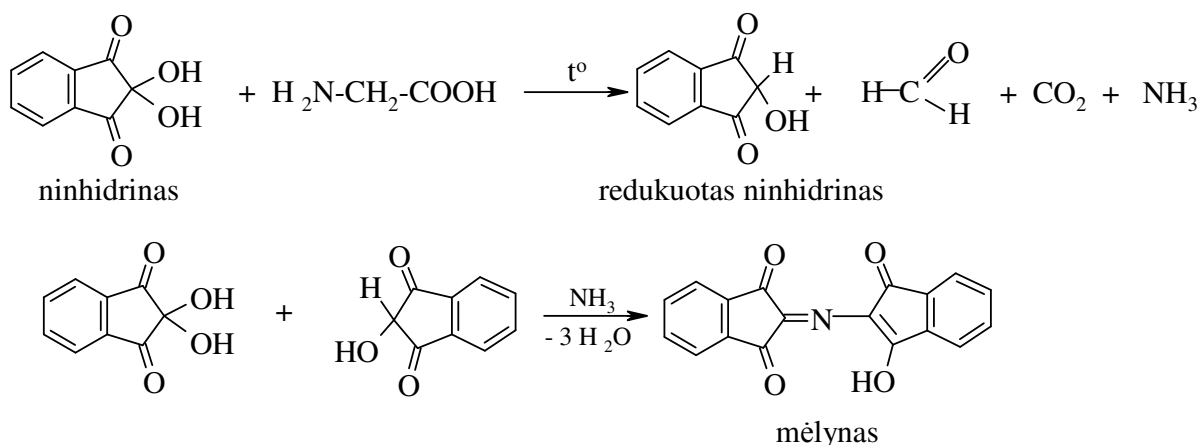
### 3.4. Aminorūgščių kompleksiniai junginiai su $\text{Cu}^{2+}$ druskomis

Į mėgintuvėlį įlašinama po 3 lašus 0,1 M  $\text{CuSO}_4$ , 4 % glicino ir 2 M NaOH tirpalų. Atsiranda būdinga Cu (II) kompleksiniams junginiams intensyvi mėlyna spalva.



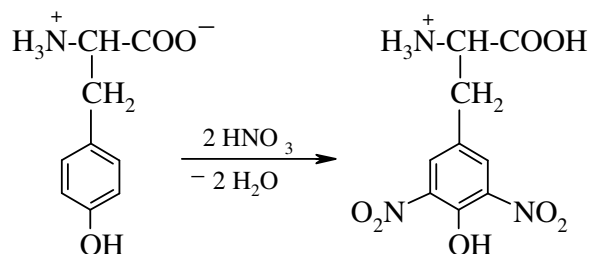
### 3.5. Ninhidrino reakcija su baltymais

Į mėgintuvėlį įlašinama po 10 lašų baltymų ir 0,1 % ninhidrino tirpalo. Mišinys kaitinamas verdančio vandens vonioje, kol įgauna spalvą. Stebima, kaip pasikeičia spalva tirpalui ataušus.



### 3.6. Ksantoproteino reakcija

Veikiamos konc.  $\text{HNO}_3$ , baltymų aromatinės aminorūgštys nitrinasi ir susidaro geltoni (gr. *xanthos*) nitro junginiai.



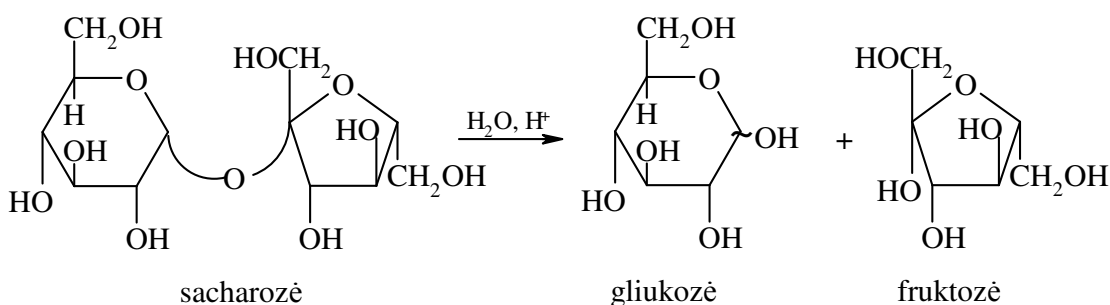
Į mėgintuvėlį lašinama 10 lašų baltymų tirpalo ir 5 lašai konc.  $\text{HNO}_3$ . Mėgintuvėlio turinys kaitinamas verdančio vandens vonioje, kol pasikeičia spalva.



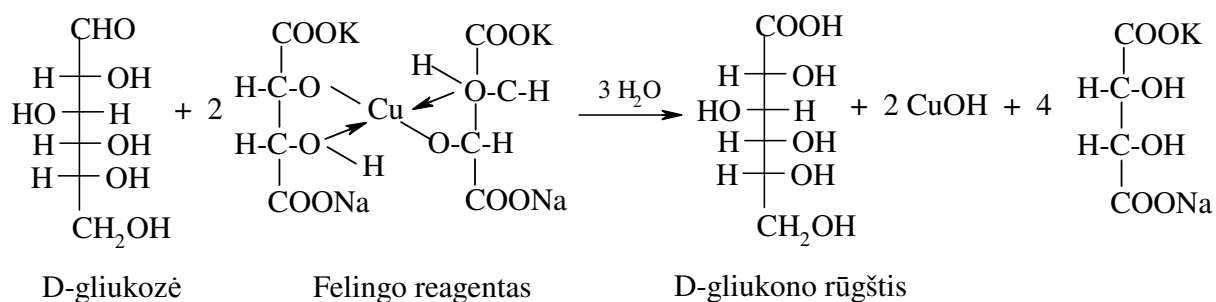
#### 4.4. Sacharozės hidrolizė

4.4.1. Į du mėgintuvėlius įlašinama po 2 lašus 2 % sacharozės tirpalo, po 1 lašą 2 M HCl ir po 5 lašus vandens.

4.4.2. Vienas mėgintuvėlis smarkiai pakreipiamas ir, nuolat supurtant, atsargiai užvirinamas.



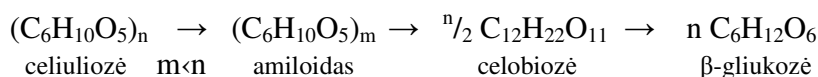
4.4.3. Į abu mėgintuvėlius įlašinama po 2 lašus 2 M NaOH, 5 lašus Felingio-1 ( $\text{CuSO}_4$  tirpalas) ir 5 lašus Felingio-2 (Segneto druska + NaOH) tirpalo. Kaitinant abu mėgintuvėlius vandens vonioje, stebimas spalvų pasikeitimas (ž. 4.2.2).



#### 4.5. Celiuliozės dalinė hidrolizė

Trumpai sieros rūgšties tirpalu paveikto popieriaus paviršiuje susidaro dalinės hidrolizės produktas – amiloidas, kuris užpildo poras ir suklijuoja plaušelius. Toks popierius yra stipresnis, nepraleidžia vandens, riebalų. Juo įpakuojami medikamentai ir maisto produktai.

4.5.1. Filtrinio popieriaus juostelė iki pusės įmerkiamą į porcelianinę lėkštelę su 70 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpalu ir palaikoma 15–20 sek.



4.5.2. Juostelė gerai išplaunama tekančiu vandeniu ir vandeniu, į kurį įlašinti keli lašai  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

4.5.3. Palyginamas abiejų juostelės pusių tankis ir tvirtumas.

## PRIEDAI

1 priedas

## Gyvybiškai svarbių cheminių elementų elektrinis neigiamumas (remiantis Polingu (Pauling))

1*	1** H 2,1											
2								6 C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> 2,55 C <sub>sp</sub> <sup>2</sup> 2,8 C <sub>sp</sub> 3,2	7 N 3,0	8 O 3,5	9 F 3,9	
3	11 Na 0,9	12 Mg 1,2								15 P 2,1	16 S 2,58	17 Cl 3,1
4	19 K 0,8	20 Ca 1,0		25 Mn (II) 1,4 Mn (IV) 2,1 Mn (VII) 2,5	26 Fe (II) 1,7 Fe (III) 1,8	27 Co 1,7	29 Cu (I) 1,8 Cu (II) 2,0	30 Zn 1,5				35 Br 2,9
5			42 Mo (IV) 1,6 Mo (VII) 2,1									53 I 2,66

\* Periodai

\*\* Elemento numeris periodinėje elementų lentelėje

### Pakaitų elektroniniai efektai

**+ I**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}^- > \text{CH}_3\text{N}^- > \text{O}^- > \text{COO}^- > (\text{CH}_3)_3\text{C} > (\text{CH}_3)_2\text{CH} > (\text{CH}_3)_3\text{C-CH}_2 > \text{CH}_3\text{CH}_2 > \text{CH}_3$

**- I**  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ > \text{NO}_2 > \text{SO}_3\text{H} > \text{CN} > \text{F} > \text{Cl} > \text{CF}_3 > \text{Br} \approx \text{COOH} > \text{CHO} > \text{COCH}_3 > \text{HO} > \text{CH}_3\text{O} > \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C} > \text{C}_6\text{H}_5 > (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}$

**+ M**  $\text{O}^- > (\text{CH}_3)_2\text{N} > \text{H}_2\text{N} > \text{HO} > \text{CH}_3\text{O} > \text{CH}_3\text{CONH} > \text{CH}_3\text{COO} > \text{F} > \text{Cl} \approx \text{Br} \approx \text{I}$

**- M**  $\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{COCl} > \text{CHO} \approx \text{COCH}_3 > \text{COOCH}_3 > \text{COOH} > \text{CONH}_2 > \text{COO}^-$

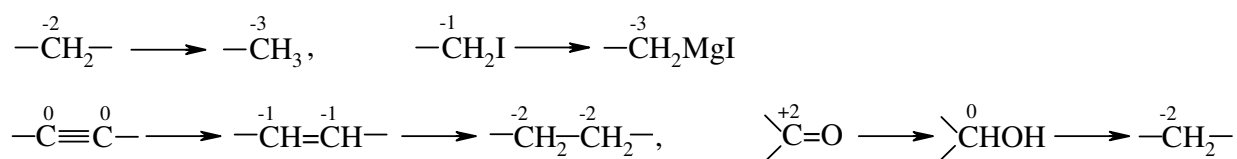


### Anglies atomų oksidacijos laipsniai organiniuose junginiuose

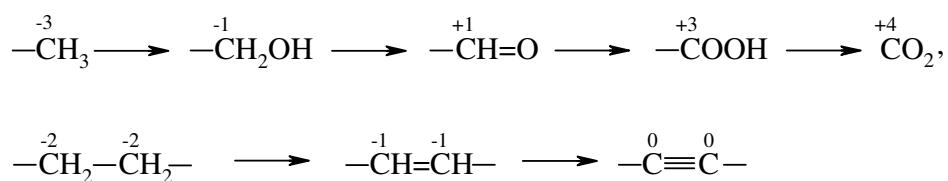
Anglies atomo oksidacijos laipsnis	Junginio formulė (R = alkilas arba arilas)
-4	CH <sub>4</sub>
-3	RCH <sub>3</sub>
-2	R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> Cl, CH <sub>3</sub> OH, RCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> R
-1	R <sub>3</sub> CH, HC≡CH, RCH≡CHR, R <sub>2</sub> CH-CHR <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , RCH <sub>2</sub> OH
0	R <sub>4</sub> C, R <sub>3</sub> C-CR <sub>3</sub> , R <sub>2</sub> C=CR <sub>2</sub> , RC≡CR, H <sub>2</sub> C=O, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> CHOH
+1	R <sub>3</sub> COH, R-CHO
+2	R <sub>2</sub> C=O, H-COOH, CHCl <sub>3</sub>
+3	R-COOH
+4	CO <sub>2</sub> , CCl <sub>4</sub> , CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Anglies atomai organiniuose junginiuose gali būti oksidatoriai ir reduktoriai.

Anglies atomas organiniuose junginiuose yra oksidatorius, kai reakcijos metu padidėja jo ryšių su mažesnio elektrinio neigiamumo atomais (vandenilis, metalai) skaičius. Pritraukdamas tokių ryšių bendrus elektronus, anglies atomas mažina savo oksidacijos laipsnį.



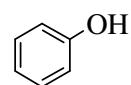
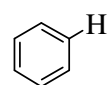
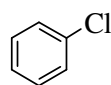
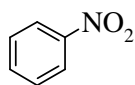
Anglies atomas organiniuose junginiuose yra reduktorius, kai reakcijos metu padidėja jo ryšių su didesnio elektrinio neigiamumo atomais (O, N, S) skaičius. Atstumdamas tokių ryšių bendrus elektronus anglies atomas didina savo oksidacijos laipsnį.



### Pakaitų įtaka arenų S<sub>E</sub> reakcijoms

Elektronų donorai aktyvina benzeno žiedą ir greitina reakciją	$\begin{bmatrix} \text{--}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \\ \text{--}\ddot{\text{N}}\text{R}_2 \\ \text{--}\ddot{\text{N}}\text{H}_2 \\ \text{--}\ddot{\text{O}}\text{H} \\ \text{--}\ddot{\text{O}}\text{R} \\ \text{--}\ddot{\text{N}}\text{HCOR} \\ \text{--}\ddot{\text{O}}\text{COR} \end{bmatrix}$	Stipriai aktyvina	Pirmos eilės pakaitai (o- ir p-orientantai)
	$\begin{bmatrix} \text{--}\text{R} \\ \text{--}\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{--}\text{CH}=\text{C}(\text{R})_2 \end{bmatrix}$	Silpnai aktyvina	
	$\text{--}\text{H}$		
	$\begin{bmatrix} \text{--}\text{X} \\ \text{--}\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \\ \text{--}\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{R} \end{smallmatrix} \\ \text{--}\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OR} \end{smallmatrix} \\ \text{--}\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \\ \text{--}\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \end{bmatrix}$	Silpnai deaktyvina	
Elektronų akceptoriai deaktyvina benzeno žiedą ir lėtina reakciją	$\begin{bmatrix} \text{--}\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{R} \end{smallmatrix} \\ \text{--}\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OR} \end{smallmatrix} \\ \text{--}\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \\ \text{--}\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \end{bmatrix}$	Vidutiniškai deaktyvina	Antros eilės pakaitai (m-orientantai)
	$\begin{bmatrix} \text{--}\text{CF}_3 \\ \text{--}\text{CN} \\ \text{--}\text{SO}_3\text{H} \\ \text{--}\text{NO}_2 \\ \text{--}\text{NH}_3^+ \\ \text{--}\text{NR}_3^+ \end{bmatrix}$	Stipriai deaktyvina	

R – alkilas; X – halogenai



Santykiniai nitrinimo reakcijos greičiai:  $6 \cdot 10^{-8}$

0,033

1


1000

### Veiksniai, lemiantys A-H rūgščių stiprumą


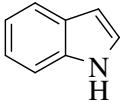
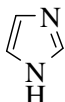
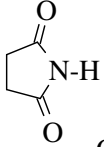
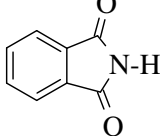
Veiksniai	Pavyzdžiai
<p><u>1. Elemento veiksnys:</u></p> <p>A-H rūgštingumas priklauso nuo A grupės elemento, susijungusio su H, padėties periodinėje elementų sistemoje.</p>	<p>Rūgštingumas didėja <math>\rightarrow</math></p> $  \begin{array}{cccc}  \begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{H} \\   \end{array} & \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}-\text{H} \\ \diagdown \end{array} & \begin{array}{c} -\text{O}-\text{H} \\ -\text{S}-\text{H} \end{array} & \begin{array}{c} \text{H}-\text{F} \\ \text{H}-\text{Cl} \\ \text{H}-\text{Br} \\ \text{H}-\text{I} \end{array}  \end{array}  $ <p>Rūgštingumas didėja <math>\downarrow</math></p>
<p><u>2. Indukcijos efektas:</u></p> <p>A-H rūgštingumas didėja didėjant A grupės <b>-I</b>.</p>	<p> <math>\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}</math>      <math>\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}</math>             stipresnė rūgštis  <b>-I</b>      <math>\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O} &gt; \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}</math> </p>
<p><u>3. Mezomerijos efektas:</u></p> <p>A-H rūgštingumas didėja dėl konjuguotosios A<sup>-</sup> bazės stabilizavimo mezomeriniu efektu.</p>	<p> <math>\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}</math>      <math>\text{CH}_3\text{COO}-\text{H}</math>             stipresnė rūgštis       </p> <p> <math display="block">  \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{array} \longleftrightarrow \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O}^- \\ \searrow \text{O} \end{array} \equiv \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}  </math> </p>
<p><u>4. Hibridizacijos veiksnys:</u></p> <p>A-H rūgštingumas priklauso nuo A grupės atomo, sujungto su H, hibridizacijos laipsnio. Rūgštingumas didėja, didėjant s elektronų daliai hibridinėje orbitalėje.</p>	<p> <math>\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}</math>      <math>\text{CH}_2=\text{CH}-\text{H}</math>      <math>\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H}</math>  <math>\text{sp}^3</math>                      <math>\text{sp}^2</math>                      <math>\text{sp}</math> </p> <p style="text-align: center;"><math>\xrightarrow{\text{Rūgštingumas didėja}}</math></p>

## 6, 7 priedai

Kai kurių **C-H** rūgščių pKa

Junginys	pKa
$\text{CH}_3\text{-H}$	40
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-H}$	37
$\text{CH}_2=\text{CH-H}$	36,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-H}$	35
$\text{H-C}\equiv\text{C-H}$	25
$\text{H-CH}_2\text{CN}$	25
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{-H}$	23
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{-H}$	20
 $\text{CH-H}$	15
$\text{CH}_3\text{COCCl}_2\text{-H}$	15
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CH-H}$	13,3
$\text{H-CH}(\text{CN})_2$	11,2
$\text{H-CH}_2\text{NO}_2$	10,2
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH-H}$	9,0
$\text{CH}_3\text{COCHNO}_2$   $\text{H}$	5,1
$\text{H-CH}(\text{NO}_2)_2$	3,6
$\text{H-C}(\text{NO}_2)_3$	0,2
$\text{H-C}(\text{CN})_3$	~ 0
$(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3\text{C-H}$	~ 0

Kai kurių **N-H** rūgščių pKa

Junginys	pKa
$\text{H}_2\text{N-H}$	36
$\text{CH}_3\text{CONCH}_3$   $\text{H}$	18
$\text{CH}_3\text{CONC}_6\text{H}_5$   $\text{H}$	17,5
	17,5
	16
$\text{CH}_3\text{CONH-H}$	15
	14,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH-H}$	14,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH-H}$	10,1
$\text{Cl}_3\text{CCONC}_6\text{H}_5$   $\text{H}$	9,9
	9,6
	7,4

Kai kurių **O-H** rūgščių pKa (**karboksirūgštys**)

Junginys	pKa	Junginys	pKa
CH <sub>3</sub> COOH	4,76		
ICH <sub>2</sub> COOH	3,12	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	4,43
BrCH <sub>2</sub> COOH	2,86	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	4,34
ClCH <sub>2</sub> COOH	2,90	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	4,17
FCH <sub>2</sub> COOH	2,66	HOOCCH <sub>2</sub> COOH	2,80
-----		HOOC-COOH	1,23
HOCH <sub>2</sub> COOH	3,86	-----	
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COOH	3,58		
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> COOH	3,53	HOOC-C=C<H	3,02
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCOCH <sub>2</sub> COOH	3,35	H          COOH	
NCCH <sub>2</sub> COOH	2,47		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> COOH	1,83	HOOC-C=C<COOH	1,84
O <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COOH	1,68	H          H	
-----		-----	
ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,52		
ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,08	O	
-----			
		H-C-COOH	3,18
CH <sub>2</sub> =CH-COOH	4,56	Hidrato formos	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	4,18	(HO) <sub>2</sub> CHCOOH	
CH≡C-COOH	1,84	-----	
-----			
4-H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	4,87	HOOC-CO-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -COOH	2,47
4-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	4,58	HOOC-CO-CH <sub>2</sub> -COOH	2,22
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	4,47	-----	
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	4,37	CH <sub>3</sub> CO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -COOH	4,66
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	4,00	CH <sub>3</sub> CO-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -COOH	4,63
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	3,99	CH <sub>3</sub> CO-CH <sub>2</sub> -COOH	3,58
4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	3,43	CH <sub>3</sub> CO-COOH	2,49

Kai kurių **O-H** rūgščių pKa (alkoliai ir fenoliai)

Junginys	pKa	Junginys	pKa
<b>Alkoholiai:</b>		<b>Fenoliai:</b>	
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	19	$4\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$	10,68
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	17	$4\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{OH}$	10,19
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	16	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	9,95
$\text{CH}_3\text{OH}$	15,5	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$	9,38
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	14,8	$4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{OH}$	7,95
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	14,3	$4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$	7,15
$\text{HOCH}_2\underset{\text{O-H}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{OH}$	14,0	$2,4\text{-(O}_2\text{N)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$	4,01
$\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{OH}$	12,2	$2,4,6\text{-(O}_2\text{N)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$	0,4
$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$	9,3		
$(\text{CF}_3)_3\text{COH}$	5,4		

### 9 priedas

Kai kurių **S-H** rūgščių pKa

Junginys	pKa
$\text{CH}_3\text{SH}$	10,33
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	10,60
$(\text{CH}_3)_2\text{CHSH}$	11,05
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$	9,43
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{SH}$	7,86
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	6,52
$\text{CH}_3\text{COSH}$	3,41

## Organinių bazių tipai

Organiniuose junginiuose dažniausiai pasitaikantys bazingumo (protonizacijos) centrai	Bazės tipas
$\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--}$ $=\text{O:}$	Oksonio bazė
$\text{--}\ddot{\text{N}}\text{--}$ $=\ddot{\text{N}}\text{--}$ $\equiv\text{N:}$ $\quad\quad\quad $	Amonio bazė
$\text{--}\ddot{\text{S}}\text{--}$ $=\text{S:}$	Sulfonio bazė
$\text{--}\ddot{\text{P}}\text{--}$ $\quad\quad\quad $	Fosfonio bazė
$\pi$ -ryšys	$\pi$ -bazės

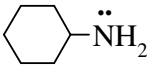
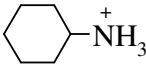

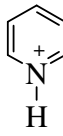
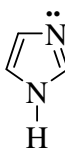
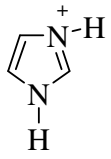
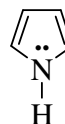
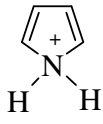
## Kai kurių organinių bazių pKa

11 priedas

Bazė	Konjuguotoji rūgštis	Konjuguotosios rūgšties pKa
$\text{CH}_3\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{=O:} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	$\text{CH}_3\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{=OH}^+ \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	-8,0
$\text{CH}_3\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{=O:} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	$\text{CH}_3\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{=OH}^+ \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	-7,2
$\text{CH}_3\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{=O:} \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$	$\text{CH}_3\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{O}^+\text{-H} \\ \text{O-CH}_3 \end{smallmatrix} \longleftrightarrow \text{CH}_3\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O}^+\text{-CH}_3 \end{smallmatrix}$	-6,0
$\text{CH}_3\text{-}\ddot{\text{O}}\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{+}{\text{O}}\text{-CH}_3$	-3,8
$\text{CH}_3\text{-}\ddot{\text{O}}\text{H}$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	-2,5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}\ddot{\text{O}}\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	-2,4
<hr/>		
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N:}$	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}^+\text{-H}$	-10,0
$\text{CH}_3\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{=O:} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	$\text{CH}_3\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{O}^+\text{-H} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \longleftrightarrow \text{CH}_3\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{N}^+\text{-H} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	-1,4
$\text{Cl}_3\text{CCH}_2\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$\text{Cl}_3\text{CCH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$	5,5
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$	9,5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$	10,5
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\ddot{\text{N}}$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\overset{+}{\text{N}}\text{H}$	10,82
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\ddot{\text{N}}\text{H}$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$	11,0

tęsinys sekančiame psl.



Bazė	Konjuguotoji rūgštis	Konjuguotosios rūgšties pKa
		10,6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	9,5
<hr/>		
$4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+$	1,0
$\text{C}_6\text{H}_5\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	4,6
$4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+$	5,4
$4\text{-HOC}_6\text{H}_4\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$4\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+$	5,5
<hr/>		
		5,2
		7,0
		11,3
<hr/>		
$(\text{CH}_3)_2\ddot{\text{S}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SH}^+$	-5,25
<hr/>		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\ddot{\text{P}}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PH}^+$	2,8
$(\text{CH}_3)_3\ddot{\text{P}}$	$(\text{CH}_3)_3\text{PH}^+$	8,7

**Kai kurių karbonilinių junginių (grynų medžiagų)  
enolizacijos laipsnis**

Junginių ketoenolinė pusiausvyra	Enolio dalis, %
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array} \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{H} \end{array}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{H} \end{array}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{OH} \end{array}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{H} \cdots \text{O} \end{array} =\text{CH}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -\text{CH}_3$	77
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -\text{CH} \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\   \end{array} -\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{H} \cdots \text{O} \end{array} =\text{C} \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\   \end{array} -\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -\text{CH}_3$	89
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{H} \cdots \text{O} \end{array} =\text{CH}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -\text{CH}_3$	90
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -\text{OC}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{H} \cdots \text{O} \end{array} =\text{CH}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -\text{OC}_2\text{H}_5$	8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -\text{OC}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{H} \cdots \text{O} \end{array} =\text{CH}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -\text{OC}_2\text{H}_5$	$7,7 \cdot 10^{-3}$

## Literatūra

1. Paul M. Dewick. *Essentials of Organic Chemistry*, 2006. John Wiley & Sons, Ltd.
2. V. Jakubkienė, A. Brukštus. *Organinės chemijos laboratoriniai darbai*, 2005. Vilnius, Vilniaus universiteto leidykla.
3. P. Vainilavičius, M. M. Burbulienė, G. Mekuškienė. *Bioorganinė chemija*, 2004. Vilnius, Vilniaus universiteto leidykla.
4. R. Šatinskienė, D. Kondratas, V. Grigaliūnienė, A. Praškevičius. *Organinės chemijos laboratoriniai darbai*, 1988. Vilnius, Mokslas.

Povilo Vainilavičiaus ir Mildos Malvinos Burbulienės mokomosios knygos „Organinės ir bioorganinės chemijos pratimai, uždaviniai ir laboratoriniai darbai“

#### Anotacija

Mokomąją knygą sudaro trys dalys. Pirmoje dalyje – „Pratimai ir uždaviniai“– pateiktos 150 pratimų ir uždavinių sąlygos. Antrąją dalį – „Laboratoriniai darbai“– sudaro 22 laboratorinių darbų aprašymai ir vykdomų reakcijų schemas. Trečioje dalyje – „Priedai“– lentelių forma glaustai pateikta uždaviniams spręsti naudinga medžiaga.

Knygos tikslas – padėti studijuojantiems bioorganinę chemiją produktyviau dirbti seminarų ir laboratorinių darbų metu ir įgyti gilesnių ir tvirtesnių bioorganinės chemijos žinių.

Mokomoji knyga skirta Vilniaus universiteto Medicinos fakulteto studentams. Ji bus naudinga ir bioorganinės chemijos kurso dėstytojams.

Povilas Vainilavičius, Milda Malvina Burbulienė

**ORGANINĖS IR BIOORGANINĖS CHEMIJOS PRATIMAI,  
UŽDAVINIAI IR LABORATORINIAI DARBAI**

Mokomoji knyga

Lietuvių kalbos redaktorė *Gražina Indrišiūnienė*

1,11 aut.l.

Išleido Vilniaus universitetas  
Universiteto g. 3 LT-01513 Vilnius