

D. CĒDERE, J. LOGINS

*Organiskā*

# KĪMIJA


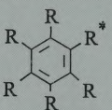




*ar  
ievirzi  
biokīmijā*



ZVAIGZNE ABC

# ORGANISKO SAVIENOJUMU KLASES

Savienojumu klase	Vispārīgā formula	Funkcionālā grupa	Savienojumu pārstāvis	
			formula	nosaukums
<b>SAVIENOJUMU PAMATKLASES</b>				
Ogļūdeņraži	R-H			
alkāni	R-H	R-H	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	etāns
alkēni	$\begin{matrix} R & & R^* \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ R & & R \end{matrix}$	$\text{>C=C<}$	CH <sub>3</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>	butēns-2
alkīni	R-C≡C-R*	-C≡C-	CH <sub>3</sub> -C≡C-CH <sub>3</sub>	butīns-2
cikloalkāni	R-H	R-H		cikloheksāns
arēni				metilbenzols (toluols)
Halogēn-ogļūdeņraži	R-Hal	-Hal	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	hloretāns (etilhlorīds)
Spirti	R-OH	-OH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	etanols (etilspirts)
Amīni	R-NH <sub>2</sub>	-NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	etānamīns (etilamīns)
Aldehīdi	$\begin{matrix} R & & O^* \\ & \diagdown & / \\ & C & \\ & / & \\ & H \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ // \\ -C \\   \\ H \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ // \\ CH_3-C \\   \\ H \end{matrix}$	etanāls (acetaldehīds)
Ketoni	$\begin{matrix} R_1 & & O^* \\ & \diagdown & / \\ & C & \\ & / & \\ R_2 \end{matrix}$	$\text{>C=O}$	$\begin{matrix} CH_3 & & \\ & \diagdown & / \\ & C & \\ & / & \\ CH_3 \end{matrix}$	propanons (acetons)
Karbonskābes	R-COOH*	-COOH	CH <sub>3</sub> -COOH	etānskābe (etiķskābe)
<b>SAVIENOJUMU KLASES, KURĀS SAVIENOJUMIEM IR VAIRĀKAS FUNKCIONĀLĀS GRUPAS</b>				
Hidroksiskābes	$\begin{matrix} OH \\   \\ R'-C \\   \\ COOH \end{matrix}$	-OH -COOH	$\begin{matrix} CH_3-CH-COOH \\   \\ OH \end{matrix}$	α-hidroksi-propānskābe (pienskābe)
Aminoskābes	$\begin{matrix} NH_2 \\   \\ R'-C \\   \\ COOH \end{matrix}$	-NH <sub>2</sub> -COOH	$\begin{matrix} CH_2-COOH \\   \\ NH_2 \end{matrix}$	aminoetānskābe (glicīns)
Ogļhidrāti	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	-OH $\begin{matrix} O \\ // \\ -C \\   \\ H \end{matrix}$ (>C=O)	$\begin{matrix} O \\ // \\ C \\   \\ H \\   \\ OH \\   \\ H \\   \\ OH \\   \\ H \\   \\ OH \\   \\ CH_2OH \end{matrix}$	glikoze

R – vienvērtīgs ogļūdeņraža atlikums; R' – divvērtīgs ogļūdeņraža atlikums

\* – ogļūdeņraža atlikuma vietā var būt arī H atoms

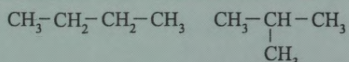
# ORGANISKO SAVIENOJUMU IZOMĒRIJA

## IZOMĒRIJA -

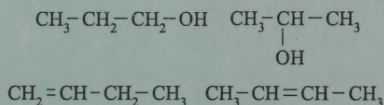
vairāki savienojumi ar vienādu molekulformulu

**STRUKTŪRAS IZOMĒRIJA -**  
dažāda atomu kārtība molekulā

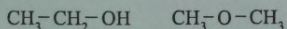
**OGLEKĻA VIRKNES IZOMĒRIJA -**  
dažāda oglekļa atomu kārtība



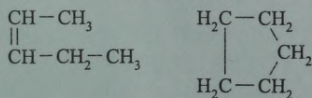
**VIETAS IZOMĒRIJA -**  
dažādas funkcionālās grupas atrašanās vietas



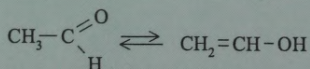
**FUNKCIONĀLO GRUPU IZOMĒRIJA -**  
dažādas funkcionālās grupas



**SAIŠU IZOMĒRIJA -**  
dažāds piesātināto un nepiesātināto  
saišu skaits

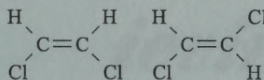


**TAUTOMĒRIJA -**  
ūdeņraža atoms dažāda atrašanās  
vieta (protona migrācija)

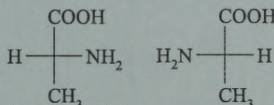


**TELPISKĀ IZOMĒRIJA -**  
dažāds atomu telpiskais  
izvietojums molekulā

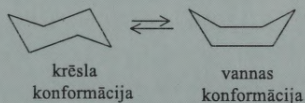
**ĢEOMETRISKĀ IZOMĒRIJA -**  
dažāds aizvietotāju izvietojums  
pie divkāršās saites



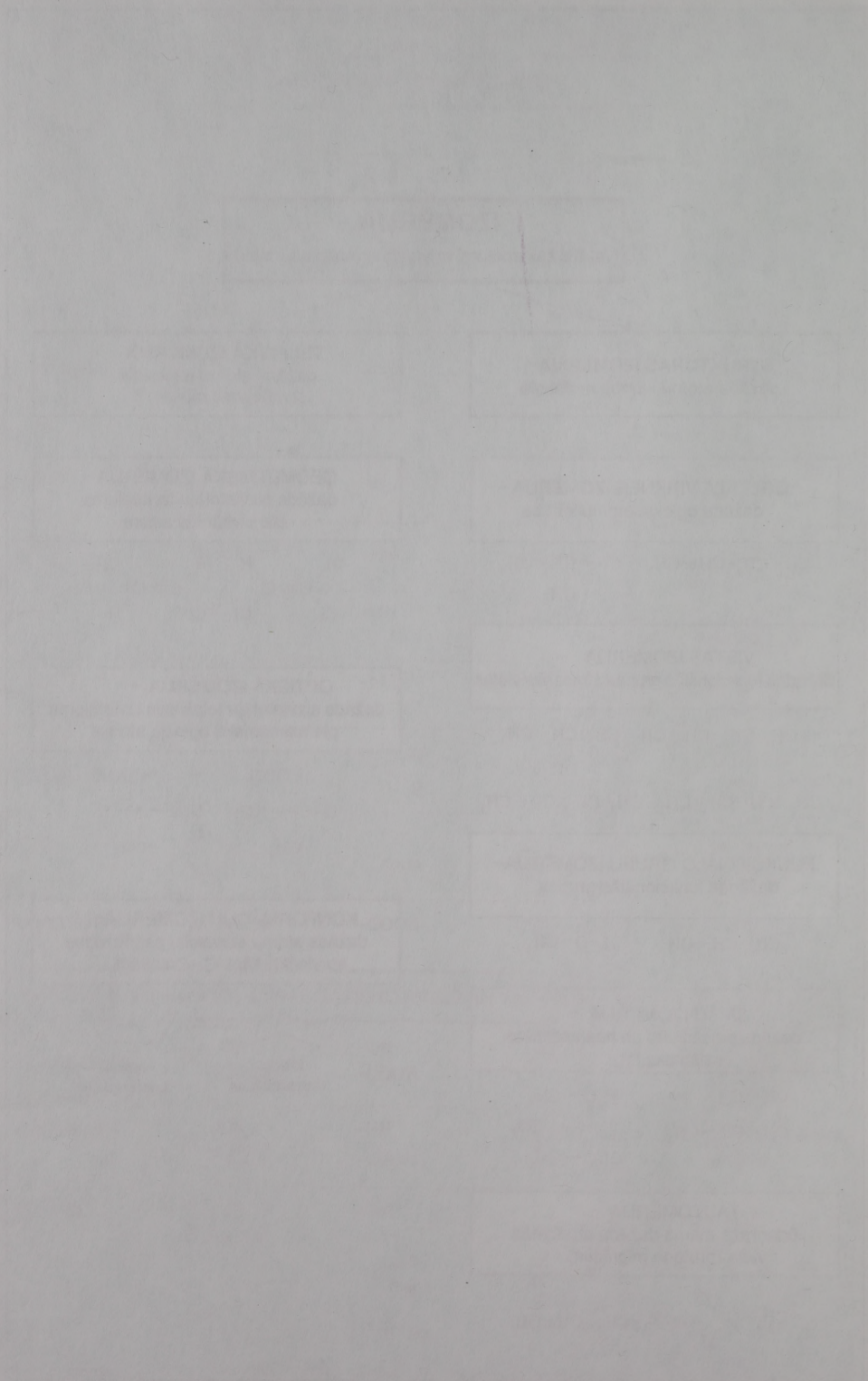
**OPTISKĀ IZOMĒRIJA -**  
dažāds aizvietotāju telpiskais izvietojums  
pie asimetriskā oglekļa atoma



**KONFORMĀCIJU IZOMĒRIJA -**  
dažāds atomu stāvoklis, pagriežoties  
ap vienkāršām C-C saitēm



ORGANIZATION OF THE BUREAU OF THE CENSUS



D. CĒDERE, J. LOGINS

# Organiskā

# KĪMIJĀ

*ar  
ievirzi  
bioķīmijā*



ZVAIGZNE ABC

547.1 (075.3)  
Ce 110

~~96-15387~~  
0303051514

Profilkurss ar izvēles kursu bioķīmijā

*Ekspierimentāls mācību līdzeklis*

*Atļāvusi lietot Latvijas Republikas Izglītības un zinātnes ministrija*



Grāmata izdota ar  
SOROSA FONDA – LATVIJA  
atbalstu

Dagnija Cēdere, Jāzeps Logins

ORGANISKĀ ĶĪMIJA  
ar ievirzi bioķīmijā

© 1996, apgāds "Zvaigzne ABC"

Red. nr. E-151. Formāts 70×100/16

Recenzents Dr. habil. ķīm., profesors J. Drēģeris

Redaktore I. Bēra

Mākslinieciskā redaktore M. Alševska

Tehniskā redaktore I. Klotiņa

Korektore Z. Stikute

Tekstu salika D. Silarāja, maketēja I. Kivliņa

Vāku zīmēja D. Lapsa

Apgāds "Zvaigzne ABC", SIA, K. Valdemāra ielā 105,

Rīgā, LV-1013, Reģistr. nr. 2-1060. Red. nr. E-151.

Grāmata iespiesta A/S "Preses nams" tipogrāfijā, Balasta dambi 3, Rīgā, LV-1081,

iesieta tipogrāfijā "Rota", Blaumaņa ielā 38/40, Rīgā, LV-1011.

## SATURS

PRIEKŠVārds .....	9
1. ORGANISKĀS ĶĪMIJAS VISPĀRĪGIE JAUTĀJUMI .....	11
1.1. Organiskās ķīmijas attīstība .....	11
1.2. Organiskās ķīmijas nozīme .....	13
1.3. Organisko vielu ieguves avoti .....	13
1.4. Organisko savienojumu reakciju norises īpatnības .....	14
1.5. Organisko savienojumu uzbūve .....	15
1.6. Organisko vielu attīrīšanas metodes .....	18
1.7. Kvalitatīvā elementanalīze .....	22
1.8. Kvantitatīvā elementanalīze .....	23
1.8.1. Vielas kvantitatīvā sastāva noteikšana .....	23
1.9. Ķīmiskās formulas aprēķināšana .....	24
1.9.1. Vienkāršākās formulas aprēķināšana, ja zināms vielas kvantitatīvais sastāvs .....	24
1.9.2. Vienkāršākās formulas aprēķināšana, ja zināmi elementanalīzes rezultāti .....	25
1.9.3. Molekulformulas aprēķināšana, ja zināma savienojuma molmasa .....	26
1.10. Organisko savienojumu struktūras noteikšana .....	26
2. OĢĻŪDENRAŽI .....	32
2.1. Alkāni .....	32
2.1.1. Metāna molekulas uzbūve .....	33
2.1.2. Alkānu homologu rinda .....	35
2.1.3. Alkānu izomērija .....	37
2.1.4. Alkānu nosaukumi .....	38
2.1.5. Alkānu fizikālās īpašības .....	40
2.1.6. Alkānu ķīmiskās īpašības .....	42
2.1.7. Alkānu svarīgākie pārstāvji un to izmantošana .....	46
2.2. Cikloalkāni .....	46
2.2.1. Cikloalkānu molekulu uzbūve .....	47
2.2.2. Cikloalkānu nomenklatūra .....	49
2.2.3. Cikloalkānu īpašības .....	49

2.3.	Alkēni .....	52
2.3.1.	Etēna molekulas uzbūve .....	53
2.3.2.	Alkēnu homologu rinda .....	55
2.3.3.	Alkēnu nomenklatūra .....	55
2.3.4.	Alkēnu izomērija .....	55
2.3.5.	Alkēnu fizikālās un ķīmiskās īpašības .....	56
2.3.6.	Alkēnu svarīgākie pārstāvji un to izmantošana .....	63
2.4.	Alkadiēni .....	64
2.4.1.	Alkadiēnu uzbūve un nomenklatūra .....	64
2.4.2.	Alkadiēnu ķīmiskās īpašības .....	64
2.4.3.	Kaučuks .....	66
2.5.	Alkīni .....	67
2.5.1.	Etīna molekulas uzbūve .....	68
2.5.2.	Alkīnu homologu rinda .....	69
2.5.3.	Alkīnu nomenklatūra un izomērija .....	69
2.5.4.	Alkīnu fizikālās un ķīmiskās īpašības .....	70
2.5.5.	Alkīnu svarīgākie pārstāvji un to izmantošana .....	73
2.6.	Arēni .....	78
2.6.1.	Benzola molekulas uzbūve .....	79
2.6.2.	Arēnu nomenklatūra un izomērija .....	81
2.6.3.	Arēnu fizikālās īpašības .....	81
2.6.4.	Arēnu ķīmiskās īpašības .....	82
2.6.5.	Arēnu svarīgākie pārstāvji un to izmantošana .....	89
2.6.6.	Policikliskie arēni .....	92
2.7.	Nafta, dabasgāze un akmeņogles .....	93
2.7.1.	Nafta .....	94
2.7.2.	Benzīns .....	96
2.7.3.	Naftas un naftas produktu izraisītais vides piesārņojums .....	98
2.7.4.	Dabasgāze .....	99
2.7.5.	Akmeņogles .....	99
2.7.6.	Alternatīvie enerģijas avoti .....	102
3.	HALOGĒNOĢĻŪDEŅRAŽI .....	106
3.1.	Halogēnalkāni .....	107
3.1.1.	Halogēnalkānu nomenklatūra un izomērija .....	107
3.1.2.	Halogēnalkānu fizikālās īpašības .....	108
3.1.3.	Halogēnalkānu ķīmiskās īpašības .....	108
3.1.4.	Halogēnoģļūdeņražu svarīgākie pārstāvji un to izmantošana .....	116
3.2.	Freoni .....	117
4.	SPIRTI, ĒTERI UN FENOLI .....	122
4.1.	Alkanoli .....	123
4.1.1.	Alkanolu nomenklatūra un izomērija .....	124
4.1.2.	Alkanolu fizikālās īpašības .....	124
4.1.3.	Alkanolu ķīmiskās īpašības .....	127
4.1.4.	Alkanolu svarīgākie pārstāvji un to izmantošana .....	130

4.2.	Alkānpolioli .....	134
4.2.1.	Alkānpoliolu īpašības .....	134
4.2.2.	Alkānpoliolu svarīgākie pārstāvji un to izmantošana .....	135
4.3.	Ēteri .....	136
4.3.1.	Ēteru nomenklatūra un izomērija .....	137
4.3.2.	Ēteru iegūšana .....	137
4.3.3.	Dietilētera īpašības un izmantošana .....	138
4.4.	Fenoli .....	138
4.4.1.	Fenolu nomenklatūra un izomērija .....	138
4.4.2.	Fenola iegūšana .....	139
4.4.3.	Fenola fizikālās un ķīmiskās īpašības .....	139
4.4.4.	Fenolu svarīgākie pārstāvji un to izmantošana .....	144
4.4.5.	Alkanolu un fenolu īpašību salīdzinājums .....	145
5.	<b>AMĪNI UN AZOKRĀSVIELAS</b> .....	150
5.1.	Amīni .....	150
5.1.1.	Amīnu uzbūve, nomenklatūra un izomērija .....	151
5.1.2.	Amīnu fizikālās un ķīmiskās īpašības .....	152
5.1.3.	Heterocikliskie amīni .....	157
5.1.4.	Amīnu svarīgākie pārstāvji un to izmantošana .....	158
5.2.	Azokrāsvielas .....	159
6.	<b>ALDEHĪDI UN KETONI</b> .....	164
6.1.	Alkanāli un alkanoni .....	165
6.1.1.	Alkanālu un alkanonu uzbūve, nomenklatūra un izomērija .....	165
6.1.2.	Alkanālu un alkanonu fizikālās īpašības .....	167
6.1.3.	Alkanālu un alkanonu ķīmiskās īpašības .....	167
6.1.4.	Svarīgākie pārstāvji un to izmantošana .....	173
6.2.	Oksidēšanās-reducēšanās reakcijas .....	175
7.	<b>KARBONSKĀBES UN TO ATVASINĀJUMI</b> .....	181
7.1.	Karbonskābes .....	181
7.1.1.	Karbonskābju uzbūve, nomenklatūra un izomērija .....	182
7.1.2.	Karbonskābju fizikālās īpašības .....	183
7.1.3.	Karbonskābju ķīmiskās īpašības .....	184
7.1.4.	Karbonskābju svarīgākie pārstāvji un to izmantošana .....	189
7.2.	Karbonskābju atvasinājumi .....	192
7.2.1.	Karbonskābju esteri .....	192
7.2.2.	Karbonskābju halogenīdi .....	195
7.2.3.	Karbonskābju anhidrīdi .....	197
7.2.4.	Karbonskābju amīdi .....	198
7.2.5.	Hidroksiskābes .....	199
7.3.	Mazgāšanas līdzekļi .....	201
7.3.1.	Ziepes un to mazgājošā darbība .....	201
7.3.2.	Sintētiskās virsmaktīvās vielas .....	203
7.3.3.	Mazgāšanas līdzekļu piedevas .....	204
7.3.4.	Mazgāšanas līdzekļu ietekme uz vidi .....	207

8. SINTĒTISKIE LIELMOLEKULĀRIE SAVIENOJUMI .....	212
8.1. Polimēru iedalījums .....	213
8.1.1. Termoplastiskie polimēri .....	214
8.1.2. Termoreaktīvie polimēri .....	214
8.2. Lielmolekulāro savienojumu iegūšanas metodes un svarīgākie pārstāvji .....	215
8.2.1. Polimerizācijas reakcijas un to produkti .....	215
8.2.2. Polikondensācijas reakcijas un to produkti .....	221
8.2.3. Polipievienošanas reakcijas un to produkti .....	225
8.2.4. Polimēranalogiskās reakcijas un to produkti .....	227
8.3. Polimērmateriāli un to mehāniskās īpašības .....	227
8.4. Sintētisko lielmolekulāro savienojumu ietekme uz apkārtējo vidi .....	230
9. REAKCIJU VEIDI .....	235
9.1. Reakciju iedalījums pēc saišu pārtrūkšanas veida .....	235
9.2. Reakciju iedalījums pēc to norises veida .....	236
9.3. Reakciju iedalījums pēc reaģenta veida .....	238
9.3.1. Reaģentu veidi .....	238
9.3.2. Reakciju veidi .....	238
9.4. Reakciju iedalījums pēc iegūstamā produkta .....	239
9.5. Kompleksās reakcijas .....	239
10. DZĪVO ŠŪNU PAMATVIELAS .....	243
10.1. Šūnu sastāvs un uzbūve .....	243
10.2. Optiskā izomērija .....	246
10.2.1. Optiski aktīvo vielu uzbūve .....	247
10.2.2. Optiskās aktivitātes noteikšana .....	247
10.2.3. Optiski aktīvo vielu nomenklatūra .....	248
11. AMINOSKĀBES UN PROTEĪNI .....	255
11.1. Aminoskābes .....	255
11.1.1. Aminoskābju uzbūve un nomenklatūra .....	256
11.1.2. Aminoskābju fizikālās un ķīmiskās īpašības .....	258
11.2. Peptīdi .....	261
11.3. Proteīni .....	264
11.3.1. Proteīnu iedalījums un uzbūve .....	264
11.3.2. Proteīnu struktūra .....	265
11.3.3. Proteīnu īpašības .....	271
11.4. Fermenti .....	275
11.4.1. Fermentu darbības mehānisms .....	276
11.4.2. Fermentu aktivitāti ietekmējošie faktori .....	278
11.4.3. Fermentu iedalījums .....	279
11.5. Proteīnu nozīme dzīvajos organismos .....	279

12. OĢĻHIDRĀTI .....	284
12.1. Monosaharīdi .....	284
12.1.1. Monosaharīdu iedalījums un nomenklatūra .....	285
12.1.2. Monosaharīdu struktūrformulas .....	286
12.1.3. Monosaharīdu fizikālās īpašības .....	289
12.1.4. Monosaharīdu ķīmiskās īpašības .....	289
12.1.5. Monosaharīdu svarīgākie pārstāvji .....	293
12.2. Disaharīdi .....	294
12.2.1. Maltoze .....	294
12.2.2. Celbioze .....	295
12.2.3. Laktoze .....	295
12.2.4. Saharoze .....	296
12.3. Saldvielas .....	297
12.4. Polisaharīdi .....	298
12.4.1. Ciete .....	299
12.4.2. Glikogēns .....	300
12.4.3. Celuloze .....	301
12.5. Konjugētie biopolimēri .....	306
12.6. OĢĻhidrātu nozīme dzīvajos organismos .....	306
13. LIPĪDI .....	310
13.1. Tauki un eļļas .....	310
13.1.1. Tauku un eļļu uzbūve .....	311
13.1.2. Tauku un eļļu fizikālās īpašības .....	312
13.1.3. Tauku un eļļu ķīmiskās īpašības .....	313
13.2. Fosfolipīdi .....	315
13.3. Steroīdi .....	317
13.4. Vaski .....	318
13.5. Terpēni .....	318
13.6. Lipīdu nozīme dzīvajos organismos .....	319
14. NUKLEOTĪDI UN NUKLEĪNSKĀBES .....	321
14.1. Nukleotīdu uzbūve .....	322
14.1.1. Adenozīntrifosfāts .....	324
14.2. Nukleīnskābju uzbūve .....	325
14.2.1. Nukleīnskābju pirmējā struktūra .....	325
14.2.2. DNS telpiskā struktūra un izvietojums šūnā .....	326
14.3. DNS dubultošanās – replikācija .....	328
14.4. No gēna līdz proteīnam .....	329
14.5. RNS biosintēze – transkripcija .....	330
14.6. Molekulārās bioloģijas galvenā atziņa .....	336
14.7. Mutācijas .....	337
14.8. Biotehnoloģija .....	338

15. VIELMAIŅA UN ENERĢIJAS MAIŅA DZĪVAJOS ORGANISMOS .....	344
15.1. Vitamīni .....	344
15.1.1. Vitamīnu vispārīgs raksturojums .....	344
15.1.2. Askorbīnskābe .....	345
15.1.3. Vitamīni un to atvasinājumi kā kofaktori .....	348
15.2. Bioķīmiskās reakcijas .....	350
15.2.1. Uzturvielu hidrolīze gremošanas traktā .....	351
15.2.2. Uzturvielu noārdīšanās šūnās .....	353
15.3. Racionāls uzturs un tā enerģētiskā vērtība .....	360
15.4. Fotosintēze .....	362
16. BIOLOĢISKI AKTĪVĀS VIELAS .....	368
16.1. Ārstniecības līdzekļi .....	368
16.1.1. Svarīgākās ārstniecības vielu grupas .....	368
16.2. Ķīmija un lauksaimniecība .....	370
16.2.1. Insekticīdi .....	371
16.2.2. Herbicīdi .....	374

## PRIEKŠVĀRDS

Mācību līdzeklis “Organiskā ķīmija ar ievirzi bioķīmijā” iepazīstina lasītājus ar organisko ķīmiju, tai skaitā ar dabasvielu ķīmiju un ar ķīmiskajām reakcijām dzīvajos organismos (ar bioķīmiju). Tā paredzēta vidusskolu skolēniem, kas organisko ķīmiju apgūst padziļināti, un ietver mācību vielu, ko nosaka ķīmijas profilkursa vadlīnijas.

Mācību grāmata veidota ar mērķi sniegt pareizu priekšstatu par organiskās ķīmijas nozīmi mūsu dzīvē, ļaujot lasītājam iedziļināties daudzveidīgo organisko savienojumu un to savstarpējo pārvērtību būtībā. Sintētiskie organiskie savienojumi – lielmolekulārie savienojumi, dažādi tīrīšanas, mazgāšanas un kosmētikas līdzekļi, medikamenti, pesticīdi utt. – daudzējādā ziņā nosaka mūsu dzīves līmeni, komfortu. Izzinot dabas bioķīmiskos procesus, rodas izpratne par cilvēka un apkārtējās vides mijiedarbību un nepieciešamību rūpēties par savu veselību.

Autori centušies grāmatā ietvert arī jaunākos un nozīmīgākos ķīmijas un bioķīmijas zinātnes sasniegumus. Šīs zināšanas ir mūsdienīga pasaules uzskata sastāvdaļa neatkarīgi no cilvēka darbības jomas.

Apgūstamā viela izkārtota sistemātiski pa savienojumu klasēm. Tajā ir aplūkoti visi svarīgākie organiskās ķīmijas jautājumi. Daudzviet autori ir atteikušies no tradicionālā faktu materiāla, kas nav aktuāls zinātnē, tehnikā un sadzīvē vai arī nav nepieciešams tālākajā vielas apguvē. Uzsvērti vides piesārņojuma cēloņi un paņēmieni tā novēršanai, kā arī norādītas cilvēka veselībai kaitīgās vielas un to iedarbība.

Autori centušies iztīrīt vielu padarīt vieglāk uztveramu, grūtākās nodaļas rakstot plašākas. Īpaša uzmanība pievērsta organisko vielu nomenklatūrai, jaunākajām atziņām organiskās ķīmijas teorijā un reakciju mehānismu skaidrojumam. Reakciju mehānismi palīdz izprast savienojumu klašu ķīmiskās īpašības, rosina domāt, secināt, vispārināt un meklēt ķīmijā likumsakarības. Apskatītas arī modernās fizikālķīmiskās vielu pētīšanas metodes (spektroskopija, hromatogrāfija). Grāmatā nav atsevišķi izdalītas savienojumu iegūšanas metodes. Šīs reakcijas ir aplūktas kā attiecīgo savienojumu ķīmiskās īpašības.

Lai atvieglotu mācību vielas apgūšanu, teksts papildināts ar attēliem, tabulām un shēmām. Shēmas var izmantot arī uzdevumu risināšanā. Shēmas par savienojumu izmantošanu ietver plašāku materiālu nekā dots attiecīgajā nodaļā. Nodaļas saturam atbilst shēmu izceltā daļa.

Petitā dotais teksts noder kā papildinformācija, kuru neparedz ķīmijas profilkursa vadlīnijas.

Katras nodaļas beigās ir kopsavilkums, kurā konspektīvi izklāstīts nodaļas saturs, kā arī doti jautājumi un uzdevumi, kuri paredzēti vielas apguvei, nostiprināšanai un zināšanu pārbaudei. Ar zvaigznīti apzīmēti paaugstinātas grūtību pakāpes uzdevumi un problēmuzdevumi. Bez tam atsevišķi problēmuzdevumi satur arī saistošu papildmateriālu.

Pēdējos gadu desmitos notiek intensīvi dzīvības procesu pētījumi molekulārā līmenī, tādēļ īpaša vērība ir veltīta dabasvielu ķīmijai un bioķīmijai. Latviešu valodā praktiski nav pieejama literatūra, kur skolēniem saprotamā veidā būtu skaidroti bioķīmijas jautājumi. Vielmaiņas un enerģijas maiņas procesi līdz šim tika aplūkoti tikai bioloģijas kursā. Taču jākonstatē, ka tieši ķīmijas zināšanas ļauj izprast ķīmiskās norises dzīvajos organismos, tādēļ šos jautājumus ir lietderīgi aplūkot arī ķīmijā.

Grāmatas pēdējās nodaļas, kas veltītas organiskās ķīmijas zināšanu izmantošanai lauksaimniecībā un bioloģiski aktīvajiem savienojumiem (15. un 16. nodaļa), pēc skolotāja ieskata var izmantot kā izvēles tēmas. Pamatmateriāls (1.–14. nodaļa) ir jāapgūst visiem skolēniem.

Grāmatas autori centušies izklāstīt materiālu tā, lai tas būtu saprotams katram vidusskolas skolēnam neatkarīgi no viņa priekšzināšanām organiskajā ķīmijā. Līdz ar to autori cer, ka šo mācību līdzekli varēs izmantot arī, mācoties ķīmijas pamatkursu vidusskolā. Šis mācību līdzeklis noderēs arī medicīnas skolu un tehnikumu audzēkņiem.

Autori izsaka pateicību visiem, kas palīdzēja un deva padomu grāmatas sagatavošanas laikā.

# 1. ORGANISKĀS ĶĪMIJAS VISPĀRĪGIE JAUTĀJUMI

*Organisko vielu daudzveidība pirmajā brīdī rada iespaidu par milzīgu, nepārskatāmu faktu materiālu, un tomēr visā organiskajā ķīmijā ir kaut kas pārsteidzoši vienojošs.*

*Mēģināsim uzzināt un izprast organiskās ķīmijas svarīgākās likumsakarības, lai spētu orientēties organisko savienojumu daudzveidībā un varētu prasmīgi izmantot organiskās ķīmijas iespējas uzlabot esošo vielu īpašības un radīt jaunas vielas.*

*Lietojot organiskās vielas, mācīsimies nenodarīt ļaunumu ne sev, ne citiem, ne apkārtējai videi.*

## 1.1. ORGANISKĀS ĶĪMIJAS ATTĪSTĪBA

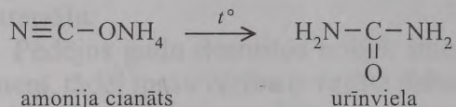
Daudzas organiskas vielas, piemēram, cukuru, spirtu, etiķi, taukus un krās-  
vielas, pazina jau sen. Mūsu senči izmantoja norises un metodes, ko tagad sauc par  
ķīmiskiem procesiem. Senie ēģiptieši, ķīnieši un grieķi prata iegūt vīnu, raudzējot  
vīnogas. Vienlaikus viņi novēroja, ka gaisa iedarbībā no vīnogu sulas veidojas  
šķidrums ar skābu garšu, ko nosauca par etiķi. Senatnē pazina arī krāsošanu ar  
dažādām dabiskajām krāsvielām, prata iegūt un lietot ārstniecības vielas. Pirmie  
mēģinājumi no augu un dzīvnieku valsts produktiem izdalīt ķīmiskus savienoju-  
mus tūrā veidā attiecināmi uz 17. un 18. gadsimtu. Zviedru aptiekārs K.Šēle\* šādā  
veidā atklāja vairākus organiskus savienojumus – ābolskābi, vīnskābi, citronskābi,  
pienskābi, urīnskābi, kuru nosaukumi tieši norāda uz to atrašanos attiecīgajos dabas  
produktos.

Jēdzienu *organiskā ķīmija* pirmais ieviesa zviedru ķīmiķis J.Bercēliuss\*\*. Viņš  
pieskaitīja organiskajai ķīmijai visas no dzīvajiem organismiem izdalītās vielas.  
Tolaik organiskās vielas vēl nebija izdevies sintezēt laboratorijas apstākļos. Valdīja  
uzskats, ka organiskās vielas var rasties tikai dzīvajos organismos tā sauktā dzīvības  
spēka ("*vis vitalis*") iedarbībā.

\* **Kārlis Vilhelms Šēle** (1742–1786) ķīmiju mācījis patstāvīgi, bijis izcils eksperimentators. Viņš ir izdalījis un aprakstījis vairāk par pusi 18. gadsimtā pazīstamo organisko savienojumu.

\*\* **Jens Jākobs Bercēliuss** (1779–1848) eksperimentāli pārbaudījis un pierādījis likumus un izstrādājis teorijas vispārīgajā ķīmijā.

Hipotēzi par noslēpumaino dzīvības spēku jau 1828. gadā atspēkoja vācu ķīmiķis F. Vēlers\*. Karsējot neorganisku vielu amonija cianātu, viņš ieguva organisku vielu urīnvielu:



Iegūtā viela bija identiska ar to urīnvielu, kas bija izdalīta no urīna un kas ir viena no cilvēka un daudzu dzīvnieku proteīnu (olbaltumvielu) vielmaiņas galaproduktiem. Šī sintēze vēsturiski ir pirmā organiskas vielas sintēze no neorganiskas vielas. Laika gaitā arvien vairāk organisko vielu ieguva sintētiski, izmantojot gan organiskas, gan neorganiskas izejvielas. Nebija vairs nekāda pamata norobežot organiskās vielas no neorganiskajām. Tomēr vēsturiskais ķīmijas iedalījums organiskajā un neorganiskajā ķīmijā vēl joprojām saglabājas.

Visas organiskās vielas ir viena elementa – oglekļa savienojumi. Tikai daži oglekļa savienojumi ir pieskaitāmi pie neorganiskajiem savienojumiem, piemēram, oglekļa oksīdi, ogļskābe, karbonāti un karbīdi.

### *Organiskā ķīmija ir oglekļa savienojumu ķīmija.*

Vienkāršākie organiskie savienojumi satur tikai oglekli un ūdeņradi, un tos sauc par *ogļūdeņražiem*. Ogļūdeņraži būtībā ir visu pārējo organisko savienojumu uzbūves pamatā, tāpēc *organisko ķīmiju sauc par ogļūdeņražu un to atvasinājumu ķīmiju*.

Oglekļa savienojumus ērti izdalīt atsevišķi arī tāpēc, ka to skaits ir aptuveni 13 miljoni, un tas daudzkārt pārsniedz visu pārējo elementu savienojumu kopskaitu (aptuveni 650 tūkstošus). Katru gadu visā pasaulē tiek sintezēti ap 250 tūkstošiem jaunu organisku vielu.

Kopš organiskās ķīmijas kā zinātnes nozares rašanās pagājuši aptuveni 200 gadu. Šajā relatīvi neilgajā laika posmā iegūti daudzi miljoni jaunu savienojumu, attīstījusies organiskās ķīmijas teorija, izstrādātas metodes vielu iegūšanai, attīrīšanai un uzbūves noteikšanai.

Latvijā organiskā ķīmija sāka attīstīties 19. gs. sākumā, kad senajās Rīgas aptiekās uz vietas izgatavoja ārstniecības vielas. Kā pirmo latviešu izcelsmes dabaszinātnieku jāmin ķīmiķi, aptiekāru un botāniķi D. Grindeli\*\*. Nozīmīgus pētījumus

\* **Fridrihs Vēlers** (1800–1882) veicis pētījumus gan neorganiskajā, gan organiskajā ķīmijā.

\*\* **Dāvids Hieronīms Grindelis** (1776–1836) 1798. gadā beidzis Jēnas universitāti, strādājis Tērbatas universitātē par ķīmijas profesoru. 1803. un 1804. gadā un 1814.–1836. gadā strādājis par farmaceitu Rīgas “Ziloņa aptiekā” un par ārstu. Veicis ķīmiskus pētījumus un sarakstījis divsējumu grāmatu par organiskajiem savienojumiem.

organisko savienojumu stereoķīmijā veicis P. Valdens\*, bet organiskajā sintēzē – G. Vanags\*\*. Tagad Latvijā darbojas vairāki organiskās un bioorganiskās ķīmijas pētniecības centri un ražošanas uzņēmumi. Tajos strādā daudz talantīgu, radošu speciālistu, kas piedalās mūsu valsts tautsaimniecības aktuālu jautājumu risināšanā.

Mūsdienu organiskajai ķīmijai ir divi pamatmērķi: 1) iegūt jaunas vielas un jaunus materiālus, 2) izpētīt dzīvos organismus veidojošās vielas un to pārvērtības.

## 1.2. ORGANISKĀS ĶĪMIJAS NOZĪME

Organiskie savienojumi ietilpst visu dzīvo organismu sastāvā. Visi dzīvības procesi ir saistīti ar organisko vielu veidošanos un pārvērtībām. Organiskā ķīmija palīdz izprast dzīvajos organismos notiekošos ķīmiskos procesus.

Dabiskās organiskās vielas izmanto pārtikā (gaļu, augļus, dārzeņus), apģērba izgatavošanai (kokvilnu, vilnu, linus, ādu), mēbeļu izgatavošanai (koksni).

Mūsdienās arvien lielāku nozīmi iegūst sintezētie organiskie produkti – dažādi polimēri (sintētiskās šķiedras, būvmateriāli, līmes), medikamenti, ķīmiskie līdzekļi lauksaimniecībai un daudz citu svarīgu produktu, ko lieto ikdienā (apavi, apģērbi, mazgāšanas līdzekļi, kosmētika).

Organiskās ķīmijas produkcijas klāsts ir tiešām milzīgs. Taču gan ražošana, gan arī produktu lietošana ir jāuztver kā komplekss process, kurā cilvēks ir ne tikai patērētājs, bet arī rūpējas par saprātīgu izejvielu krājumu izmantošanu un veselīgas vides saglabāšanu.

## 1.3. ORGANISKO VIELU IEGUVES AVOTI

Mūsdienās organiskā ķīmija aptver milzīgu skaitu gan no augu un dzīvnieku valsts izdalīto vielu, gan arī sintētiski iegūto organisko vielu. Šīm vielām ir sarežģīta uzbūve. Sintētiskās organiskās vielas iegūst daudzpakāpju sintēzēs, un to pirmavots galvenokārt ir *nafta* un *dabasgāze*, kuras ikdienā gan vispirms pazīst kā enerģijas avotus. Nafta ir ogļūdeņražu maisījums, kurā nelielos daudzumos atrodas arī organiskie savienojumi, kas satur skābekli, sēru, slāpekli un citus elementus. Dabasgāze ir gandrīz tīrs metāns.

\* **Pauls Valdens** (1863–1957) beidzis Rīgas Politehnisko institūtu (1888) un Leipcigas universitāti (1891). Strādājis par profesoru Rīgas Politehniskajā institūtā, Rostokas universitātē un Frankfurtes pie Mainas universitātē. Veicis pētījumus fizikālajā ķīmijā un stereoķīmijā. Atklājis stereoizomēru pārvērtību ciklu, ko arī tagad sauc par Valdena apgriezenību.

\*\* **Gustavs Vanags** (1891–1965) 1921. gadā beidzis LU Ķīmijas fakultāti. Būdams profesors un vēlāk akadēmiķis, izveidojis Rīgā organiskās ķīmijas virzienu – indandiona-1,3 ķīmiju, veicinājis organiskās ķīmijas attīstību Latvijā. Sintezējis vairākas ārstniecības vielas, publicējis vairāk nekā 500 darbu, sarakstījis 5 mācību grāmatas. Talantīgs zinātnieks un pedagogs.

*Akmeņogļu* nozīme organisko vielu iegūšanā, attīstoties naftas ķīmiskajai rūpniecībai, ir samazinājusies. Taču akmeņogles, kuru galvenā sastāvdaļa ir ogleklis, satur arī daudzus sarežģītus organiskos savienojumus, kuru sastāvā ietilpst ogleklis, skābeklis, slāpeklis un sērs. Tā kā visā pasaulē akmeņogļu krājumi ir ievērojami lielāki par naftas krājumiem, nākotnē paredzama plašāka akmeņogļu ķīmijas attīstība.

Vērtīgus organiskos materiālus iegūst no *koksnes*. Dažus no tiem (avīžu papīru, filtrpapīru, kartonu) iegūst, mehāniski apstrādājot celulozi, citus (mākslīgās šķiedras, spirtu, plastmasas) – izmantojot ķīmiskās pārstrādes procesus. Samērā daudz organisko vielu atrodas arī *kūdrā* un *degakmenī*.

Daudzās valstīs kultivē *augus*, no kuriem var iegūt cieti, augu eļļas un dažas citas vielas un kurus var izmantot ķīmiskās rūpniecības izejvielu ieguvei. Šo izejvielu apjomi nav lieli, toties tie katru gadu ir atjaunojami.

Organisko vielu ieguves avots ir arī *dzīvnieku valsts produkti*. Tos izmanto, piemēram, aminoskābju un glicerīna iegūšanai.

## 1.4. ORGANISKO SAVIENOJUMU REAKCIJU NORISES ĪPATNĪBAS

Neorganisko savienojumu reakcijas parasti ir jonu reakcijas un noris ātri. Organisko savienojumu reakcijās parasti reaģē molekulas, pārtrūkstot vienām kovalentajām saitēm un veidojoties citām. Organisko savienojumu reakcijas tādēļ notiek lēnāk, bieži vien ilgst daudzas stundas un to norisei nepieciešama paaugstināta temperatūra, spiediens vai katalizators.

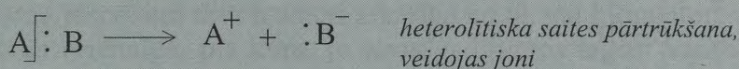
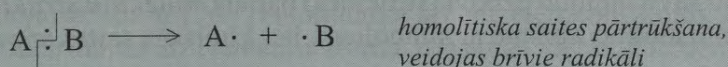
Organisko savienojumu reakcijās reti var sasniegt augstu galaprodukta iznākumu. Parasti vairākas reakcijas noris vienlaikus. Viena no reakcijām ir pārsvarā, un to sauc par *galveno reakciju*, bet pārējās reakcijas – par *blakusreakcijām*. Organiskajās sintēzēs par labu rezultātu uzskata arī 70–80% vēlamā produkta iznākumu, taču bieži tas ir pat mazāks par 50%. Organiskajā ķīmijā bieži vien izmanto nevis reakciju vienādojumus, bet gan *reakciju shēmas*, kurās neparāda vielu stehiometriskās attiecības, toties norāda reakcijas norises apstākļus.

**Reakcijas mehānisms.** Reakcijas mehānisms apraksta izmaiņas, kas notiek ar daļiņām, kuras piedalās reakcijā. Reakcijas mehānisms būtībā ir reakcijas modelis. Tas palīdz izprast, kāpēc un kā notiek reakcija. Zinot reakcijas mehānismu, var radīt hipotēzi par līdzīgas reakcijas norisi, paredzēt reakcijas apstākļu ietekmi.

Tā kā pilnīgi aprakstīt reakcijas gaitā notiekošās izmaiņas nav iespējams, reakcijas mehānismā parāda būtiskās reakcijas norises stadijas. Bez izejvielām un galaproduktiem tiek raksturoti *pārejas stāvokļi* un attiecīgie *starpsavienojumi*.

Ar *starpsavienojumu* saprot daļiņu, kas pastāv īsu brīdi, tomēr ir pierādāma. Turpretī *pārejas stāvokli* var formulēt kā iespējamu hipotētisku stāvokli, kurā notikusi tikai daļēja saišu pārkārtošanās.

Katrā ķīmiskā reakcijā pārtrūkst vienas saites un veidojas citas. Organisko savienojumu reakcijās saišu pārtrūkšana var notikt divējādi – *simetriski* jeb *homolītiski* un *nesimetriski* jeb *heterolītiski*:



Homolītiskās reakcijas parasti norisinās ar grūtībām, tāpēc tās notiek retāk. Biežāk organisko savienojumu reakcijas notiek pēc jonu mehānisma. Tad rodas jonu tipa pārejas stāvokļi un starpsavienojumi. Tomēr pirms un pēc reakcijas saites ir kovalentas, neraugoties uz to, ka saišu pārtrūkšana notikusi heterolītiski. Heterolītisku saites šķelšanos visbiežāk izraisa jonu tipa neorganiskais reaģents vai katalizators.

Reakcijas mehānisma pētījumi vienmēr balstās uz novērojumiem eksperimentā. Organiskajā ķīmijā sevišķi svarīgi ir reakcijas apstākļi un radušies blakusprodukti.

Lai noskaidrotu procesa mehānismu, veic īpašus eksperimentus: pēta reakcijas kinētiku, spektroskopiski pierāda starpsavienojumu struktūru, izmanto ar izotopiem iezīmētas izejvielas, izdara stereokīmiskus pētījumus.

## 1.5. ORGANISKO SAVIENOJUMU UZBŪVE

1835. gadā jau bija uzkrājies ievērojams skaits sintezēto organisko savienojumu, kad vācu ķīmiķis F. Vēlers rakstīja: “Organiskā ķīmija tagad jebkuru var padarīt vai traku. Tā ir kā mūžamežs, pilns brīnumainām lietām un bezgalīgiem biezokņiem, no kuriem nevar izkļūt un kuros nav drosmes ieiet.”

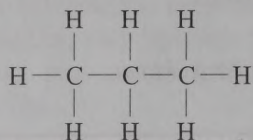
Pirmie priekšstati par organisko savienojumu uzbūvi radās tikai 19. gadsimta 50. gados. Vācu ķīmiķis A. Kekulē\* (1857) un skotu ķīmiķis A. Kupers\*\* (1858) noskaidroja, ka *ogleklis organiskajos savienojumos ir četrvērtīgs* un ka *oglekļa atomi var savienoties cits ar citu*. Attīstot tālāk A. Kekulē un A. Kupera teoriju, krievu ķīmiķis A. Butļerovs\*\*\* (1861) izvirzīja tēzi, ka *atomi molekulā ir saistīti noteiktā kārtībā*. A. Butļerovs secināja, ka vielas īpašības ir atkarīgas ne tikai no vielas kvalitatīvā un kvantitatīvā sastāva, bet arī no tā, kā atomi ir saistīti molekulā. Tas ļāva izskaidrot, kāpēc vairākiem savienojumiem ar vienādu molekulformulu var būt atšķirīgas īpašības. Šie 19. gadsimtā veiktie atklājumi atbilst mūsdienu priekšstatiem par organisko savienojumu uzbūvi.

\* **Fridrihs Augusts Kekulē** (1829–1896), vērtības teorijas pamatlicējs, ieteica ciklisku benzola struktūrformulu, veicis daudzas nozīmīgas sintēzes.

\*\* **Arčibalds Kupers** (1831–1892) nodarbojies ar ķīmijas teorijas problēmām – atomu teoriju, ķīmisko savienojumu uzbūvi, izvirzījis uzskatu par oglekļa atomu spēju veidot saites savā starpā.

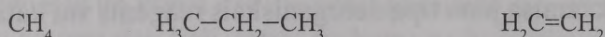
\*\*\* **Aleksandrs Butļerovs** (1828–1886), viens no organisko savienojumu uzbūves teorijas pamatlicējiem, izvirzījis tēzes par ķīmisko saišu dabu, par izomērijas parādību.

Organisko savienojumu uzbūvi (struktūru) parāda **molekulu struktūrformulas**, kurās elementu atomus apzīmē ar simboliem, bet ķīmiskās saites ar svītriņām:

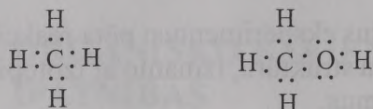


Taču jāņem vērā, ka struktūrformulas nav precīzs reālās molekulas attēlojums. Molekulai ir noteikta forma un orientācija telpā, kuru nevar attēlot ar struktūrformulu vienā plaknē.

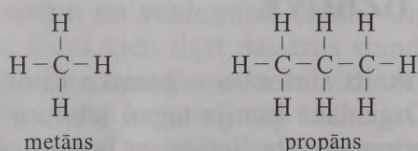
Bieži vien struktūrformulas raksta nedaudz saīsināti:



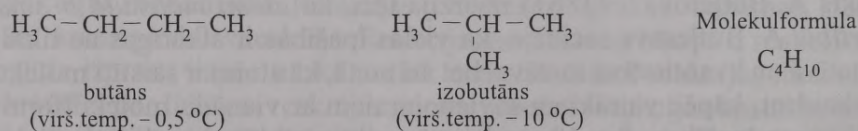
Organiskajā ķīmijā izmanto arī **elektronformulas**. Tās ir struktūrformulas, kurās parāda visus atoma ārējās čaulas elektronus:



Visvienkāršākie organiskie savienojumi ir **ogļūdeņraži**. Tie sastāv tikai no divu elementu – oglekļa un ūdeņraža atomiem:



Ja ogļūdeņraža molekulā ir četri vai vairāki oglekļa atomi, tad vienai molekulformulai atbilst divi vai vairāki savienojumi ar atšķirīgu oglekļa atomu izkārtojumu molekulā. Šādas vielas atšķiras savā starpā arī īpašību ziņā. Izmaiņas atomu kārtībā izraisa atšķirības ogļūdeņražu fizikālajās īpašībās, piemēram, šīm vielām ir atšķirīgas viršanas temperatūras:

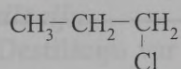


**Savienojumus ar vienādu molekulformulu, bet atšķirīgu uzbūvi, sauc par izomēriem, bet pašu parādību – par izomēriju.**

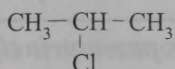
Butāns un izobutāns savā starpā ir izomēri. To molekulas atšķiras ar oglekļa atomu virknes struktūru. Šādu izomērijas veidu sauc par **oglekļa atomu virknes izomēriju**.

Organiskajos savienojumos parasti ietilpst nedaudzi elementi – līdz ar oglekli un ūdeņradi to sastāvā var būt arī skābeklis, slāpeklis, sērs, halogēni, fosfors un atsevišķos gadījumos arī metāli, piemēram, dzelzs, magnijs, kobalts.

Ja savienojumā līdz ar C un H atomiem ir arī citu elementu atomi, tad iespējami izomēri arī atkarībā no šo elementu atomu atrašanās vietas. Piemēram, ja savienojumā ar trim oglekļa atomiem molekulā līdz ar ūdeņraža atomiem ir arī viens hlora atoms, tad iespējami divi izomēri atkarībā no tā, vai hlora atoms atrodas pie galējā C atoma (vienalga, pie kura, jo abos gadījumos iegūst vienu un to pašu molekulu) vai pie vidējā C atoma:



1-hlorpropāns  
(virš.temp. 46 °C)

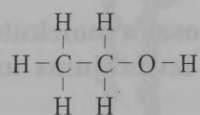


2-hlorpropāns  
(virš.temp. 35 °C)

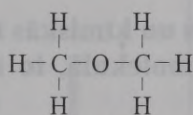
Molekulformula  
 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$

Šo izomērijas veidu sauc par *vietas izomēriju (stāvokļizomēriju)*, jo abi izomēri atšķiras ar Cl atoma vietu molekulā.

Apskatīsim vēl vienu piemēru, kur divām vielām ar vienādu molekulformulu ir atšķirīga atomu kārtība molekulā:



etilspirts  
(virš.temp. 78 °C)



dimetilēteris  
(virš.temp. -24 °C)

Molekulformula  
 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

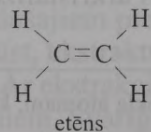
Etilspirtam un dimetilēterim ir atšķirīgas ne tikai fizikālās īpašības. Šīm vielām ir būtiski atšķirīgas ķīmiskās īpašības, jo tikai etilspirtam ir spirtiem raksturīgā *funkcionālā grupa* -OH. Šo izomērijas veidu sauc par *funkcionālo grupu izomēriju*.

**Par funkcionālo grupu sauc to molekulas daļu, kas attiecīgajai savienojumu klasei ir kopīga un kas nosaka šīs klases savienojumu raksturīgās īpašības.**

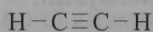
Pastāv arī vēl citi izomērijas veidi, par kuriem būs rakstīts turpmākajās nodaļās.

Organisko savienojumu skaitam ir tendence nemitīgi pieaugt, jo oglekļa atomu virkņu garuma un to telpiskā izkārtojuma variāciju ir ļoti daudz. Pieaugot atomu skaitam molekulā, iespējamo izomēru skaits strauji palielinās.

Oglekļa atomi var saistīties savā starpā arī ar *divkāršo saitī* un *trīskāršo saitī*:



etēns



etīns

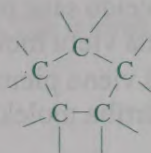
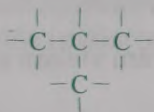
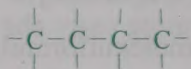
Organisko savienojumu molekulās atomi savā starpā parasti ir saistīti ar *kovalentām saitēm*. Tas galvenokārt izriet no šo atomu elektronegativitātes (H

atomiem – 2,1, C atomiem – 2,5\*, N atomiem – 3,0, Cl atomiem – 3,0)\*\*. Starp oglekļa un ūdeņraža atomiem oglekļa-ūdeņraža molekulās ir nepolāras kovalentas saites, jo šo atomu elektronegativitātes ir ļoti tuvas.

Saiti starp atomiem, kuru elektronegativitāšu starpība ir mazāka par 1,5, sauc par *kovalento saiti*. Atomi, kuru elektronegativitāšu starpība ir lielāka par 1,7, veido *jonu saiti*. Jonu saites raksturīgas neorganiskajiem savienojumiem un organisko skābju sāļiem, piemēram, nātrija acetātam  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

### Organisko savienojumu uzbūves pamatprincipi

- Ogleklis organiskajos savienojumos vienmēr ir četrvērtīgs.
- Savienojoties savā starpā, oglekļa atomi var veidot taisnas vai sazarotas virknes un ciklus:



- Organisko savienojumu fizikālās un ķīmiskās īpašības nosaka molekulu sastāvs, kā arī atomu kārtība molekulā, to telpiskais izvietojums un elektronuzbūve.

## 1.6. ORGANISKO VIELU ATTĪRĪŠANAS METODES

Organiskās vielas var iegūt divējādi: tās izdala no dabas produktiem vai iegūst sintēzes procesos. Lai vielas iegūtu tīrā veidā, tās nepieciešams izdalīt no vielu maisījumiem. Vielu izdalīšanai no maisījumiem un attīrīšanai izmanto *ekstrakciju*, *kristalizāciju*, *destilāciju* un *sublimāciju*. Mūsdienās šim nolūkam plaši izmanto arī *hromatogrāfiju*. Bieži vien produkta attīrīšanai vajag daudz vairāk laika, prasmes un pacietības nekā tā iegūšanas procesam.

**Kristalizācija** ir vienkāršākā cietu vielu attīrīšanas metode, kas pamatojas uz vielas šķīdības palielināšanos karsējot un šķīdības samazināšanos, šķīdumu atdzesējot. Attīrāmo vielu izšķīdina piemērotā šķīdinātājā paaugstinātā temperatūrā (parasti šķīdinātāja viršanas temperatūrā) tā, lai veidotos piesātināts šķīdums (1.1. att.). Karsto šķīdumu filtrējot atdala no neizšķīdušajiem piemaisījumiem. Iegūst filtrātu, kas ir attīrāmās vielas piesātināts šķīdums. Filtrātu dzesējot, rodas pārsātināts šķīdums, kurā pamazām veidojas tīras vielas kristāli. Pārkristalizēto vielu filtrē un žāvē. Filtrātā paliek piemaisījumi.

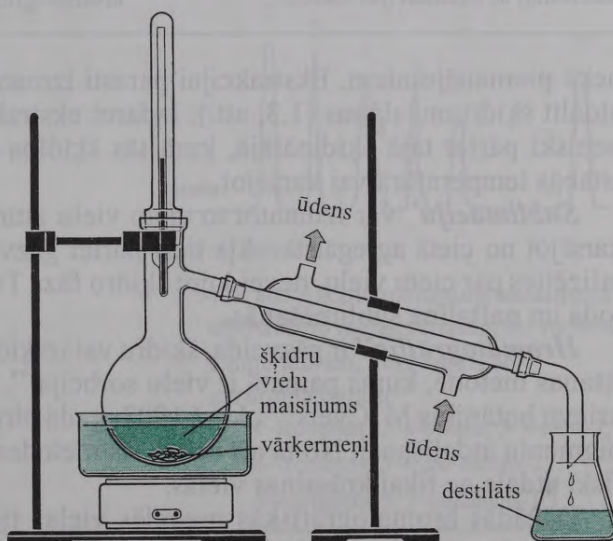
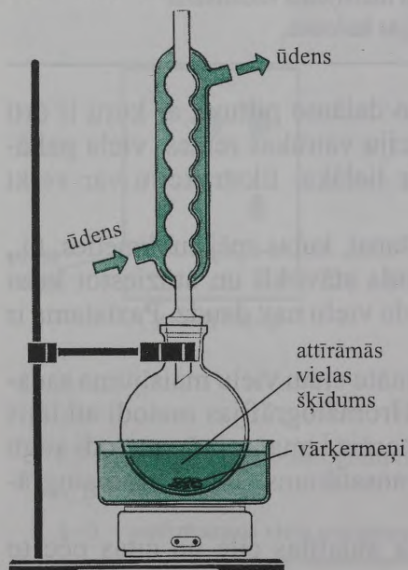
\* Oglekļa atomam, kurš veido divkārtšo saiti, elektronegativitāte ir 2,8, bet oglekļa atomam, kurš veido trīskārtšo saiti, elektronegativitāte ir 3,1.

\*\* Elektronegativitāšu vērtības pēc L. Polinga. **Lainuss Karls Polings** (1901–1995), amerikāņu fiziķis un ķīmiķis. Pētījis molekulu uzbūvi un ķīmisko saišu dabu. Atklājis asinsslimību molekulārās anomālijas.

**Destilācija** ir vienkāršākā šķidru vielu attīrīšanas metode, kuras būtība ir šķidru vielu maisījuma sadalīšana pēc to viršanas temperatūrām. Maisījumu karsē apaļkolbā (1.2. att.). Kad sasniegta vielas viršanas temperatūra, viela pāriet gāzveida stāvoklī un, nokļūstot dzesinātājā, atdziest un kondensējas. Tīrā viela satek uztvērējkolbā. Destilējot vielu maisījumu, tas tiek sadalīts frakcijās atbilstoši vielu viršanas temperatūrām, kas katrai vielai ir konstants lielums. Katru frakciju uztver atsevišķā uztvērējtraukā. Šādu maisījuma sadalīšanu frakcijās sauc par **fracionēto destilāciju**.

Destilāciju var veikt atmosfēras spiedienā vai arī pazeminātā spiedienā. Destilāciju pazeminātā spiedienā sauc par vakuumdestilāciju. To izmanto, ja vielas viršanas temperatūra atmosfēras spiedienā ir augsta un viela var sadalīties. Pazeminot spiedienu, pazeminās arī vielas viršanas temperatūra.

1.1. att. Apaļkolba ar attēces dzesinātāju cietas vielas attīrīšanai ar kristalizācijas metodi.

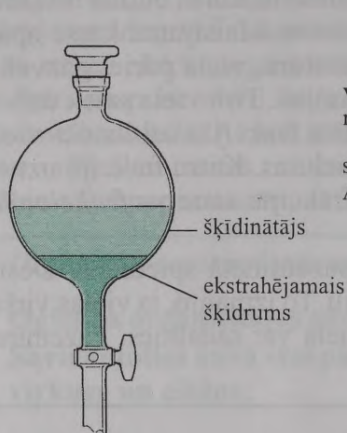


1.2. att. Destilācijas iekārtas shēma.

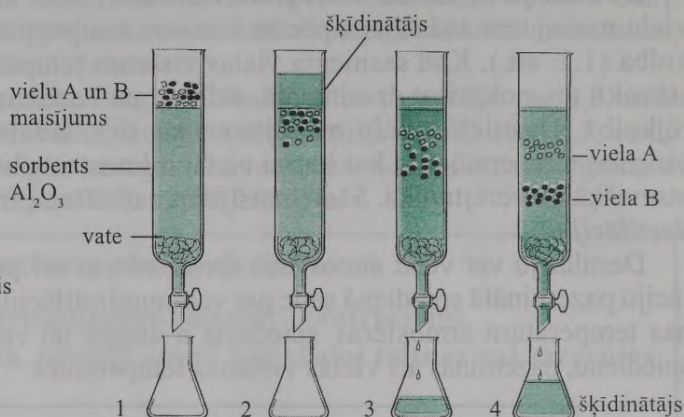
**Ekstrakcija\*** ir vielas "izvilšana" no vielu maisījuma. Šī metode pamatojas uz attīrāmās vielas un piemaisījumu dažādu šķīdību piemērotā šķīdinātājā. Attīrot cietu vielu, to sasmalcina, pakāpeniski izšķīdina šķīdinātājā un filtrējot atdala no neizšķīdušajiem piemaisījumiem. Iegūto šķīdumu sauc par ekstraktu. Vielu tīrā veidā iegūst, ekstraktu ietvaicējot vai no tā atdestilējot šķīdinātāju.

Ar ekstrakcijas metodi var izdalīt cietu vai šķidru vielu no šķīdriem vielu maisījumiem. Svarīgi ir divi nosacījumi: 1) ekstrahējamais šķīdums nedrīkst sajaukties ar šķīdinātāju, ar kuru ekstrahē, 2) attīrāmajai vielai šajā šķīdinātājā jāšķīst labāk

\* No latīņu valodas vārda *extrahere* – izvilkt.



1.3. att. Dalāmā piltuve šķidrās vielas attīrīšanai ar ekstrakcijas metodi.



1.4. att. Vielu maisījuma sadalīšana hromatogrāfijas kolonnā.

nekā piemaisījumiem. Ekstrakcijai parasti izmanto dalāmo piltuvi, ar kuru ir ērti atdalīt šķidrumu slāņus (1.3. att.). Izdarot ekstrakciju vairākas reizes, viela pakāpeniski pāriet tajā šķīdinātājā, kurā tās šķīdība ir lielāka. Ekstrakciju var veikt istabas temperatūrā vai karsējot.

**Sublimāciju\*** var izmantot to cieto vielu attīrīšanai, kuras spēj sublimēties, t.i., karsējot no cietā agregātstāvokļa tieši pāriet gāzveida stāvoklī un atdziestot kristalizēties par cietu vielu, neveidojot šķidro fāzi. Tādu vielu nav daudz. Pazīstama ir joda un naftalīna sublimēšanās.

**Hromatogrāfija\*\*** ir gāzveida, šķidru vai izšķīdinātu cietu vielu maisījuma sadalīšanas metode, kuras pamatā ir vielu sorbcija\*\*\*. Hromatogrāfijas metodi atklājis krievu botāniķis M. Cvets\*\*\*, kurš 1903. gadā pirmoreiz izmantoja šo metodi augu pigmentu atdalīšanai. No tā arī cēlies šīs metodes nosaukums. Tagad hromatogrāfiski atdala ne tikai krāsainas vielas.

Dažādās hromatogrāfiskās metodēs vielas tiek atdalītas cita no citas pēc to atšķirīgajām īpašībām (šķīdības, adsorbcijas spējas).

Vienkāršākajās metodēs ir divas fāzes: *kustīgā fāze* un *nekustīgā fāze*. Kustīgā fāze ir šķīdinātājs vai gāzveida viela, kas nes vielu maisījumu cauri (vai pa virsmu) nekustīgajai fāzei – cietam adsorbentam vai citam šķīdinātājam. Hromatogrāfiju var veikt *kolonnā*, kas pildīta ar alumīnija oksīdu, silikagelu vai citu adsorbentu (nekustīgā fāze). Ar piemērotu šķīdinātāju panāk maisījuma sadalīšanos atsevišķās zonās (1.4. att.). Divu vielu A un B maisījumu ievieto kolonnā, kurā atrodas sorbents

\* No latīņu valodas vārda *sublimare* – pacelt uz augšu.

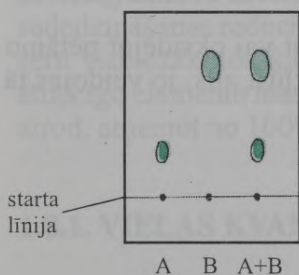
\*\* No grieķu valodas vārdiem *chroma* – krāsa; *grapho* – rakstu.

\*\*\* No latīņu valodas vārda *sorbere* – uzsūkt.

\*\*\*\* **Mihails Cvets** (1872–1919), krievu botāniķis, fiziologs un bioķīmiķis, hromatogrāfiskās analīzes metodes pamatlicējs.

(1). Cauri kolonnai plūstot piemērotam šķīdinātājam, vielu maisījums pakāpeniski sadalās atbilstoši katras vielas sorbcijas spējai un tieksmei pēc šķīdinātāja (2-4). Izveidojas divas joslas. Šķīdinātājam turpinot plūst cauri kolonnai, no tās ārā iztek vispirms vielas B šķīdums un pēc tam vielas A šķīdums. Katras vielas šķīdumu savāc atsevišķā traukā. Vielas tīrā veidā iegūst, šķīdinātāju ietvaicējot vai atdes-tilējot.

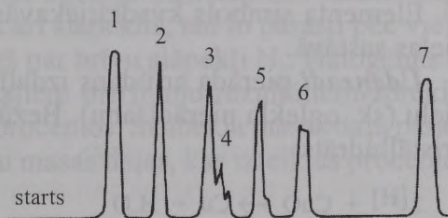
Hromatogrāfiju var veikt arī uz speciāla hromatogrāfijas papīra vai vienkārši uz filtrpapīra. Laboratorijās bieži izmanto t.s. *plānslāņa hromatogrāfiju*. Tad šķīdi-nātājs lēnām virzās pa 0,25 mm biezu adsorbenta slāni, uz kura atrodas vielu maisījums, nesdams tās sev līdzi. Ar plānslāņa hromatogrāfijas metodi var viegli un ātri pārlicināties, vai viela nesatur piemaisījumus. Tīras vielas hromatogram-mā parādās viens plankums, bet netīras vielas hromatogrammā ir vairāki plankumi. Plankuma atrašanās augstums konkrētos apstākļos katrai vielai ir konstants lielums, ko izmanto vielu identificēšanai (1.5. att.).



1.5. att. Plānslāņa hromatogramma:

A, B — standartvielas,

A+B — analizējamais vielu maisījums.



1.6. att. Alkānu maisījuma sadalījums atbilstoši to molekulmasām un viršanas temperatūrām, kurš iegūts ar gāzhromatogrāfu:

1—izobutāns, 2—*n*-butāns, 3—butēns-1,

4—izobutēns, 5—*trans*-butēns-2,

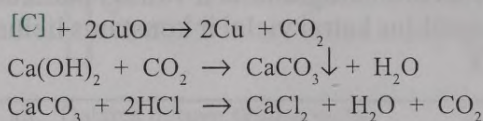
6—*cis*-butēns-2, 7—butadiēns-1,3.

**Gāzhromatogrāfijā** par kustīgo fāzi izmanto inertu gāzi. Ar šo metodi var ne tikai sadalīt sarežģītus vielu maisījumus, bet arī noteikt maisījuma sastāvu gan kvalitatīvi, gan kvantitatīvi. Hromatogrammā redzami “pīķi” (1.6. att.). Pēc pīķa atrašanās vietas var noteikt, kas tā par vielu, bet pīķa laukums ir proporcionāls vielas masai. Maisījuma analīze ilgst tikai dažas minūtes, un tās veikšanai ir nepieciešami tikai 0,1–0,5 mg vielas.

## 1.7. KVALITATĪVĀ ELEMENTANALĪZE

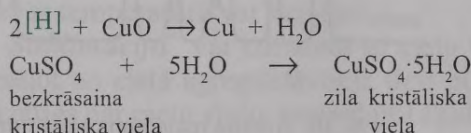
Organisko savienojumu uzbūves noskaidrošana ietver daudzpusīgus pētījumus. Vispirms ir jānoskaidro, no kādiem elementiem sastāv savienojums. *Oglekļa, ūdeņraža, slāpekļa, sēra un halogēnu* noteikšanas metodes ir samērā vienkāršas.

**Oglekli** iespējams konstatēt vizuāli. Vairums organisko vielu karsējot pāroļojas vai sadeg ar kvēpošu liesmu, kas pierāda elementu oglekli. Gaistošās vielās un vielās ar relatīvi mazu oglekļa saturu oglekli pierāda, to pārvēršot par oglekļa dioksīdu, kuru laiž cauri kaļķūdenim. Rodas baltas kalcija karbonāta nogulsnes. Duļķainajam šķīdumam pievienojot sālsskābi, atkal veidojas dzidrs šķīdums. Par oksidētāju var izmantot izkarsētu vara(II) oksīda pulveri. Norisinās šādas reakcijas:

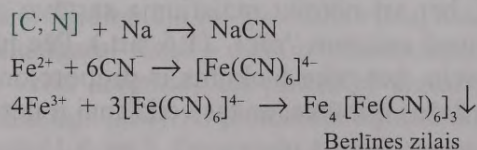


Elementa simbols kvadrātiekvās apzīmē elementu, kas ietilpst analizējamās vielas sastāvā.

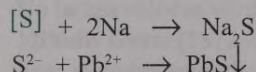
**Ūdeņradi** pierāda ar ūdens izdalīšanos, termiski sadalot vai oksidējot pētāmo vielu (sk. oglekļa pierādīšanu). Bezūdens vara(II) sulfāts kļūst zils, jo veidojas tā kristālhidrāts:



**Slāpekli** pierāda, karsējot organisko vielu kopā ar natronkaļķiem (NaOH un CaO maisījumu). Rodas amonjaks, kuru var pazīt pēc raksturīgās smakas un pierādīt ar samitrinātu indikatorpapīriņu vai ar kūpošu sālsskābi, kuras iedarbībā veidojas balta migla – amonija hlorīds. Tomēr šī vienkāršā metode nav izmantojama vienmēr, piemēram, ja savienojumā slāpekļa atoms ir saistīts ar skābekļa atomu. Drošāka slāpekļa pierādīšanas metode ir pētāmā parauga sakausēšana ar nātriju. Šajā procesā no vielā esošā oglekļa un slāpekļa veidojas nātrija cianīds, kurš ar  $Fe^{2+}$  joniem un  $Fe^{3+}$  joniem skābā vidē veido grūti šķīstošas zilās nogulsnes (Berlīnes zilo):



**Sēru** var konstatēt vienlaikus ar slāpekli, ja izmanto sakausēšanu ar nātriju. Sēram reaģējot ar nātriju, veidojas nātrija sulfīds. Pievienojot svina acetāta šķīdumu, sulfidjoni ar svina joniem veido grūti šķīstošu svina(II) sulfīdu:



*Halogēnu* pierādīšana ar sudraba joniem organiskajos savienojumos parasti nav iespējama, jo halogēni tajos neatrodas jonu veidā. Ja halogēnsaturošo organisko savienojumu karsē kopā ar varu – izkarsētu vara stieplīti ievieto liesmā, tad gaistošie vara halogēnīdi krāso liesmu zaļā krāsā (Beilšteina\* reakcija).

Grūtāk ir pierādīt *skābekli*. Izņēmums ir savienojumi, kuri, karsējot bez gaisa piekļūšanas, veido ūdeni.

## 1.8. KVANTITATĪVĀ ELEMENTĀNALĪZE

Ja ir zināms organiskā savienojuma kvalitatīvais sastāvs, tad var noteikt elementu saturu kvantitatīvi. Analīzes metodes pamatā ir visiem organiskajiem savienojumiem raksturīgā īpašība – spēja degt. Lai veiktu analīzi, dažus miligramus pētāmās vielas sadedzina speciālā aparātā skābekļa plūsmā. Tad izmēra izdalītā oglekļa dioksīda un ūdens masu un aprēķina oglekļa un ūdeņraža masas daļas savienojumā. Ja savienojuma sastāvā ietilpst arī slāpeklis, tad to parasti pēc vielas sadedzināšanas reducējošos apstākļos pārvērš par brīvu slāpekli  $N_2$ . Halogēnus un sēru visbiežāk nosaka jonu veidā. No iegūtajiem mērījumu rezultātiem aprēķina attiecīgo elementu masas daļas un tās izsaka procentos. Skābekļa masas daļu parasti atrod, atņēmot no 100% visu pārējo elementu masas daļas, kas izteiktas procentos.

### 1.8.1. VIELAS KVANTITATĪVĀ SASTĀVA NOTEIKŠANA

*Piemērs.* Sadedzinot 0,0124 g organiskas vielas, kuras sastāvā atrasti elementi C un H, izdalījās 0,0235 g oglekļa dioksīda un 0,0145 g ūdens. Aprēķināt vielas kvantitatīvo sastāvu.

*Risinājums*

1. Aprēķina oglekļa masas daļu savienojumā:

$$w_C = \frac{m_C}{m_{\text{kop}}} \quad n_C = \frac{m_C}{M_C} \quad n_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \quad n_C = n_{\text{CO}_2}$$

$$\frac{m_C}{M_C} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \quad m_C = \frac{M_C m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}}$$

$$w_C = \frac{M_C m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2} m_{\text{kop}}} = \frac{12 \text{ g/mol} \cdot 0,0235 \text{ g}}{44 \text{ g/mol} \cdot 0,0124 \text{ g}} = 0,517 = 51,7\%$$

\* **Fridrihs Beilšteins** (1838–1906), vācu izcelsmes ķīmiķis organiķis. Viņš pierādījis, ka benzolā gredzenā visi oglekļa atomi īpašību ziņā ir vienādi. Viņa mūža darbs – daudzsējumu rokasgrāmata par organiskajiem savienojumiem.

2. Aprēķina ūdeņraža masas daļu savienojumā:

$$w_H = \frac{m_H}{m_{\text{kop}}} \quad n_H = \frac{m_H}{M_H} \quad n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}$$

Ūdens molekulā ir divi H atomi, tāpēc H atomu daudzums (molu skaits) ir divreiz lielāks nekā  $H_2O$  molekulu daudzums (molu skaits):

$$n_H = 2n_{H_2O} \quad \frac{m_H}{M_H} = \frac{2m_{H_2O}}{M_{H_2O}} \quad m_H = \frac{2m_{H_2O}M_H}{M_{H_2O}}$$

$$w_H = \frac{2m_{H_2O}M_H}{M_{H_2O}m_{\text{kop}}} = \frac{2 \cdot 0,0145 \text{ g} \cdot 1 \text{ g/mol}}{18 \text{ g/mol} \cdot 0,0124 \text{ g}} = 0,130 = 13,0\%$$

3. Tā kā analizē nav atrasti citi elementi, tad vielas sastāvā jāietilpst arī skābeklim, jo visu savienojumā ietilpstošo elementu masas daļu summai jābūt vienādei ar 1. Ja masas daļas izteiktas procentos, tad to summai jābūt vienādei ar 100%. Aprēķina skābekļa masas daļu procentos:

$$w_O = 100 - (51,7 + 13,0) = 35,3\%$$

Tātad organiskās vielas sastāvā 51,7% C, 13,0% H un 35,3% O.

Kvantitatīvo elementanalīzi parasti izmanto, lai pārbaudītu savienojuma tīrības pakāpi.

## 1.9. ĶĪMISKĀS FORMULAS APRĒĶINĀŠANA

Zinot savienojuma kvantitatīvo sastāvu, var aprēķināt tā vienkāršāko formulu, t.i., elementu daudzumu attiecību šī savienojuma molekulā. Elementu daudzumus var aprēķināt arī tieši no elementanalīzes rezultātiem.

Savienojuma molekulformulu var atrast tikai tad, ja iepriekš nosaka tā molmasu, jo vairākiem oglekļa savienojumiem ar dažādu molmasu var būt viena un tā pati elementu daudzumu attiecība molekulā.

### 1.9.1. VIENKĀRŠĀKĀS FORMULAS APRĒĶINĀŠANA, JA ZINĀMS VIELAS KVANTITATĪVAIS SASTĀVS

*Piemērs.* Nezināmas organiskās vielas kvantitatīvais sastāvs ir šāds: 51,7% oglekļa, 13,0% ūdeņraža un 35,3% skābekļa. Aprēķināt vielas vienkāršāko formulu.

*Risinājums*

1. Aprēķina oglekļa daudzumu 100 gramos vielas:

$$n_C = \frac{m_C}{M_C} = \frac{51,7 \text{ g}}{12 \text{ g/mol}} = 4,3 \text{ mol}$$

2. Aprēķina ūdeņraža daudzumu 100 gramos vielas:

$$n_{\text{H}} = \frac{m_{\text{H}}}{M_{\text{H}}} = \frac{13,0 \text{ g}}{1 \text{ g/mol}} = 13,0 \text{ mol}$$

3. Aprēķina skābekļa daudzumu 100 gramos vielas:

$$n_{\text{O}} = \frac{m_{\text{O}}}{M_{\text{O}}} = \frac{35,3 \text{ g}}{16 \text{ g/mol}} = 2,2 \text{ mol}$$

4. Aprēķina elementu daudzumu attiecību:

$$n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{O}} = 4,3 : 13,0 : 2,2 = \frac{4,3}{2,2} : \frac{13,0}{2,2} : \frac{2,2}{2,2} \approx 2 : 6 : 1$$

Tātad organiskās vielas vienkāršākā formula ir  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .

### 1.9.2. VIENKĀRŠĀKĀS FORMULAS APRĒĶINĀŠANA, JA ZINĀMI ELEMENTANALĪZES REZULTĀTI

*Piemērs.* Sadedzinot 0,0103 g vielas, izdalījās 0,0792 g oglekļa dioksīda un 0,0387 g ūdens. Aprēķināt vielas vienkāršāko formulu.

*Risinājums*

1. Aprēķina oglekļa daudzumu:

$$n_{\text{C}} = \frac{m_{\text{C}}}{M_{\text{C}}} \quad n_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \quad n_{\text{C}} = n_{\text{CO}_2}$$

$$n_{\text{C}} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{0,0792 \text{ g}}{44 \text{ g/mol}} = 0,0018 \text{ mol}$$

2. Aprēķina ūdeņraža daudzumu:

$$n_{\text{H}} = \frac{m_{\text{H}}}{M_{\text{H}}} \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Ūdens molekulā ir divi H atomi, tāpēc H atomu daudzums ir divreiz lielāks nekā  $\text{H}_2\text{O}$  molekulu daudzums:

$$n_{\text{H}} = 2n_{\text{H}_2\text{O}} \quad n_{\text{H}} = \frac{2m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2 \cdot 0,0387 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 0,0043 \text{ mol}$$

3. Aprēķina elementu daudzumu attiecību molekulā  $\text{C}_x\text{H}_y$ :

$$n_{\text{C}} : n_{\text{H}} = 0,0018 : 0,0043 = \frac{0,0018}{0,0018} : \frac{0,0043}{0,0018} = 1 : 2,4$$

Tā kā atomu skaits molekulā nevar būt daļskaitlis, tad vielas vienkāršākā formula, kas atbilst šādai elementu daudzumu attiecībai, ir  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ .

### 1.9.3. MOLEKULFORMULAS APRĒĶINĀŠANA, JA ZINĀMA SAVIENOJUMA MOLMASA

*Piemērs.* Elementu daudzumu attiecība savienojumā ir C:H = 1:2,4. Eksperimentāli noteiktā molmasa ir 72 g/mol. Aprēķināt vielas molekulformulu.

*Risinājums*

1. Aprēķina molmasu pēc elementu daudzumu attiecības:

$$M_{C_1H_{2,4}} = 12 + 2,4 = 14,4 \text{ g/mol}$$

2. Aprēķina, cik reižu eksperimentāli noteiktā molmasa ir lielāka par molmasu, kas aprēķināta pēc elementu daudzumu attiecības. Tā vienlaikus nosaka, cik reižu lielāks ir patiesais atomu skaits molekulā:

$$M_{C_xH_y} = aM_{C_1H_{2,4}}$$

$$a = \frac{M_{C_xH_y}}{M_{C_1H_{2,4}}}$$

$$a = \frac{72 \text{ g/mol}}{14,4 \text{ g/mol}} = 5$$

Nezināmās vielas molekulformula ir  $(C_1H_{2,4})_5$  jeb  $C_5H_{12}$ .

### 1.10. ORGANISKO SAVIENOJUMU STRUKTŪRAS NOTEIKŠANA

Vielas kvalitatīvā un kvantitatīvā sastāva noteikšana vēl nedod iespēju pateikt, kas konkrēti ir pētāmais savienojums. Ir jāatšifrē šī savienojuma molekulas struktūra, resp., jānoskaidro molekulas struktūrformula: kādas funkcionālās grupas ir šajā savienojumā, kāda ir šo grupu atrašanās vieta molekulā un orientācija telpā, kāda ir atomu kārtība molekulā. Agrāk šim nolūkam izmantoja tikai ķīmiskās metodes, t.i., ar ķīmiskām reakcijām noskaidroja, kādas funkcionālās grupas ir savienojumā, dažādu reakciju galaproduktus salīdzināja ar zināmas struktūras savienojumiem. Lai šādi noskaidrotu savienojuma struktūru, bija vajadzīgs ilgs laiks un daudz reaģentu. Bez tam izlietoja relatīvi daudz pētāmās vielas (10–100 g vai pat vairāk). Šādā veidā bieži vien neizdevās pilnībā noteikt sarežģītāku savienojumu struktūru.

Tagad savienojumu struktūru noskaidro galvenokārt ar fizikālķīmiskām pētīšanas metodēm. Šo metožu straujā attīstība ir radījusi iespēju noteikt jebkura organiska savienojuma struktūru relatīvi īsā laikā, kā arī izlietojot ļoti maz vielas. Svarīgākās ir *spektroskopiskās metodes* un *rentgenstruktūranalīze*.

*Spektroskopiskās metodes* pamatojas uz elektromagnētiskā starojuma iedarbību uz pētāmo vielu (1.1. tab.). Atkarībā no vielas uzbūves notiek noteikta viļņa garuma starojuma absorbcija. Spektrometrs uz papīra vai datora ekrāna pieraksta absorbcijas spektra līkni.

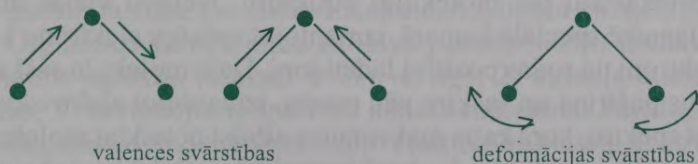
## Elektromagnētiskā starojuma spektrs

1.1. tabula

Starojums	Viļņu garums, m	Enerģija, eV	Izmaiņas molekulā
γ-stari	$10^{-13}$ – $10^{-10}$	$10^7$ – $10^4$	Izmaiņas atomu kodolos
Rentgenstari	$10^{-10}$ – $10^{-8}$	$10^4$ – $10^2$	Iekšējo čaulu elektronu pārbīdes
Ultravioletais un redzamais starojums	$10^{-8}$ – $10^{-6}$	100–1	Ārējās čaulas elektronu pārbīdes
Infrasarkanais starojums	$10^{-6}$ – $10^{-4}$	1–0,01	Atomu svārstības
Mikroviļņi un radioviļņi	$>10^{-3}$	$\approx 10^{-6}$	Atomu un elektronu rotācija

**Ultravioletās (UV) un redzamās gaismas spektroskopija (elektronu absorbcijas spektri).** Ultravioletās un redzamās gaismas starojumu izmanto šķidru un cietu vielu struktūras noskaidrošanai, kurām šajā diapazonā ir raksturīga absorbcija. Tās ir vielas, kuru molekulās ir vairākas divkāršās un trīskāršās saites, benzola gredzens un atomi ar nedalītiem elektronu pāriem. UV starojums un redzamās gaismas starojums ierosina atomu ārējo čaulu elektronus, un tie var pāriet no pamatlīmeņa uz līmeni ar lielāku enerģiju. Katrai vielai ir raksturīgas noteiktas elektronu pārejas, tāpēc UV gaismu tās absorbē atšķirīgi. UV spektrā parādās platas, lēzenas līknes, un katra no tām atbilst kādam noteiktam molekulas struktūrelementam.

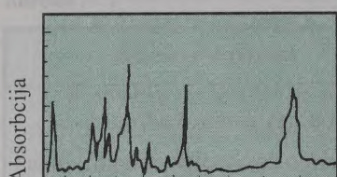
**Infrasarkanā (IS) spektroskopija (svārstību absorbcijas spektri).** Infrasarkanā starojuma diapazonā praktiski visām organiskajām vielām ir daudz absorbcijas joslu, tāpēc IS spektrā ir vairāk informācijas salīdzinājumā ar UV spektriem. Katram atomam vai atomu grupai atbilst viena vai vairākas stingri noteiktas absorbcijas joslas. Molekulā saites nav tik stingri fiksētas, lai atomu grupas nevarētu svārstīties. Svārstību rezultātā var mainīties saišu garumi starp atomiem (valences svārstības) un leņķi starp saitēm (deformācijas svārstības) (1.7. att.).



1.7. att. Svārstību veidi trīsatomu molekulā.

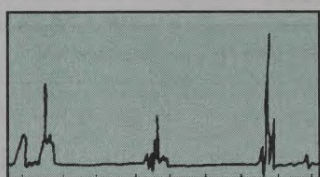
Noteiktu atomu vai atomu grupu svārstībām ir sava raksturīga frekvence. Šīs svārstības var ierosināt un pastiprināt ar tādas pašas frekvences elektromagnētiskā starojuma svārstībām. Ja apstaro molekulu ar IS stariem, tā absorbē elektromagnētisko starojumu, kura viļņu garumi atbilst molekulas svārstību frekvencei. Reģistrē starojuma absorbcijas intensitāti atbilstoši viļņu garumam (1.8. att.).

**Kodolu magnētiskās rezonanses (KMR) spektroskopiju** pēdējā laikā izmanto visvairāk. Atomu kodoliem (protoniem un neitroniem), līdzīgi kā elektroniem, ir spini. Ja protonu un neitronu skaits kodolā ir vienāds, tad kodols kopumā ir bez



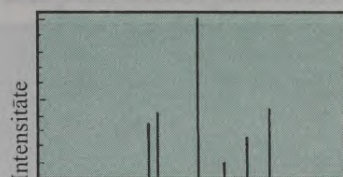
Viļņu skaitlis

1.8. att. IS spektrs.



Ķīmiskā nobīde

1.9. att. PMR spektrs.



Masa/lādiņš

1.10. att. Masspektrs.

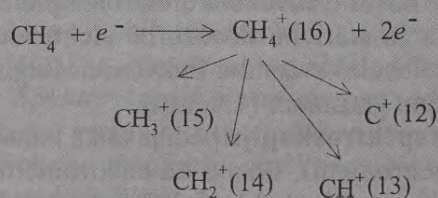
spina, jo to spini ir pretēji vērsti. Kodoliem ar dažādu protonu un neitronu skaitu ir savs *kodola spins*. No organiskajos savienojumos visbiežāk sastopamajiem atomiem ( $^{12}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{16}\text{O}$ ) tikai  $^1\text{H}$  atomam ir kodola spins. To arī izmanto KMR spektroskopijas pētījumos. Izmanto arī izotopu  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  un  $^{31}\text{P}$  kodolu magnētisko rezonansi, tāpēc  $^1\text{H}$  atomu KMR bieži sauc par *protonu magnētisko rezonansi (PMR)*.

Kodolu magnētiskās rezonances spektroskopijas teorija ir sarežģīta. Šeit sniegtais izklāsts ir stipri vienkāršots.

Spēcīgā ārējā magnētiskajā laukā ūdeņraža atomi var orientēties magnētiskā lauka virzienā vai tam pretējā virzienā. Pievadot zināmu enerģijas daudzumu elektromagnētiskā starojuma veidā, ūdeņraža atomu ir iespējams pagriezt pretēji ārējā magnētiskā lauka virzienam. Šī starojuma frekvenci sauc par *rezonances frekvenci*. Rezonances frekvences atbilst radioviļņu diapazonam un ir atkarīgas no ūdeņraža atomu novietojuma molekulā. Absorbācijas joslas sauc par *signāliem*. Ķīmiskā ziņā līdzvērtīgi ūdeņraža atomi rada signālu vienā vietā, un šāda signāla intensitāte pieaug proporcionāli ūdeņraža atomu skaitam (1.9. att).

**Masspektrometrija**, kuru parasti arī pieskaita pie spektroskopiskajām organisko vielu pētīšanas metodēm, tieši nebalstās uz elektromagnētiskā starojuma absorbāciju. Šajā metodē molekulu sašķeļ fragmentos un nosaka katra fragmenta masu, tādējādi gūstot priekšstatu par molekulas struktūru. Nelielu vielas masu (miligramu desmitdaļas) jonizē speciālā kamerā, izmantojot spēcīgu elektronu kūli. No vielas tiek atrauti elektroni un rodas pozitīvi lādēti joni. Daļa molekulu sašķeļas fragmentos. Iegūtos jonus paātrina un sašķiro pēc masas, izmantojot elektrisko un magnētisko lauku. Iegūst spektru, kurā katrs maksimums atbilst noteiktai molekulas fragmenta masai. Vissmagākā jona masa, ko uzrāda spektrs, atbilst savienojuma molekulasai (1.10. att.).

Piemēram, jonizējot metānu, rodas molekulārie joni, kas tālāk sairst četros dažādos fragmentos:



**Rentgenstruktūranalīze.** Visas iepriekš aplūkotās metodes sniedz informāciju par atsevišķiem savienojuma fragmentiem, taču nedod pilnīgu priekšstatu par molekulas uzbūvi. Ar rentgenstruktūranalīzi var noteikt saišu garumus un atomu savstarpējo izvietojumu molekulā. Tiesa, metode ir darbietilpīga un dārga. Tā izmantojama tikai ļoti tīru kristālisku vielu struktūras noteikšanai. Metode pamatojas uz rentgenstaru difrakciju, tiem ejot cauri vielai. Staru noliekšanās notiek tāpēc, ka attālumi starp atomiem kristāliskajā režģī ir salīdzināmi ar rentgenstaru viļņu garumiem. Rentgenstaru gaitu nosaka elektronu sadalījums vielas kristāliskajā režģī. Veicot sarežģītus matemātiskus aprēķinus, no rentgenstaru difrakcijas ainās var iegūt elektronu blīvuma sadalījumu, bet no tā savukārt – precīzas atomu koordinātas telpā.

## KOPSAVILKUMS

Daudzas organiskās vielas bija pazīstamas jau senatnē. 17. un 18. gadsimtā no augu un dzīvnieku valsts produktiem ieguva tīrā veidā pirmos organiskos savienojumus.

Jaunu pavērsienu organiskās ķīmijas attīstībā izraisīja vācu ķīmiķa F.Vēlera urīnvielas sintēze no neorganiskās vielas – no amonija cianāta.

Latvijā organiskā ķīmija sāka attīstīties 19. gadsimta sākumā. Tās pamatlicējs bija ķīmiķis, aptiekārs un botāniķis D.Grindelis. Ievērojami latviešu ķīmiķi bija P.Valdens un G.Vanags.

Organiskā ķīmija ir *oglekļa savienojumu ķīmija*. To var nosaukt arī par *ogļūdeņražu un to atvasinājumu ķīmiju*.

Galvenie organisko vielu ieguves avoti ir *nafta, dabasgāze un akmeņogles*. Organiskās vielas iegūst arī no koksnes, kūdras un citiem augu un dzīvnieku valsts produktiem. Iegūto organisko savienojumu skaits ir aptuveni 13 miljoni.

Pirmie priekšstati par organisko savienojumu molekulu uzbūvi radās tikai 19. gadsimta vidū. Tie radās A.Kekulē, A.Kupera un A.Butļerova darbības rezultātā.

Organisko savienojumu *uzbūves pamatprincipi* ir šādi: 1) organiskajos savienojumos ogleklis vienmēr ir *četrvērtīgs*, 2) oglekļa atomi var veidot *virtnes un ciklus*, 3) savienojumu īpašības nosaka molekulas *sastāvs un uzbūve*.

Organisko savienojumu uzbūvi (struktūru) attēlo ar *strukturformulām* vai *elektronformulām*. Molekulas uzbūve nosaka vielas īpašības.

Savienojumus ar vienādu molekulformulu, bet dažādu uzbūvi sauc par *izomēriem*. *Izomērijas veidi* var būt dažādi – *oglekļa atomu virtnes izomērija, vietas izomērija, funkcionālo grupu izomērija* u.c.

*Funkcionālā grupa* ir molekulas daļa, kura ir raksturīga vienai noteiktai savienojumu klasei.

Organisko savienojumu reakciju norise atšķiras no neorganisko savienojumu reakciju norises. Organisko savienojumu reakcijās izšķir *galveno reakciju* un *blakusreakcijas*. Šīs reakcijas dažkārt attēlo nevis ar *reakciju vienādojumiem*, bet ar *reakciju shēmām*. Reakcijas norisi palīdz izprast *reakcijas mehānisms*, kurā norāda svarīgākos *pārejas stāvokļus* un *starp savienojumus*.

Organisko savienojumu molekulās atomi parasti ir saistīti ar *kovalentajām saitēm*. Organisko savienojumu reakcijās saites var pārtrūkt *simetriski* jeb *homolītiski* vai *nesimetriski* jeb *heterolītiski*.

Organisko vielu atdalīšanas un attīrīšanas metodes ir *kristalizācija*, *destilācija*, *ekstrakcija*, *sublimācija* un *hromatogrāfija*.

Organiskās vielas sastāva noskaidrošanai izmanto *kvalitatīvo* un *kvantitatīvo elementānāli*. Ja zināms savienojuma kvalitatīvais un kvantitatīvais sastāvs, var aprēķināt tā *vienkāršāko formulu*. Lai varētu aprēķināt savienojuma *molekulformulu*, ir jānosaka savienojuma molmasa.

Lai uzzinātu *savienojuma struktūru*, ir jānoskaidro atomu kārtība un to telpiskais izvietojums molekulā. Struktūras pētījumus veic ar *spektroskopiskajām metodēm* – ar ultravioletās (UV) un redzamās gaismas spektroskopiju, infrasarkanā (IS) spektroskopiju, kodolu magnētiskās rezonanses (KMR un PMR) spektroskopiju, *maspektrometriju*, kā arī ar *rentgenstruktūranāli*.

Mūsdienu organiskajai ķīmiņai ir divi *galvenie uzdevumi*: 1) iegūt jaunas vielas un materiālus un 2) izpētīt dzīvos organismus veidojošās vielas un to pārvērtības.

Ikdienā izmanto gan dabiskās, gan sintētiski iegūtās organiskās vielas. Palielinoties dažādu ķīmisko vielu patēriņam, arvien aktuālāka kļūst problēma, kā pasargāt apkārtējo vidi no *piesārņošanas*.



## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

1. Kas ir organiskā ķīmija?
2. Nosauciet dabā sastopamās organiskās vielas!
3. Nosauciet pazīstamākās sintētiskās organiskās vielas!
4. Ar ko izskaidrojams organisko savienojumu lielais skaits?
5. Miniet ievērojamākos Latvijas ķīmiķus – organiskās ķīmijas pamatlicējus!
6. Raksturojiet organiskās ķīmijas saistību ar citām ķīmijas nozarēm, ar medicīnu, lauksaimniecību, rūpniecību (arī pārtikas rūpniecību), ekoloģiju!
7. Kādas problēmas var rasties, palielinoties organisko vielu izmantošanas apjomam, un kā tās risināt?
8. Kādi ir organisko vielu ieguves avoti?
9. Ar ko atšķiras organisko savienojumu reakcijas no neorganisko savienojumu reakcijām?
10. Raksturojiet šādus jēdzienus: a) starpsavienojums, homolītiska saites pārtrūkšana, elektronformulas, b) pārejas stāvoklis, heterolītiska saites pārtrūkšana, izomēri!
11. Kādi ir organisko savienojumu uzbūves pamatprincipi?
12. Kas ir izomērija? Cik izomēru atbilst molekulformulai a)  $C_5H_{12}$ , b)  $C_4H_9Br$ , c)  $C_3H_8O$ , d)  $C_2H_5DO$ , e)  $C_3H_5Br_2Cl$ ? Uzrakstiet šo savienojumu struktūrformulas!
13. Kādas ir svarīgākās organisko savienojumu attīrīšanas metodes?
- 14.\* Benzoskābi parasti attīra, pārkristalizējot to no ūdens. Vai šādi var attīrīt benzoskābi, kas satur piemaisījumus, kuri ūdenī šķīst labāk nekā benzoskābe?

15. Kā kvalitatīvi nosaka a) oglekli, b) ūdeņradi, c) slāpekli, d) sēru un e) halogēnus? Uzrakstiet šo reakciju vienādojumus!
16. Kā var noskaidrot nezināmas organiskas vielas molekulformulu?
17. Kādas ir organisko savienojumu struktūras noskaidrošanas metodes? Īsi raksturojiet tās!
- 18.\* Kāpēc organiskajā ķīmijā parasti lieto elementu vērtību, nevis oksidēšanas pakāpi?
19. Ogļūdeņradis satur 75% oglekļa un 25% ūdeņraža. Ko var aprēķināt?
20. Skābekli saturoša savienojuma elementanalīzē, sadedzinot 1 g vielas, izdalījās 1,467 g oglekļa dioksīda un 0,6 g ūdens. Aprēķiniet elementu daudzumu attiecību savienojumā!
21. 0,31 g skābekli saturošas vielas elementanalīzē ieguva 0,44 g  $\text{CO}_2$  un 0,27 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Vielas molmasa ir 62 g/mol. Nosakiet vielas molekulformulu!

## 2. OGLŪDEŅRAŽI

*Kurš periodiskās sistēmas elements veido visvairāk cilvēka, augu un dzīvnieku dzīvei nepieciešamu vielu? Tas ir ogleklis. Ogleklis ir visas daudzveidīgās organiskās pasaules pamatelements. Vienkāršākie organiskie savienojumi, kas sastāv tikai no oglekļa un ūdeņraža atomiem, ir oglūdeņraži. Patiesībā to vienkāršība ir nosacīta, jo oglūdeņražu uzbūve var būt arī ļoti sarežģīta. Garās oglekļa atomu virknes var dažādi izlocīties, "saķēdēties" cita ar citu vai arī veidot telpiskas figūras.*

*Dabā oglūdeņraži ir sastopami naftā un dabasgāzē. Dabasgāze un no naftas iegūtais galvenais produkts – benzīns ir mūsu ikdienas nepieciešamība. Oglūdeņraži ir viena no pamatizejvielām citu organisko savienojumu iegūšanai.*

*Visu oglūdeņražu kopīga īpašība ir to ugunsbīstamība, it īpaši, ja savienojuma molekulmasa nav liela un tas ir gaistošs.*

**Oglūdeņraži ir organiski savienojumi, kuru sastāvā ietilpst tikai oglekļa un ūdeņraža atomi.**

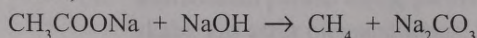
Atkarībā no tā, kāda ir uzbūve saitei starp oglekļa atomiem, visus oglūdeņražus iedala *piesātinātajos oglūdeņražos* un *nepiesātinātajos oglūdeņražos*. Piesātinātajos oglūdeņražos starp oglekļa atomiem ir tikai vienkāršās saites, bet nepiesātināto oglūdeņražu molekulās starp oglekļa atomiem ir arī divkāršās un trīskāršās saites. Oglūdeņraži var veidot *vaļējas virknes* vai *ciklus*.

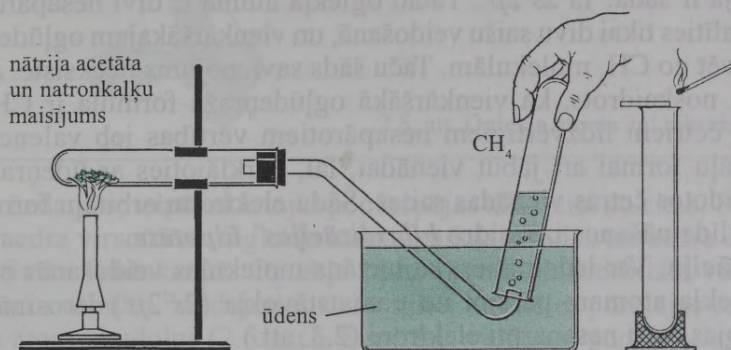
### 2.1. ALKĀNI

**Oglūdeņražus, kuru molekulās ir tikai vienkāršās saites, sauc par *piesātinātajiem oglūdeņražiem* jeb *alkāniem*.**

Vienkāršākais alkāns ir metāns CH<sub>4</sub>. Tā ir gāze bez krāsas un bez smaržas (virš. temp. –164 °C). Metāns veidojas dzīvo organismu trūdēšanas procesos tādās vietās, kur nepieklūst gaiss, piemēram, diķu un purvu dibenos (no tā cēlies metāna nosaukums "purva gāze"). Tas sastopams oļraktu vju gāzu sastāvā. Metāns ir dabasgāzes galvenā sastāvdaļa.

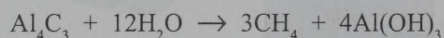
Laboratorijā metānu var iegūt, karsējot nātrija acetāta un natronkaļķu maisījumu (2.1. att.):





2.1. att. Metāna iegūšana no nātrija acetāta.

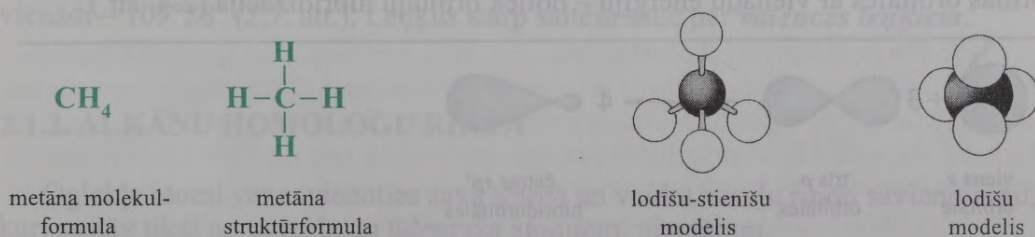
vai hidrolizējot alumīnija karbīdu:



Pārējos oĢļūdeņražus iegūst galvenokārt no naftas, to frakcionēti destilējot vai pārstrādājot.

### 2.1.1. METĀNA MOLEKULAS UZBŪVE

Metāna molekula sastāv no viena oglekļa atoma un četriem ūdeņraža atomiem. To var attēlot ar molekulformulu vai struktūrformulu un telpiskiem molekulu modeļiem:

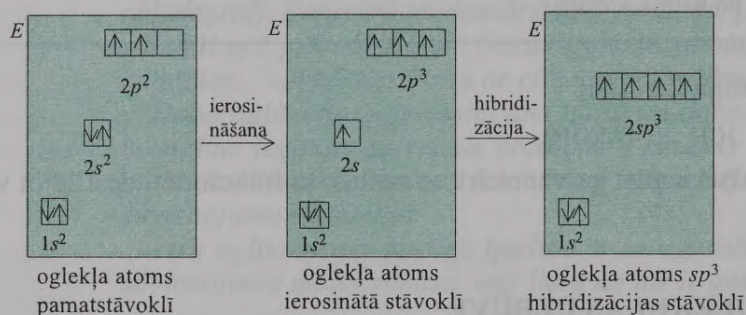


2.2. att. Metāna molekulas uzbūves attēlojums.

Telpiskie molekulu modeļi var būt dažādi. Lai parādītu saišu izvietojumu telpā, parasti izmanto *lodišu-stieniņu modeļus* (2.2. att.), kuros lodītes apzīmē atomu centrus, bet stieniši – saites. Cita veida modeļos – *lodišu modeļos* atomi attēloti kā lodītes ar nošķeltām virsmām. Lodītes savienojot, var iegūt samērā precīzu priekšstatu par molekulas patieso izskatu. Lodišu modeļos ir pareizas atomu izmēru un attālumu attiecības. Molekulu modeļu veidošanai izmanto arī datorprogrammas.

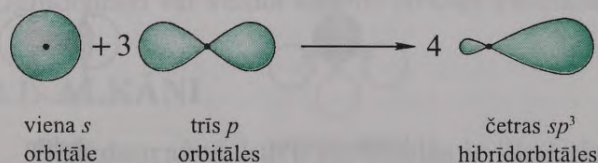
Metāna molekulai ir regulāra forma, visas saites starp oglekļa atomu un ūdeņraža atomiem (saites C–H) ir pilnīgi vienādas. Taču oglekļa atomam pamatstāvoklī elektronu konfigurācija ir šāda:  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Tātad oglekļa atomā ir divi nesapāroti elektroni, kas var piedalīties tikai divu saišu veidošanā, un vienkāršākajam ogļūdeņradim vajadzētu sastāvēt no  $\text{CH}_2$  molekulām. Taču šāds savienojums neeksistē. Ar rentgenstruktūranalīzi noskaidrots, ka vienkāršākā ogļūdeņraža formula ir  $\text{CH}_4$ . Tātad ogleklim jābūt četriem līdzvērtīgiem nesapārotiem vērtības jeb valences elektroniem. To orbitāļu formai arī jābūt vienādai, lai, pārklājoties ar ūdeņraža atomu  $s$  orbitālēm, veidotos četras vienādas saites. Šādu elektronu orbitāļu formu un enerģijas līmeņu izlīdzināšanos izskaidro **hibridizācijas\* hipotēze**.

**Orbitāļu hibridizācija.** Var iedomāties, ka metāna molekulas veidošanās notiek pa stadijām. Oglekļa atomam pārejot no pamatstāvokļa ( $2s^2 2p^2$ ) ierosinātā stāvoklī ( $2s 2p^3$ ), veidojas četri nesapāroti elektroni (2.3. att.)



2.3. att. Elektronu konfigurācijas dažādos oglekļa atoma stāvokļos.

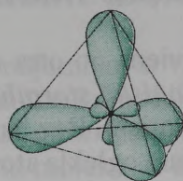
Kā zināms,  $s$  elektroniem orbitāles forma ir sfēra, bet  $p$  elektroniem – hantele. Mijiedarbojoties šo četru valences elektronu orbitālēm, veidojas četras vienādas formas orbitāles ar vienādu enerģiju – notiek orbitāļu hibridizācija (2.4. att.).



2.4. att. Orbitāļu  $sp^3$  hibridizācija.

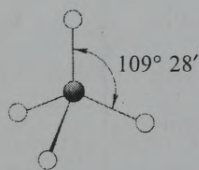
Orbitāles, kas veidojušās, mijiedarbojoties vienai  $s$  orbitālei un trim  $p$  orbitālēm, sauc par  **$sp^3$  hibridorbitālēm** ( **$sp^3$  hibridizētajām orbitālēm**). Metāna molekulas oglekļa atomam ir četras vienādas  $sp^3$  hibridorbitāles. Metāna molekulā ogleklis ir  **$sp^3$  hibridizācijas stāvoklī**. Visas četras  $sp^3$  hibridorbitāles, savstarpēji

\* No latīņu valodas vārda *hibrida* – jauktenis.

2.5. att. Oglekļa atoma  $sp^3$  hibrīdorbītaļu orientācija telpā.

atgrūzdamās, telpā izkārtojas pēc iespējas tālāk cita no citas. Tās vērstas uz regulāra tetraedra virsotnēm. Oglekļa atoma kodols atrodas tetraedra centrā (2.5. att.).

**Saišu veidošanās.** Oglekļa atoma katra hibrīdorbītaļe veido saiti ar ūdeņraža atoma  $s$  orbitāli. Veidojoties šādi saitei, orbitāles pārklājas uz taisnes, kas savieno abu atomu kodolus (2.6. att.). Saiti, kas veidojas, pārklājoties elektronu orbitālēm uz ass starp atomu centriem, sauc par  $\sigma$  *saiti*.

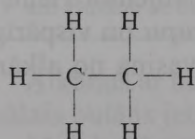
2.6. att.  $\sigma$  saites veidošanās starp oglekļa atoma hibrīdorbītaļi un ūdeņraža atoma  $s$  orbitāli.

2.7. att. Valences leņķi metāna molekulā.

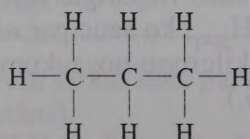
Metāna molekulā ir četras  $\sigma$  saites, kuras veidojas, oglekļa atoma  $sp^3$  hibrīd-orbitālēm pārklājoties ar ūdeņraža atoma  $s$  orbitālēm. Tās ir *vienkāršās saites*. Pēc elektronu blīvuma sadalījuma tās ir *kovalentās saites*. Visi leņķi starp saitēm ir vienādi –  $109^\circ 28'$  (2.7. att.). Leņķus starp saitēm sauc par *valences leņķiem*.

## 2.1.2. ALKĀNU HOMOLOGU RINDA

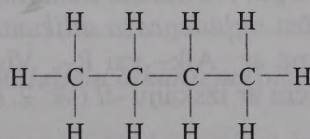
Oglekļa atomi var savienoties savā starpā un veidot veselu rindu savienojumu, kuri sastāv tikai no oglekļa un ūdeņraža atomiem, piemēram,



etāns



propāns



butāns

Alkānu molekulās starp oglekļa atomiem ir vienkāršās saites jeb  $\sigma$  saites, kas veidojušās, pārklājoties šo atomu  $sp^3$  hibrīdorbītaļēm. Ja alkānu rindu turpinātu,

iegūtu pentānu, heksānu, heptānu utt. Šie savienojumi atšķiras viens no otra ar  $-\text{CH}_2-$  grupu (2.1. tab.).

Organisko savienojumu rindu, kuras locekļi atšķiras viens no otra ar  $-\text{CH}_2-$  grupu, sauc par **homologu\* rindu**. Grupa  $-\text{CH}_2-$  ir **homoloģiskā starpība**.

Alkāna molekulā katrs C atoms saistīts ar diviem H atomiem. Bez tam virknes galos ir vēl pa vienam H atomam. Tātad alkāna molekulā, kurā oglekļa atomu skaits ir  $n$ , ūdeņraža atomu skaits ir  $2n+2$ , un molekulas sastāvs atbilst formulai  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ .

Alkānu homologu rindas **vispārīgā formula** ir  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

### Alkānu homologu rinda

2.1. tabula

Molekul-formula	Sāsinātā struktūrformula	Alkāna nosaukums	Alkilgrupas nosaukums	Iespējamo izomēru skaits
$\text{CH}_4$		Metāns	Metil-	—
$\text{C}_2\text{H}_6$	—	Etāns	Etil-	—
$\text{C}_3\text{H}_8$		Propāns	Propil-	—
$\text{C}_4\text{H}_{10}$		Butāns	Butil-	2
$\text{C}_5\text{H}_{12}$		Pentāns	Pentil-	3
$\text{C}_6\text{H}_{14}$		Heksāns	Heksil-	5
$\text{C}_7\text{H}_{16}$		Heptāns	Heptil-	9
$\text{C}_8\text{H}_{18}$		Oktāns	Oktil-	18
$\text{C}_9\text{H}_{20}$		Nonāns	Nonil-	35
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$		Dekāns	Decil-	75

Apskatot propāna molekulas modeli (2.8. att.), var redzēt, ka patiesībā molekulai ir *zig-zag* forma. Šāda forma ir arī visiem nākamajiem alkānu homologu rindas pārstāvjiem, jo to oglekļa atomi atrodas  $sp^3$  hibridizācijas stāvoklī un tiem ir tetraedriskā uzbūve. Molekulu struktūras attēlošanai izmanto arī t.s. **sāsinātās struktūrformulas**, kurās alkānu oglekļa atomu virkni attēlo ar *zig-zag* līniju. Šajās formulās neattēlo C–H saites un neraksta elementu simbolus (sk. 2.1.tab.).

**Alkilgrupa.** No alkānu homologu rindas vispārīgās formulas atņemot vienu H atomu, iegūst *oglekļa atlikumu*  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ , ko sauc par **alkilgrupu** un vispārīgā veidā apzīmē ar Alk– vai R–. Visu alkilgrupu nosaukumus atvasina no alkānu nosaukumiem ar izskaņu **-il** (sk. 2.1. tab.).

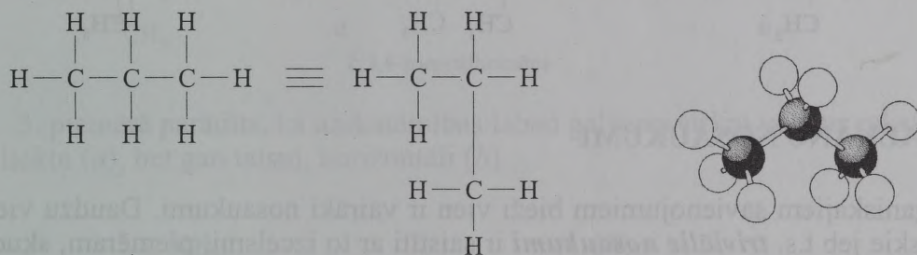
\* No grieķu valodas vārdiem *homos* – vienāds, tāds pats; *logos* – attieksme.

## 2.1.3. ALKĀNU IZOMĒRIJA

Savienojumiem ar vienādu molekulformulu, t.i., vienādu sastāvu, var būt atšķirīga struktūra, ko nosaka dažāda atomu kārtība molekulā. Šādu izomērijas veidu sauc par **struktūrizomēriju** (sk. grāmatas priekšslapu).

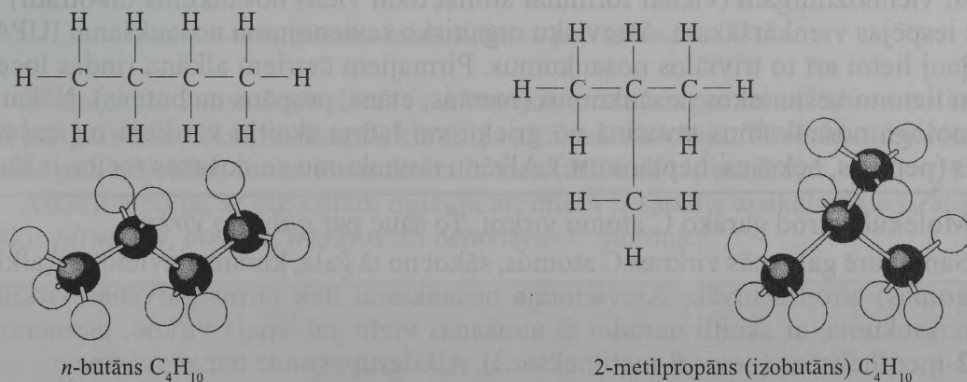
Alkānu molekulās ir iespējami struktūrizomēri, kas atšķiras savā starpā ar oglekļa atomu kārtību molekulā. Tos sauc par **oglekļa atomu virknes izomēriem**.

Pirmajiem trim rindas pārstāvjiem – metānam  $\text{CH}_4$ , etānam  $\text{C}_2\text{H}_6$  un propānam  $\text{C}_3\text{H}_8$  var uzrakstīt katram tikai vienu struktūrformulu, tātad šiem alkāniem nav izomēru. Propāna molekulu gan varētu attēlot divējādi, taču abas struktūrformulas ir identiskas, jo oglekļa atomu kārtība tajās ir vienāda (2.8. att.).



2.8. att. Propāna struktūrformulas dažāds attēlojums.

Izomēri alkānu rindā iespējami, sākot ar butānu (2.9. att.).



*n*-butāns  $\text{C}_4\text{H}_{10}$

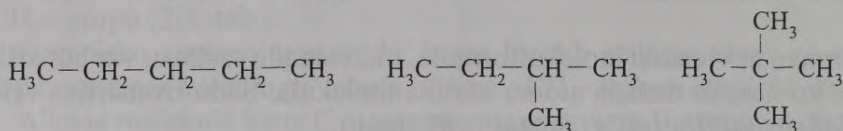
2-metilpropāns (izobutāns)  $\text{C}_4\text{H}_{10}$

2.9. att. Butāna struktūrizomēri.

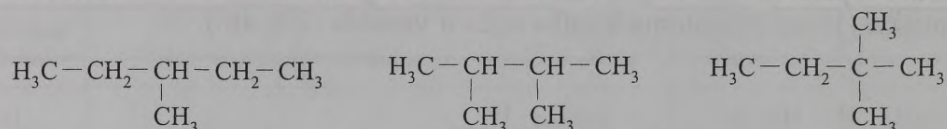
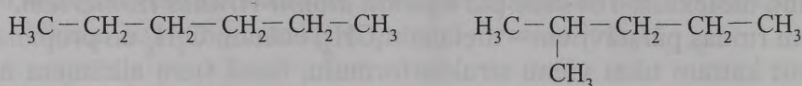
Alkānus ar nesazarotu virkni sauc par **normālajiem alkāniem** (piemēram, normālais butāns jeb *n*-butāns).

Molekulformulai  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  atbilst trīs, bet formulai  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  – pieci izomēri (sk. 2.1. tab.). Palielinoties oglekļa atomu skaitam molekulā, izomēru skaits palielinās ļoti strauji. Piemēram, undekānam  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$  ir 159 izomēri, dodekānam  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$  – 355, eikozānam  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$  – 366 319, bet hektānam  $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$  – apmēram  $5,921 \cdot 10^{40}$ .

Pentāna struktūrizomēri:



Heksāna struktūrizomēri:



### 2.1.4. ALKĀNU NOSAUKUMI

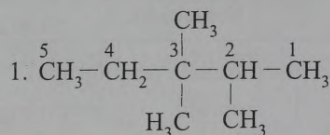
Organiskajiem savienojumiem bieži vien ir vairāki nosaukumi. Daudzu vielu vēsturiskie jeb t.s. *triviālie nosaukumi* ir saistīti ar to izcelsmi, piemēram, skudrskābe, etiķskābe, sviestskābe u.c. Strauji pieaugošais jauniegūto savienojumu skaits radija nepieciešamību izstrādāt noteiktu sistēmu nosaukumu veidošanā. Tagad ķīmisko savienojumu nosaukšanai izmanto starptautisko *IUPAC\* nomenklatūru*.

**IUPAC nomenklatūra.** IUPAC nomenklatūras pamatprincips – nosaukumam jābūt viennozīmīgam (vienai formulai atbilst tikai viens nosaukums un otrādi) un pēc iespējas vienkāršākam. Atsevišķu organisko savienojumu nosaukšanai IUPAC pieļauj lietot arī to triviālos nosaukumus. Pirmajiem četriem alkānu rindas locekļiem lieto to vēsturiskos nosaukumus (metāns, etāns, propāns un butāns). Nākamo homologu nosaukumus atvasina no grieķu vai latīņu skaitļu vārdiem *ar izskaņu -āns* (pentāns, heksāns, heptāns utt.). Alkānu nosaukumu veidošanas secība ir šāda.

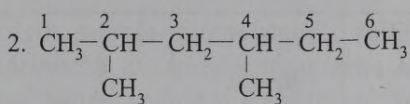
- Molekulā atrod garāko C atomu virkni. To sauc par *galveno virkni*.
- Sanumurē galvenās virknes C atomus, sākot no tā gala, kuram aizvietotāji (alkilgrupas) atrodas tuvāk. Aizvietotāja nosaukumu liek pirms galvenās virknes nosaukuma, ar skaitli norādot tā atrašanās vietu galvenajā virknē, piemēram, **2**-metilheksāns (nevis **5**-metilheksāns). Alkilgrupas sauc par *sānvirknēm*.
- Ja ir vairāki vienādi aizvietotāji (sānvirknes), tad nosaukumā tos apvieno, nosaukuma priekšā liekot priedēkli di-, tri-, tetra- utt., piemēram, **2,3-dimetil**butāns.
- Dažādu aizvietotāju (sānvirkņu) nosaukumus sakārto alfabētiskā kārtībā (priedēkļus di-, tri- utt. neievērojot), piemēram, **3-etil-2,2-dimetil**pentāns.

\* International Union of Pure and Applied Chemistry – Starptautiskā tīras un lietišķās ķīmijas savienība, kas pilnveido un precizē organisko savienojumu nomenklatūru.

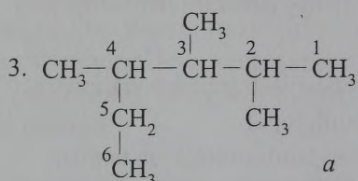
Piemēri:



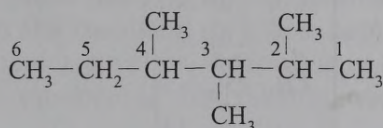
2,3,3-trimetilpentāns



2,4-dimetilheksāns



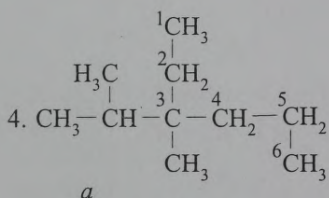
a



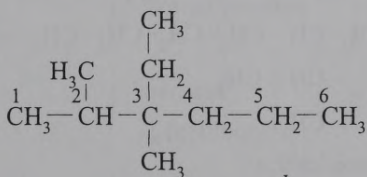
b

2,3,4-trimetilheksāns

3. piemērā parādīts, ka uzskatāmības labad galveno virkni vēlams rakstīt nevis saliektu (a), bet gan taisni, horizontāli (b).



a

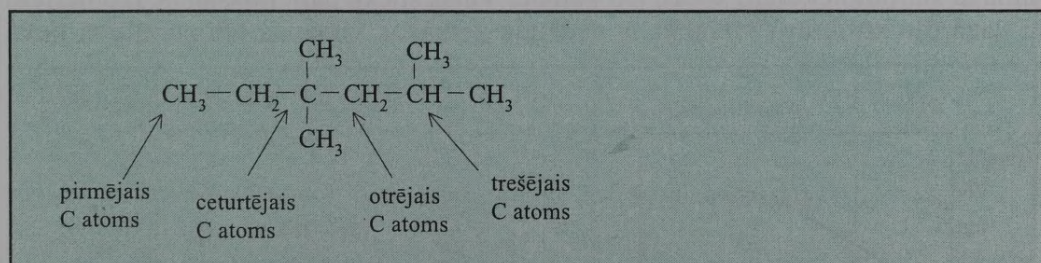


b

3-etil-2,3-dimetilheksāns (nevis 3-metil-3-izopropilheksāns)

Ja molekulā var saskatīt divas (vai vairākas) vienāda garuma C atomu virknes, tad par galveno virkni izvēlas to, kurai ir vairāk aizvietotāju. Tādējādi aizvietotāju skaits gan ir lielāks, toties to struktūra ir vienkāršāka (4. piemērs).

Atkarībā no tā, ar cik citiem oglekļa atomiem ir saistīts apskatāmais C atoms, izšķir *pirmējos*, *otrējos*, *trešējos* un *ceturtnējos* C atomus:



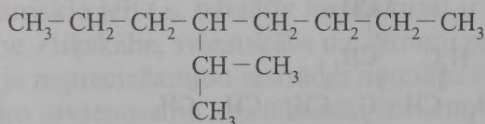
Vienkāršības labad IUPAC nomenklatūra pieļauj nosaukumos izmantot dažu sazaroto alkilgrupu triviālos nosaukumus, piemēram, izopropil-, *terc*-butil- (sk. 2.2. tab.).

## Vienkāršāko izomēro alkilgrupu triviālie nosaukumi

2.2. tabula

Formula	Struktūrformula	Nosaukums
$C_3H_7-$	$CH_3-CH_2-CH_2-$	<i>n</i> -propil- (normālā propilgrupa)
$C_3H_7-$	$CH_3-\underset{\begin{array}{c}   \\ CH_3 \end{array}}{CH}-$	<i>i</i> -propil-, izopropil- (izopropilgrupa)
$C_4H_9-$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$	<i>n</i> -butil- (normālā butilgrupa)
$C_4H_9-$	$CH_3-\underset{\begin{array}{c}   \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_2-$	<i>i</i> -butil-, izobutil- (izobutilgrupa)
$C_4H_9-$	$CH_3-CH_2-\underset{\begin{array}{c}   \\ CH_3 \end{array}}{CH}-$	<i>sek</i> -butil- (otrējā jeb sekundārā butilgrupa)
$C_4H_9-$	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3-C- \\   \\ CH_3 \end{array}$	<i>terc</i> -butil- (trešējā jeb terciārā butilgrupa)

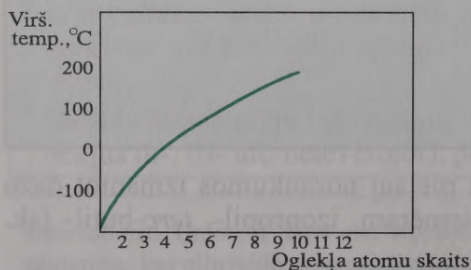
Ja molekulā ir sazarota sānvirkne, tad tās nosaukšanai izmanto 2.2. tabulā dotos sazaroto alkilgrupu nosaukumus, piemēram:



4-izopropiloktāns

## 2.1.5. ALKĀNU FIZIKĀLĀS ĪPAŠĪBAS

Alkāni ar oglekļa atomu skaitu no  $C_1$  līdz  $C_4$  istabas temperatūrā ir gāzveida vielas. Alkāni ar  $C_5$  līdz  $C_{16}$  ir šķidrums ar petrolejai līdzīgu smaržu, bet augstākie alkāni ir cietas vielas (līdzīgas parafinam) bez smaržas. Viršanas (2.10.att.) un kušanas temperatūru paaugstināšanās, pieaugot alkānu molekulmasai, ir izskaidrojama ar starpmolekulāro spēku jeb Van der Vālsa spēku palielināšanos. Izomēriem ar sazarotu struktūru vienmēr ir nedaudz zemākas viršanas temperatūras nekā



2.10. att. Normālo (nesazaroto) alkānu viršanas temperatūru atkarība no oglekļa atomu skaita molekulā.

izomēriem ar nesazarotu struktūru, jo spēki starp kompaktākām molekulām (ar mazāku virsmas laukumu) ir mazāki nekā starp garām, taisnām oglekļa atomu virknēm.

Tā kā alkānu molekulās visas saites ir nepolāras kovalentās saites, *alkāni ir nepolāri savienojumi*. Ar to ir izskaidrojama to šķīdība nepolāros šķīdinātājos, piemēram, tetrahlorometānā un nesajaukšanās ar ūdeni (izņēmums ir metāns un etāns, kuri gan ļoti maz, tomēr šķīst ūdenī). Alkāni ir *hidrofobi*\*\* savienojumi. Tas nozīmē, ka alkānu molekulas atgrūžas no ūdens molekulām, jo mijiedarbības spēki starp viena veida molekulām ir daudz lielāki nekā iespējamā saistība starp alkāna molekulu un ūdens molekulu. Savukārt šķīdrie alkāni (heksāns, heptāns) labi šķīdina citas nepolāras vielas, piemēram, taukus un eļļas, tāpēc alkānus bieži sauc arī par *lipofiliem*\*\* savienojumiem. Vielu savstarpējo šķīdību raksturo teiciens "līdzīgs šķīst līdzīgā".

## Izmēro alkānu viršanas temperatūras

2.3. tabula

Oglekļa atomu skaits	Oglekļa atomu virknes struktūra	Nosaukums	Viršanas temperatūra, °C
4	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	butāns	-0,5
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-metilpropāns	-11,7
5	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	pentāns	36
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-metilbutāns	27,9
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2-dimetilpropāns	9
6	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	heksāns	69
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-metilpentāns	63,3
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-metilpentāns	60,3
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,3-dimetilbutāns	58
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2-dimetilbutāns	49,7

\* No grieķu valodas vārdiem *hydor* – ūdens + *phobos* – bailes.\*\* No grieķu valodas vārdiem *lipos* – tauki + *phileo* – mīlu.

### 2.1.6. ALKĀNU ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

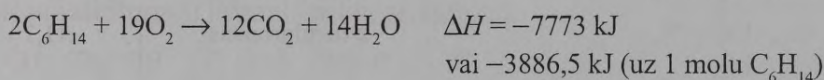
Alkānu vēsturiskais nosaukums ir *parafīni\**, jo parastajos apstākļos tie nereaģē ne ar koncentrētām minerālskābēm, ne sārmiem, ne arī ar spēcīgiem oksidētājiem, piemēram, ar kālija permanganātu. Tomēr karsējot un ultravioletā starojuma iedarbībā alkāniem ir raksturīgas reakcijas ar reaģentiem, kam piemīt liela enerģija.

#### Oksidēšanās

Alkānu raksturīga īpašība ir oksidēšanās ar skābekli – *degšana*. Šī reakcija, aizdedzinot ogļūdeņradi gaisa skābekļa klātbūtnē, notiek ļoti strauji. Alkāni deg ar zilganu liesmu. Ja degšana notiek ļoti strauji un pietrūkst skābekļa, liesmas krāsa ir iedzeltena. Sevišķi viegli degoši ir gāzveida un viegli gaistošie šķidrie ogļūdeņraži, kas noteiktās tilpumu attiecībās ar gaisu var veidot eksplozīvu maisījumu. Metāns ar gaisu veido *eksplozīvu maisījumu*, ja tā tilpumdaļa gaisā ir 5,3–14%. Metānam sadegot, izdalās liels siltuma daudzums:



Alkānu reakcija ar skābekli ir pamatā to izmantošanai par degvielu:

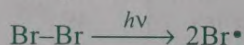


#### Halogenēšana

Alkāni aktīvi reaģē ar halogēniem paaugstinātā temperatūrā un spilgtā apgaismojumā. Tā ir viena no nedaudzajām iespējām, kā no “pasīvajiem” alkāniem var sintezēt vērtīgas vielas (sk. arī nodaļu “Halogēnalkāni”). Metāns ar hloru lēni reaģē pat izkliedētā dienasgaismā, saules gaismā šī reakcija notiek ļoti strauji. Fluors ir tik aktīvs, ka reakcija notiek ar sprādzienu, un tai nav praktiskas nozīmes. Turpretī jods ar alkāniem praktiski nereaģē. Tātad praktiska nozīme ir alkānu hlorēšanas un bromēšanas reakcijām. Lai noskaidrotu, kā notiek šīs reakcijas, jāaplūko to *norises mehānisms*.

**Reakcijas mehānisms.** Metāna bromēšanas reakcija ir vieglāk novērojama nekā hlorēšana un tāpēc piemērotāka reakcijas mehānisma noskaidrošanai. To var veikt laboratorijas apstākļos, reakcijas produktus analizējot hromatogrāfiski. Šīs reakcijas mehānismā var izdalīt trīs stadijas.

1. *Sākumstadija.* Metāns ar bromu reaģē, reakcijas maisījumu spēcīgi apgaismojot. Absorbējot gaismu, bromā molekulā homolītiski pārtrūkst saite Br–Br un izveidojas divi bromā radikāļi:

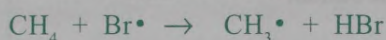


Bromā radikālis ir atoms bez lādiņa un ar vienu nesapārotu elektronu. Radikāļi parasti ir ar augstu enerģiju. Halogēnu rindā, pieaugot atomu izmēriem, palielinās

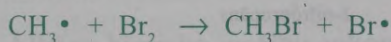
\* No latīņu valodas vārdiem *parum affinis* – maz piedalās.

atbilstošā halogēna radikāļa stabilitāte, respektīvi, samazinās tā enerģija. Ar to izskaidrojama halogēnu atšķirīgā reaģētspēja ar alkāniem.

2. *Ķēdes reakcija.* Lai iegūtu reakcijas produktu, broma radikālim jāatrauj no metāna molekulas ūdeņraža atoms. Šajā reakcijas posmā veidojas bromūdeņradis, bet metilradikālis rodas kā nestabils starpsavienojums:

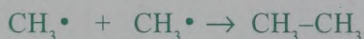


Otrs reakcijas produkts – brommetāns veidojas, saduroties metilradikālim ar bromu molekulu:

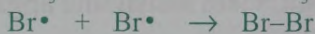
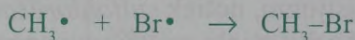


Radies bromradikālis tiek atkal izmantots šīs ķēdes reakcijas pirmajā posmā – reakcijā ar nākamo metāna molekulu. Tādējādi veidojas *radikāļu ķēdes reakcija*.

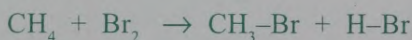
3. *Reakcijas pārtraukšana.* Ja, bromējot alkānu, pārtrauc apgaismošanu, tad pēc neilga laika reakcija beidzas. Saduroties diviem radikāļiem, tie savienojas un līdz ar to nevar turpināt ķēdes reakciju. Tā no diviem metilradikāļiem veidojas etāns:



Reakcijas pārtraukšanu var veicināt arī citu radikāļu savienošanās:

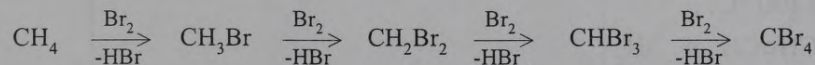


Metāna bromēšanas *summārā reakcija* veidojas no abiem ķēdes reakcijas posmiem:



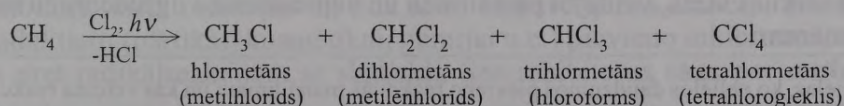
Metāna bromēšanas reakcija ir aizvietošanas reakcija, kurā reaģējošās daļiņas ir radikāļi. Tāpēc šo reakcijas mehānismu sauc par *aizvietošanu pēc radikāļu mehānisma*. Pēc šāda mehānisma notiek arī citas alkānu halogēšanas reakcijas.

**Vairākaizvietotu produktu rašanās.** Bromējot metānu, līdz ar brommetānu konstatēts arī dibrommetāns, tribrommetāns un tetrabrommetāns. Šie savienojumi veidojas, ja reakcijā vairākas reizes iesaistās viena un tā pati molekula:



Izvēloties atbilstošu metāna un bromu daudzumu attiecību, var palielināt vēlamā produkta iznākumu.

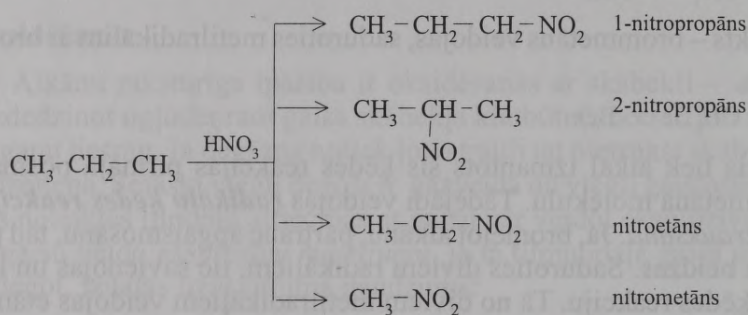
Hlora radikālis ir aktīvāks. Tāpēc hlors analogiskā reakcijā reaģē straujāk un reakcijas produktu maisījumā ir mazāk hlormetāna, toties vairāk tetrahlormetāna. Metāna hlorēšanas reakciju var attēlot ar šādu shēmu:



Šiem reakcijas produktiem ir praktiska nozīme (sk. 3. nod.).

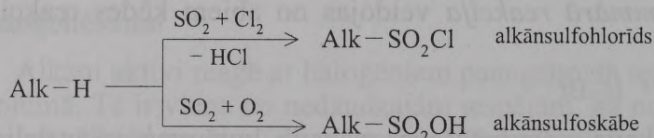
### Nitrēšana

Līdzīgi notiek arī alkānu *nitrēšana*. Piemēram, nitrējot propānu ar slāpekļskābi gāzveida fāzē 400 °C temperatūrā, reakcija notiek pēc radikāļu mehānisma, un rodas izomēru maisījums. Kā blakusreakcija notiek arī molekulu šķelšanās un zemāko homologu (nitroetāna, nitrometāna) veidošanās:



### Sulfohlorēšana un sulfoksidēšana

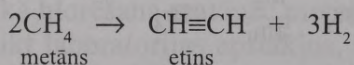
Alkāniem reaģējot ar hlora un sēra dioksīda maisījumu, notiek *sulfohlorēšana*. Alkānu *sulfoksidēšanu* veic ar sēra dioksīdu un skābekli, vielu maisījumu apgaismojot ar ultravioleto gaismu vai iniciatora\* klātienē:



Abās reakcijās no alkāniem ar garām oglekļa atomu virknēm iegūst izejvielas sintētisko mazgāšanas līdzekļu ražošanai.

### Pirolīze

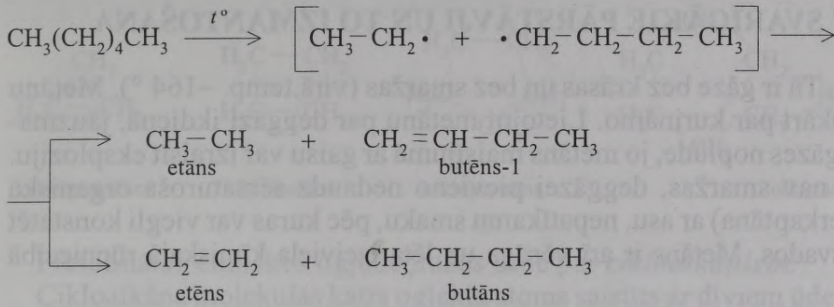
No alkāniem termiski visstabilākais ir metāns. Tas sadalās temperatūrās, kas augstākas par 1400 °C:



Tas ir endotermisks process:  $\Delta H = 200 \text{ kJ}$  (uz 1 molu  $\text{CH}_4$ ). Reakciju izmanto etīna (acetilēna) iegūšanai.

Jo garāka ir oglekļa atomu virkne, jo nestabilāks ir ogļūdeņradis. Alkānu termiskā sadalīšanās bez gaisa piekļuves (pirolīze jeb krekings) parasti notiek jau 450 °C temperatūrā. Alkānu molekulas, kuras satur garas oglekļa atomu virknes, var sadalīties jebkurā virknes vietā, veidojot piesātināto un nepiesātināto ogļūdeņražu maisījumus, piemēram:

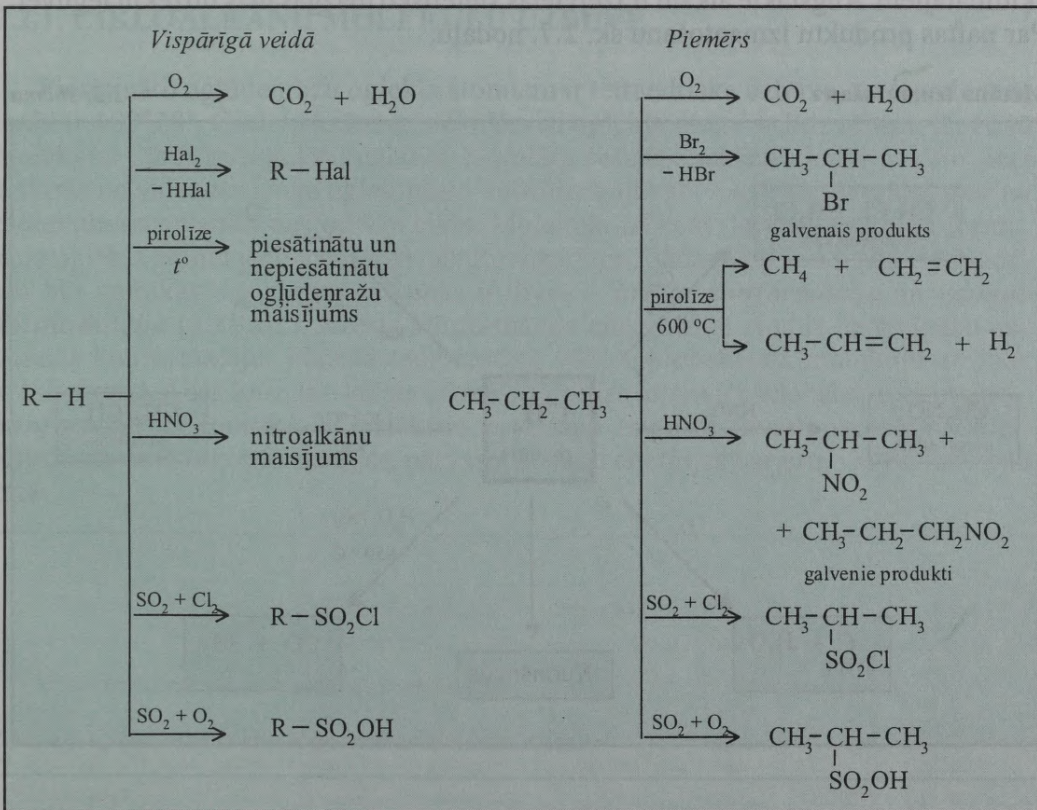
\* Iniciatori ir vielas, ko nelielos daudzumos pievieno reakcijas maisījumam un kas veicina reakciju. Radikāļu reakcijas iniciē ar vielām, kas viegli sašķeļas radikāļos, tā aizsākdamas radikāļu ķēdes reakciju.



Alkānu ķīmisko īpašību apkopojums dots 2.1. shēmā.

## Alkānu ķīmiskās īpašības

2.1. shēma



**Radikālreakciju novēršana.** Diezgan bieži praksē ir nepieciešams aizkavēt vai novērst radikālreakcijas. Šādā nolūkā izmanto īpašas vielas – *inhibitorus*\*. Inhibitori saista radikāļus un līdz ar to aizkavē ķēdes reakciju norisi. Daudziem produktiem (pārtikai, kosmētikai, gumijai u.c.) pievieno inhibitorus, lai aizsargātu tos pret radikālreakcijām ar skābekli. Šos inhibitorus sauc par **antioksidantiem**.

\* No latīņu valodas vārda *inhibere* – kavēt.

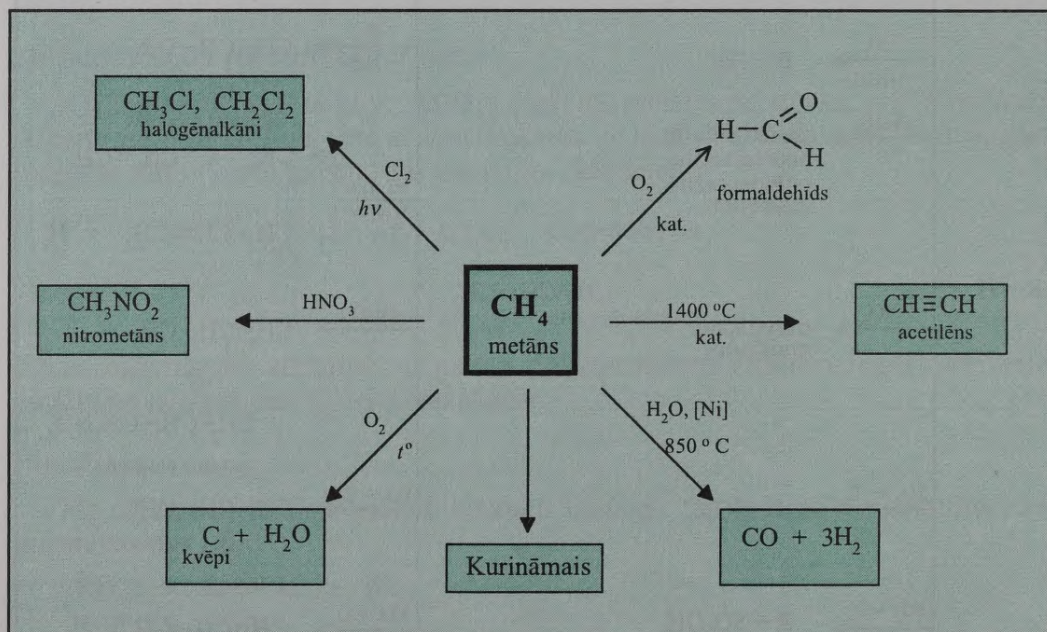
## 2.1.7. ALKĀNU SVARĪGĀKIE PĀRSTĀVJI UN TO IZMANTOŠANA

**Metāns**  $\text{CH}_4$ . Tā ir gāze bez krāsas un bez smaržas (virš.temp.  $-164^\circ$ ). Metānu izmanto galvenokārt par kurināmo. Lietojot metānu par deggāzi ikdienā, jāuzmanās, lai nerastos gāzes noplūde, jo metāns maisījumā ar gaisu var izraisīt eksploziju. Tā kā metānam nav smaržas, deggāzei pievieno nedaudz sērsaturoša organiskā savienojuma (merkaptāna) ar asu, nepatīkamu smaku, pēc kuras var viegli konstatēt bojājumus gāzesvados. Metāns ir arī vērtīga un lēta izejviela ķīmiskajā rūpniecībā (2.2. shēma).

**Metāna homologi.** *Etānu* izmanto etilēna iegūšanai. *Propāna un butāna maisījums* ir ikdienā lietojamā deggāze, ko sašķidrinātu transportē balonos. *Tālākie šķīdrie alkāni* ietilpst degvielas sastāvā (benzīns, dīzeļdegviela) un tiek lietoti par šķīdinātājiem. Augstākie alkāni ir izejvielas sintētisko mazgāšanas līdzekļu ieguvei. Par naftas produktu izmantošanu sk. 2.7. nodaļu.

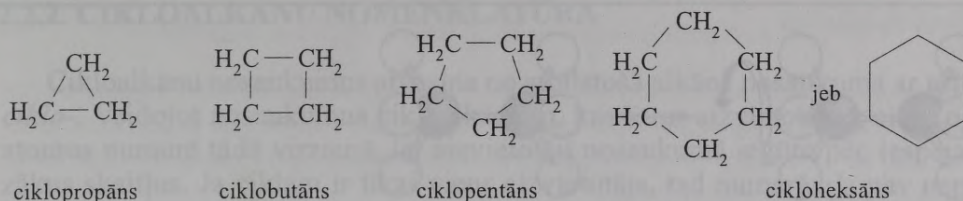
Metāna izmantošana

2.2. shēma



## 2.2. CIKLOALKĀNI

Oglekļa atomi var veidot ne tikai vaļējas virknes, bet arī ciklus. Daudz ciklisku ogļūdeņražu ir Aizkaukāza naftā. Visvairāk izplatīts ir piesātinātais ogļūdeņradis ar sešiem oglekļa atomiem ciklā – cikloheksāns, bet ir pazīstami arī savienojumi ar trīs, četriem un pieciem oglekļa atomiem ciklā:

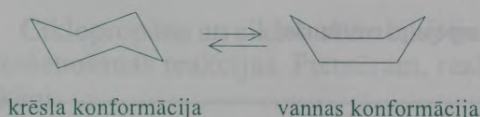


Piesātinātos cikliskos ogļūdeņražus sauc par **cikloalkāniem**.

Cikloalkāna molekulas katrs oglekļa atoms saistīts ar diviem ūdeņraža atomiem. Tātad cikloalkānu homologu rindas *vispārīgā formula ir  $C_nH_{2n}$* .

### 2.2.1. CIKLOALKĀNU MOLEKULU UZBŪVE

Piesātināto ogļūdeņražu oglekļa atomiem ir tetraedriska uzbūve, un to valences leņķi ir  $109^{\circ}28'$ . Cikloheksāna molekulā visi oglekļa atomi ir līdzvērtīgi, tāpēc tā molekulai jābūt ar regulāru uzbūvi. Regulāra sešstūra iekšējie leņķi ir  $120^{\circ}$ , kas atšķiras no valences leņķa ogleklim  $sp^3$  hibridizācijas stāvoklī. Tāpēc cikloheksāna molekula nav planārs sešlocekļu cikls. Molekula izliecas, lai ieņemtu tādu formu, kurā oglekļa atomu valences leņķi nebūtu saspriesti. Šādas *konformācijas\** (formas) var būt vairākas, no kurām galvenās ir divas – **krēsla konformācija** un **vannas konformācija** (2.11.att.). Krēsla konformācija enerģētiskā ziņā ir izdevīgāka par vannas konformāciju. Parastā temperatūrā 99% cikloheksāna molekulu atrodas krēsla formā. Abas formas – krēsla forma un vannas forma ir cikloheksāna izomēri – **konformācijas izomēri**, kas atšķiras ar atomu telpisko izvietojumu molekulā. Krēsla un vannas konformācijas, pārvarot zināmu enerģijas barjeru, var pāriet viena otrā:

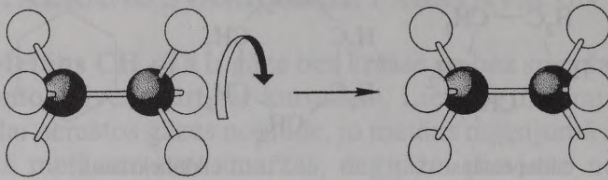


2.11. att. Cikloheksāna krēsla un vannas konformācijas.

*Konformāciju izomērija* ir viens no **telpiskās izomērijas** veidiem.

**Konformācijas.** Alkānu molekulās oglekļa atomi telpā var dažādi pagriezties viens attiecībā pret otru, jo ap vienkāršo C–C saiti kā ap asi var notikt rotācija. Tātad alkānu molekulām var būt bezgala daudz dažādu stāvokļu – konformāciju. Piemēram, etāna molekulā saites C–H var būt dažādi orientētas telpā, metilgrupai brīvi pagriežoties ap C–C saiti (2.12.att.).

\* No latīņu valodas vārda *conformatio* – forma, veids, izskats.

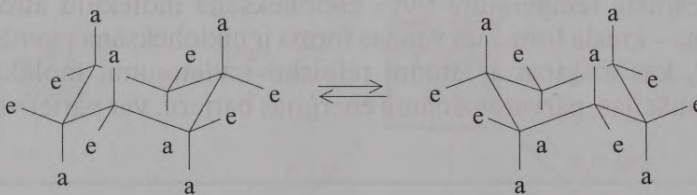


2.12. att. Rotācija ap C–C saiti etāna molekulā.

Attēlā redzamas divas konformācijas, kādās atrodas molekula, ja tās vienu oglekļa atomu pagriež ap C–C saiti par  $180^\circ$ . Reāli molekula ieņems to konformāciju, kura ir ar mazāku enerģiju.

Pagriešanās ap C–C saiti var būt traucēta, ja etāna molekulā ūdeņraža atomu vietā ir telpiski lieli aizvietotāji (joda atomi, *tert*-butilgrupas). Cikloheksāna molekulā rotācija ap C–C saiti arī ir ierobežota. Cikliskā molekula var tikai izliekties, ieņemot noteiktu, enerģētiski izdevīgu konformāciju. Cikloheksāna krēsla un vannas konformācijas ir fiksēti stāvokļi, jo, pārejot no vienas konformācijas otrā, molekulai ir jāpārvar zināma enerģētiskā barjera.

Cikloheksāna molekulas krēsla formai iespējami divi saišu C–H orientāciju veidi. Sešas saites C–H vērstas paralēli gredzena asij, kas iet caur tā centru – *aksiālā* orientācija (a), bet pārējās sešas saites C–H atrodas aptuveni gredzena plaknē – *ekvatoriālā* orientācija (e). Molekulai pārejot no vienas krēsla konformācijas uz otru, visas *aksiālās saites* pārvēršas par *ekvatoriālajām saitēm* un otrādi (2.13.att.).



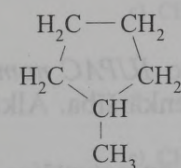
2.13. att. Cikloheksāna krēsla konformāciju savstarpēja pārvēršanās:

a – aksiālās saites; e – ekvatoriālās saites.

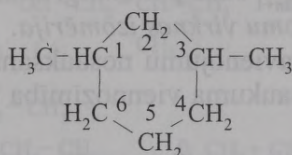
Ciklopropāna un ciklobutāna molekulas ir planāras, ciklu iekšējie valences leņķi ir attiecīgi  $60^\circ$  un  $90^\circ$ , un tātad tie krasi atšķiras no tetraedriskā leņķa. Jo lielāka ir atkāpe no normālā valences leņķa, jo mazāka ir cikla stabilitāte. Ciklopentāna molekulai ir regulāra piecstūra forma, kura iekšējie leņķi ( $108^\circ$ ) ir ļoti tuvi tetraedriskajam leņķim. Tomēr nelielā leņķu sprieguma dēļ ciklopentāna molekula nedaudz izliecas, veidojot konformāciju, kuras cikla iekšējie leņķi ir  $109^\circ 28'$ .

## 2.2.2. CIKLOALKĀNU NOMENKLATŪRA

Cikloalkānu nosaukumus atvasina no atbilstošā alkāna nosaukuma ar priedēkli *ciklo-*. Veidojot nosaukumus cikloalkāniem, kas satur aizvietotājus, cikla oglekļa atomus numurē tādā virzienā, lai aizvietotāji nosaukumā iegūtu pēc iespējas mazākus skaitļus. Ja ciklam ir tikai viens aizvietotājs, tad numerācija nav nepieciešama:



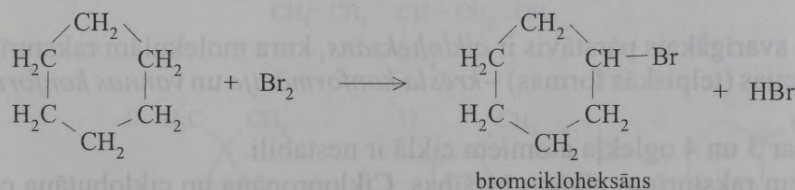
metilciklopentāns



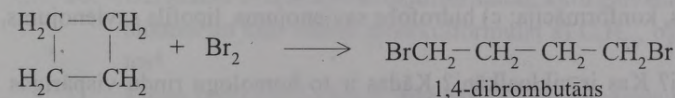
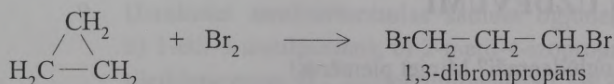
1,3-dimetilcikloheksāns

## 2.2.3. CIKLOALKĀNU ĪPAŠĪBAS

Fizikālo un ķīmisko īpašību ziņā cikloalkāni ir līdzīgi alkāniem ar vaļējo virkni. Tāpat kā alkāniem, tiem ir raksturīgas aizvietošanas reakcijas, piemēram, cikloheksāna reakcija ar bromu:



Ciklopropāna un ciklobutāna cikli lielo spriegumu dēļ viegli pārtrūkst, un notiek pievienošanas reakcijas. Piemēram, reakcijā ar bromu veidojas attiecīgie dibromalkāni:



Septiņlocekļu, astoņlocekļu un lielāki cikli ir reti sastopami, taču tie ir samērā stabili, jo to molekulas var ieņemt dažādas konformācijas, kurās valences leņķiem starp oglekļa atomiem ir vismazākie spriegumi.

## KOPSAVILKUMS

OĢļūdeņražus iedala *piesātinātos oĢļūdeņražos* un *nepiesātinātos oĢļūdeņražos*. Piesātinātos oĢļūdeņražus sauc par *alkāniem*. Metāna molekulai ir regulāra tetraedra forma, ko izskaidro hibridizācijas hipotēze: alkānu molekulās oglekļa atomi atrodas  $sp^3$  hibridizācijas stāvoklī.

Alkānu homologu rindas *vispārīgā formula* ir  $C_n H_{2n+2}$ . Homoloģiskā starpība ir  $-CH_2-$ . OĢļūdeņraža atlikumu  $C_n H_{2n+1}$  sauc par *alkilgrupu*.

Alkāniem raksturīga *oglekļa atomu virknes izomērija*.

Zinātniski pareizai organisko savienojumu nosaukšanai lieto *IUPAC nomenklatūru*, kuras pamatprincips – nosaukuma viennozīmība un vienkāršība. Alkānu nosaukumu izskaņa ir *-āns*.

Organiskajos savienojumos izšķir *pirmējos, otrējos, trešējos* un *ceturtnējos* oglekļa atomus.

Alkāni ir bezkrāsas gāzveida, šķidrās un cietas vielas. To viršanas temperatūras paaugstinās, pieaugot molekulmasai. Alkāni ir *hidrofobi (lipofili)* savienojumi.

Alkāni parastos apstākļos nereaģē ar koncentrētām minerālskābēm, sārmjiem un spēcīgiem oksidētājiem. Alkāni ir ķīmiski inerti savienojumi. Tiem raksturīgākās reakcijas ir *degšana, halogenēšana, nitrēšana, sulfohlorēšana, sulfooksidēšana* un *pirolīze*.

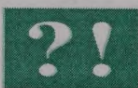
Svarīgākais alkānu pārstāvis ir *metāns*. Metāns ir dabasgāzes galvenā sastāvdaļa. Metāns ir arī svarīga izejviela ķīmiskajā rūpniecībā.

Piesātinātos cikliskos oĢļūdeņražus sauc par *cikloalkāniem*. To *vispārīgā formula* ir  $C_n H_{2n}$ .

Cikloalkānu svarīgākais pārstāvis ir *cikloheksāns*, kura molekulām raksturīgas divas konformācijas (telpiskās formas) – *krēsla konformācija* un *vannas konformācija*.

Cikloalkāni ar 3 un 4 oglekļa atomiem ciklā ir nestabili.

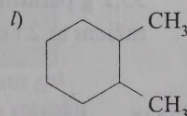
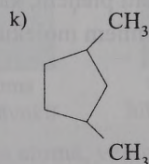
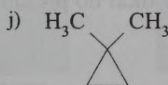
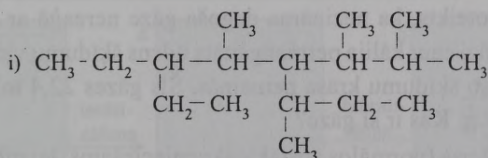
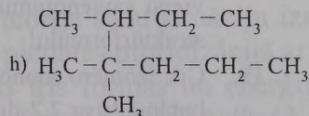
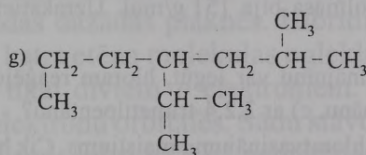
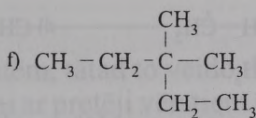
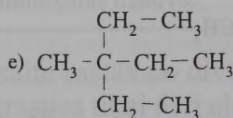
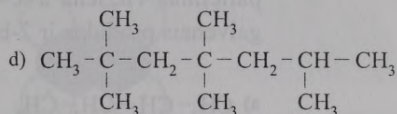
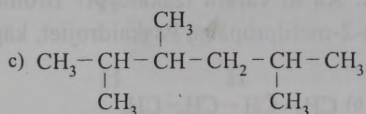
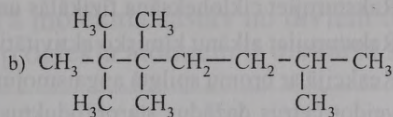
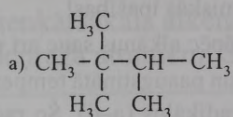
Cikloalkāniem raksturīgas alkānu īpašības. Ciklopropāna un ciklobutāna cikli reakcijās pārtrūkst, veidojot pievienošanās produktus.



## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

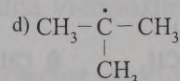
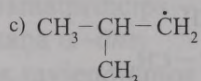
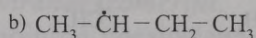
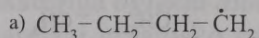
1. Kas ir piesātinātie oĢļūdeņraži? Miniēt piemērus!
2. Formulējiet jēdzienus a) alkilgrupa, oĢļūdeņraža atlikums, radikālis; b) homologs, izomērs, konformācija; c) hidrofobs savienojums, lipofils savienojums, valences leņķis!
3. Kas ir alkāni? Kas ir cikloalkāni? Kādas ir to homologu rindu vispārīgās formulas?
4. Vai alkāns un cikloalkāns var būt izomēri?
5. Ko palīdz izskaidrot hibridizācijas hipotēze? Kas ir oglekļa atoma  $sp^3$  hibridizācija?
6. Kāpēc oglekļa atomu virknei alkānos ir *zig-zag* forma?

7. Nosauciet pēc IUPAC nomenklatūras šādus oĢĻŪDEŅRAŽUS:



- Atzīmējiet iepriekšējā uzdevumā minētajiem savienojumiem pirmējos, otrējos, trešējos un ceturtnējos oglekļa atomus!
- Uzrakstiet struktūrformulas šādiem oĢĻŪDEŅRAŽIEM: a) 2,5-dimetilheksāns, b) 3-etil-3-metilpentāns, c) 2-metil-4-izopropilheptāns, d) 3-etildekāns, e) metilciklopropāns, f) 2,2-dimetilpropāns, g) 1,1,2-trimetilcikloheksāns!
- Uzrakstiet to izomēru struktūrformulas, kuru galvenā virkne satur piecus oglekļa atomus un kuri atbilst molekulformulai a)  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ , b)  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , c)  $\text{C}_9\text{H}_{20}$ ! Nosauciet tos!
- Kādas ir alkānu fizikālās īpašības? Kā tās izmainās homologu rindā?
- Uzrakstiet visu iespējamo cikloalkānu struktūrformulas, kuru molekulformula ir  $\text{C}_8\text{H}_{16}$ ! Nosauciet tos! Salīdziniet šo izomēru stabilitāti!
- Kas nosaka cikloalkānu stabilitāti? Nosauciet stabilākos ciklus! Atbildi pamatojiet!

14. Kādas konformācijas ir cikloheksānam?
15. Raksturojiet cikloheksāna fizikālās un ķīmiskās īpašības!
16. Raksturojiet alkānu ķīmisko aktivitāti! Kāpēc alkānus sauc arī par parafīniem?
- 17.\* Reakcijā ar bromu spilgtā apgaismojumā un paaugstinātā temperatūrā butāns var veidot četrus dažādus starpproduktus – radikāļus (a–d). Šo radikāļu stabilitāte palielinās virzienā  $a < c < b < d$ . Kā to varētu izskaidrot? Bromēšanas reakcijas galvenais produkts ir 2-brom-2-metilpropāns. Paskaidrojiet, kāpēc!



- 18.\* Bromējot nezināmas struktūras ogļūdeņradi, kura molmasa 72 g/mol, ieguva tikai vienu savienojumu un tā molmasa bija 151 g/mol. Uzrakstiet šī ogļūdeņraža struktūrformulu!
19. Cik izomēro monohloratvasinājumu var iegūt, hloram reaģējot a) ar 2-metilbutānu, b) ar 2,2-dimetilpropānu, c) ar 2,2,4-trimetilpentānu?
- 20.\* Hlorējot metānu, rodas četru hloratvasinājumu maisījums. Cik hloratvasinājumu var iegūt, hlorējot etānu?
21. Eksperimentāli noteikts, ka nezināma degoša gāze nereaģē ar koncentrētu sērskābi. Laižot šo gāzi caur kālija permanganāta ūdens šķīdumu vai broma šķīdumu tetrahlorometānā, šo šķīdumu krāsa nemainās. Šīs gāzes 22,4 ml masa normālos apstākļos ir 0,058 g. Kas ir šī gāze?
22. Cik liels tilpums gaisa (normālos apstākļos) nepieciešams, lai pilnīgi sadedzinātu 35,2 g parafīna, ja nosacīti pieņem, ka tas sastāv tikai no piesātinātiem ogļūdeņražiem ar 25 oglekļa atomiem molekulā?

### 2.3. ALKĒNI

**Ogļūdeņražus, kuru molekulās ir viena divkārsā saite, sauc par alkēniem. Alkēni pieder pie nepiesātinātajiem ogļūdeņražiem.**

Ja brometānu spēcīgi karsē, tā molekulas sadalās, un rodas bezkrāsaina gāze ar viegli saldenu smaržu. Sadedzinot šo gāzi, izdalās  $\text{CO}_2$  un  $\text{H}_2\text{O}$ . Tas norāda, ka šīs gāzes sastāvā ir tikai ogleklis un ūdeņradis. Nosakot gāzes blīvumu, var aprēķināt tās molekulmasu. Tādā veidā eksperimentāli ir atrasts, ka gāzes molmasa ir 28 g/mol un tās molekulformula ir  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Šī gāze ir **etēns**, un to sauc arī par **etilēnu**.

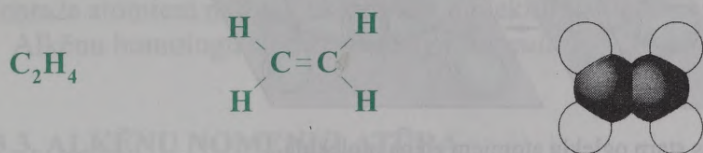
Iegūto gāzi laižot cauri broma ūdens šķīdumam – bromūdenim, tas atkrāsojas. Tātad etēns ir ievērojami reaģētspējīgāks par alkāniem, jo reaģē ar bromu istabas temperatūrā.

Etēna un gaisa maisījums, kurā etēna tilpumdaļa ir 3–34%, ir eksplozīvs.

Etēns ir viena no svarīgākajām ķīmiskās rūpniecības izejvielām.

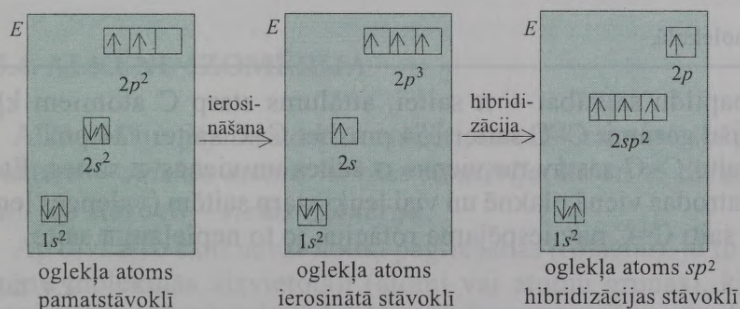
## 2.3.1. ETĒNA MOLEKULAS UZBŪVE

Etēns ir vienkāršākais alkēns. Tā molekula sastāv no diviem oglekļa atomiem un četriem ūdeņraža atomiem. Starp oglekļa atomiem ir divkāršā saite (2.14.att.).

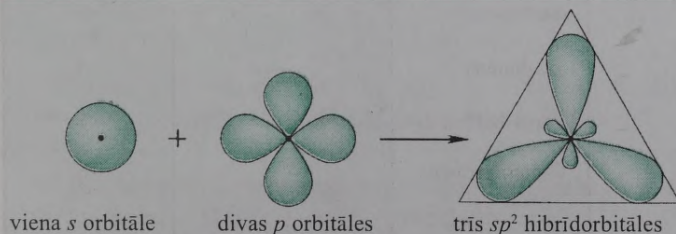


2.14. att. Etēna molekulas uzbūve.

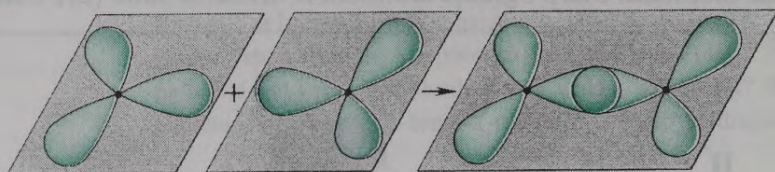
Divkāršā saite sastāv no divām saitēm, tātad to veido divi elektronu pāri. Vienā orbitālē var atrasties tikai divi elektroni ar pretēji vēršiem spiniem (viens elektronu pāris). Pēc vienādi lādētu daļiņu savstarpējās atgrūšanās principa abiem elektronu pāriem jāatrodas dažādās plaknēs. Hibridizācijas teorija šādu situāciju izskaidro, pieņemot, ka katrs etēna molekulas oglekļa atoms piedalās hibridizācijā ar vienu  $s$  elektronu un tikai diviem  $p$  elektroniem. Veidojas trīs formas un enerģijas ziņā līdzvērtīgas elektronu orbitāles. Šādu stāvokli sauc par  $sp^2$  hibridizāciju (2.15.att.). Viens  $2p$  elektrons hibridizācijā nepiedalās.

2.15. att. Elektronu konfigurācijas oglekļa atomā, veidojoties  $sp^2$  hibridizācijas stāvoklim.

Visas trīs  $2sp^2$  hibridorbitāles, savstarpēji atgrūzdamās, novietojas vienā plaknē un vērstas uz regulāra trijstūra virsotnēm (2.16.att.). Šo hibridorbitāļu ass veido savā starpā  $120^\circ$  leņķus.

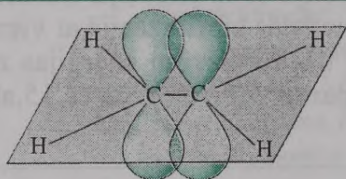
2.16. att. Orbitāļu  $sp^2$  hibridizācija.

Viena saite starp etēna molekulas oglekļa atomiem veidojas, pārklājoties  $sp^2$  hibrīdorbītālēm uz ass starp atomu centriem. Tā ir  $\sigma$  saite (2.17.att.). Pārējās divas hibrīdorbitāles veido  $\sigma$  saites ar ūdeņraža atomiem.



2.17.att.  $\sigma$  saites veidošanās starp oglekļa atomiem etēna molekulā.

No enerģētiskā viedokļa visizdevīgāk ir, ja visas sešas etēna  $sp^2$  hibrīdorbitāles atrodas vienā plaknē. Šādā situācijā  $2p$  orbitāles, kas nepiedalās hibrīdizācijā, var novietoties perpendikulāri šai plaknei (2.18. att.). Abu oglekļa atomu nehibrīdizētās  $p$  orbitāles pārklājas virs un zem molekulas plaknes, veidojot  $\pi$  saiti.



2.18. att.  $\pi$  saite etēna molekulā.

Veidojoties šai papildu saistībai –  $\pi$  saitei, attālums starp C atomiem kļūst nedaudz mazāks. Saišu garumi: C–C saitei 154 pm, bet C=C saitei 134 pm.

Tātad divkāršā saite C=C sastāv no vienas  $\sigma$  saites un vienas  $\pi$  saites. Etēna molekulā visi atomi atrodas vienā plaknē un visi leņķi starp saitēm (valences leņķi) ir  $120^\circ$ . Ap divkāršo saiti C=C nav iespējama rotācija, jo to nepieļauj  $\pi$  saite.

### Etēna homologi

2.4. tabula

Molekul-formula	Struktūrformula	Nosaukums	Saisinātās struktūrformulas	Viršanas temperatūra, °C
$C_2H_4$	$CH_2=CH_2$	etēns	$=$	-104
$C_3H_6$	$CH_2=CH-CH_3$	propēns	$=$ /	-47
$C_4H_8$	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	butēns-1	$=$ / \	-5
$C_4H_8$	$CH_3-CH=CH-CH_3$	<i>cis</i> -butēns-2	/ \	+4
$C_4H_8$	$CH_3-CH=CH-CH_3$	<i>trans</i> -butēns-2	/ \	+1
$C_4H_8$	$CH_2=C(CH_3)-CH_3$	2-metilpropēns	$=$ /	-6
$C_5H_{10}$	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3$	pentēns-1	$=$ / \ /	+30

### 2.3.2. ALKĒNU HOMOLOGU RINDA

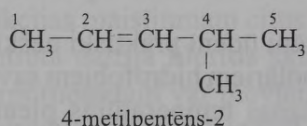
Alkēnu homologu rindas pirmais loceklis ir etēns  $C_2H_4$ . Pievienojot homoloģisko starpību  $CH_2$ , var atvasināt nākamos alkēnus:  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$ ,  $C_5H_{10}$  utt. Visu alkēnu homologu molekulās ir viena divkāršā saite. Alkēnu molekulās ir par diviem ūdeņraža atomiem mazāk nekā alkānu molekulās ar tādu pašu oglekļa atomu skaitu.

Alkēnu homologu rindas *vispārīgā formula* ir  $C_nH_{2n}$ .

### 2.3.3. ALKĒNU NOMENKLATŪRA

Alkēnu nosaukumus atvasina no attiecīgo alkānu nosaukumiem, izskaņu *-āns* nomainot ar izskaņu *-ēns*. Divkāršās saites atrašanās vietu norāda ar tā oglekļa atoma numuru, aiz kura šī saite atrodas. Šo skaitli liek nosaukuma beigās\*. Oglekļa atomu virkni numurē no tā gala, kuram tuvāk atrodas divkāršā saite.

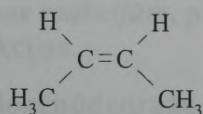
*Piemērs:*



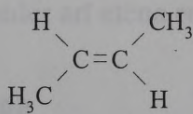
### 2.3.4. ALKĒNU IZOMĒRIJA

Alkēniem iespējami struktūrizomēri, kas atšķiras savā starpā ar C atomu virknes struktūru – *oglekļa atomu virknes izomērija*, kā arī ar divkāršās saites atrašanās vietu jeb stāvokli – *vietas izomērija*.

Ap divkāršo saiti nevar notikt pagriešanās (rotācija), jo to traucē  $\pi$  saite. Tāpēc alkēnu molekulās aizvietotāji (atomi vai atomu grupas), kas saistīti ar oglekļa atomiem, starp kuriem ir divkāršā saite, ieņem noteiktu stāvokli. Piemēram, butēna molekulā abas metilgrupas savstarpēji var izvietoties divējādi:



*cis*-butēns-2  
(virš. temp. 3,7 °C)



*trans*-butēns-2  
(virš. temp. 0,88 °C)

Izomēru, kurā aizvietotāji atrodas vienā pusē divkāršajai saitei, sauc par *cis-izomēru*\*\* , ja pretējās pusēs, tad par *trans-izomēru*\*\*\*.

\* IUPAC nomenklatūra nereglamentē skaitļa atrašanās vietu nosaukumā. Dažās mācību grāmatās to liek pirms izskaņas, piemēram, but-2-ēns.

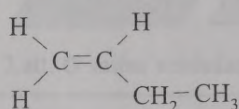
\*\* No latīņu valodas vārda *cis* – šaipus.

\*\*\* No latīņu valodas vārda *trans* – caur, pāri.

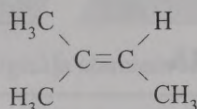
Šo izomērijas veidu sauc par *ģeometrisko izomēriju* jeb *cis- un trans-izomēriju*.

Ģeometriskie izomēri neatšķiras ar atomu kārtību molekulā. Ģeometriskie izomēri atšķiras ar atomu (ūdeņraža atomu) vai atomu grupu (alkilgrupu) telpisko izvietojumu. Šis izomērijas veids pieder pie *telpiskās izomērijas* (sk. priekšlapu).

Ģeometriskie izomēri nevar būt tādiem alkēniem, kuru molekulās pie viena divkārsās saites oglekļa atoma atrodas divi ūdeņraža atomi vai divi vienādi aizvietotāji. Piemēram, ģeometrisko izomēru nav butēnam-1 un 2-metilbutēnam-2:



butēns-1



2-metilbutēns-2

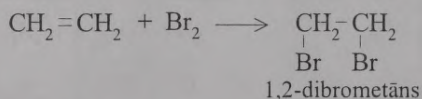
### 2.3.5. ALKĒNU FIZIKĀLĀS UN ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

Fizikālo īpašību ziņā alkēni ir līdzīgi alkāniem. Alkēni ūdenī praktiski nešķīst, bet šķīst organiskajos šķīdinātājos. Alkēni pieder pie nepolāriem hidrofobiem savienojumiem. Palielinoties alkēnu molekulmasai, to viršanas temperatūras pieaug. Dažāda veida izomēriem ir atšķirīgas viršanas temperatūras (2.4.tab.).

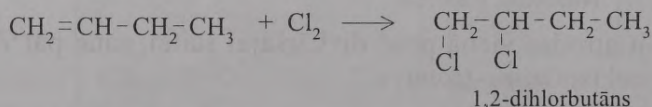
Alkēni ir ķīmiski aktīvāki par alkāniem. Tas izskaidrojams ar divkārsās saites C=C klātni. Lielāka reaģētspēja ir  $\pi$  saitei, jo nehibridizētajiem  $2p$  elektroniem ir lielāka enerģija nekā  $2sp^2$  elektroniem (sk. 2.15.att.).

#### Reakcijas ar halogēniem

Etēnam reaģējot ar bromu ūdens vai tetrahlorometāna šķīdumā, novēro šķīduma atkrāsošanos. Ar indikatoru var pārliecināties, ka bromūdeņradis neizdalās. Tātad ir notikusi *pievienošanas reakcija*. Abi broma atomi pievienojas alkēna molekulai, pārtrūkstot  $\pi$  saitei. Reakcijā veidojas tikai viens reakcijas produkts – 1,2-dibrometāns:



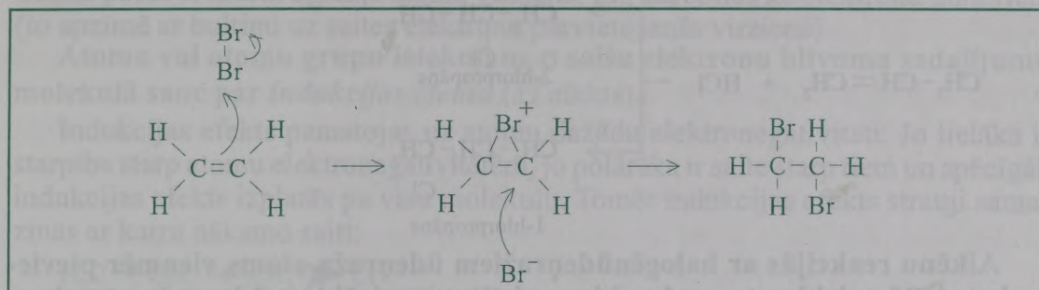
Alkēni līdzīgi reaģē arī ar hloru, veidojot dihloralkānus:



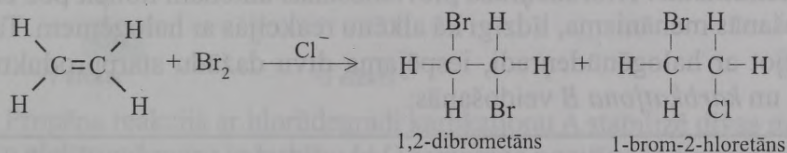
Maza nozīme ir alkēnu reakcijām ar fluoru, jo tās notiek pārāk strauji, pat ar sprādzienu, un reakcijām ar jodu, kuras noris ļoti lēni.

**Reakcijas mehānisms.** Reakcijas centrs etēna molekulā ir divkārsā saite C=C. Tur ir vislielākais elektronu blīvums. Kad tuvojas broma molekula, divkārsā saite

spēj to polarizēt, un reakcija sākas. Reakcijas mehānismā šo procesu attēlo ar bultiņām elektronu nobīdes virzienā. *Reakcijas pirmajā stadijā* vienlaikus notiek bromo molekulas heterolītiska šķelšanās un  $\pi$  saites pārtrūkšana. Veidojas pozitīvi lādēti pievienošanās *starpprodukts*. *Reakcijas otrajā stadijā* atbrīvojies bromīdjons pievienojas no brīvās pretējās puses, veidojot reakcijas *galaproduktu*:



To, ka pievienošanas reakcija noris divās stadijās, viegli var pierādīt, pievienojot reakcijas maisījumam citus anjonus. Ja bromūdens vietā lieto bromo šķīdumu koncentrētā nātrija hlorīda šķīdumā (šķīdums satur hlorīdjonus), tad  $\text{Br}^-$  jona vietā starpproduktam var pievienoties arī  $\text{Cl}^-$  joni, kas šķīdumā ir pietiekami lielā koncentrācijā. Rezultātā iegūst divu produktu maisījumu, kurā līdz ar 1,2-dibrometānu ir arī 1-brom-2-hloretāns:

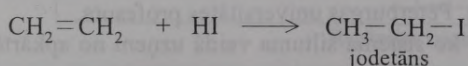
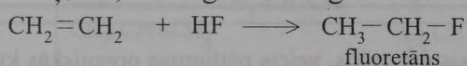


**Elektrofilie\* reaģenti.** Reaģentus, kuriem ir tieksme uz molekulas vietu ar palielinātu elektronu blīvumu, sauc par **elektrofilēm reaģentiem**. Tie var būt pozitīvi lādēti joni (piemēram, ūdeņraža joni) vai polāras (polarizētas) molekulas (piemēram, polarizēta bromo molekula).

Reakcijas, kurās pievienojas elektrofilie reaģenti, sauc par **elektrofilās pievienošanas reakcijām**, pie kurām pieder arī etēna reakcija ar bromu, kā arī citas alkēnu reakcijas.

### Halogēnūdeņražu pievienošana

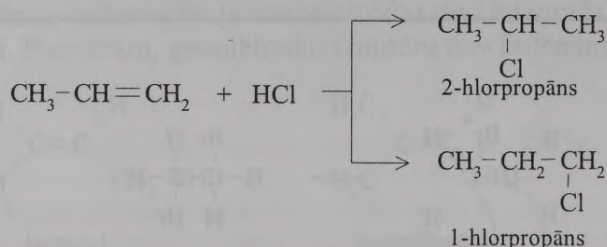
Alkēni reaģē ar visiem halogēnūdeņražiem. Notiek elektrofila pievienošanās  $\pi$  saitei līdzīgi kā reakcijās ar halogēniem. Alkēniem pievienojot fluorūdeņradi vai jodūdeņradi, var iegūt attiecīgos fluoralkānus un jodalkānus:



\* Elektrofilis – elektro + fils – no grieķu valodas vārda *phileo* – mīlu.

Fluoralkānus un jodalkānus, kā zināms, nevar iegūt no alkāniem aizvietošanas reakcijās.

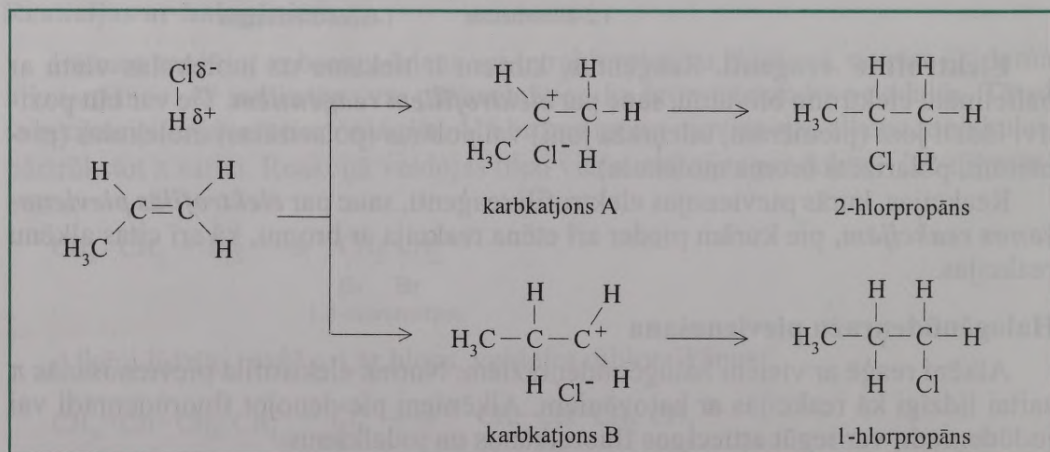
**Markovņikova\* likums.** Ja halogēnūdeņradis pievienojas propēna molekulai, iespējama divu dažādu produktu rašanās, piemēram, reakcijā ar hlorūdeņradi varētu rasties 2-hlorpropāns un 1-hlorpropāns:



**Alkēnu reakcijās ar halogēnūdeņražiem ūdeņraža atoms vienmēr pievienojas pie tā oglekļa atoma, kurš jau saistīts ar vairākiem ūdeņraža atomiem, bet halogēna atoms pievienojas pie tā oglekļa atoma, pie kura ūdeņraža atomu ir mazāk (Markovņikova likums).**

Tātad propēna reakcijā ar hlorūdeņradi rodas galvenokārt 2-hlorpropāns. Otrs izomērs veidojas niecīgos daudzumos. Markovņikova likuma būtība izskaidrojama ar abu iespējamo reakcijas starpproduktu dažādu stabilitāti. Abiem reakcijas variantiem ir atšķirīgas entalpijas izmaiņas\*\*.

**Reakcijas mehānisms.** Hlorūdeņraža pievienošanās alkēnam notiek pēc elektrofilās pievienošanās mehānisma, līdzīgi kā alkēnu reakcijās ar halogēniem. Taču, propēnam reaģējot ar halogēnūdeņradi, iespējama divu dažādu starpproduktu – karbkatjona\*\*\* A un karbkatjona B veidošanās:

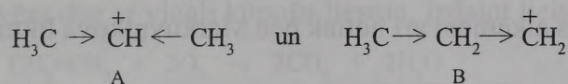


\* **Vladimirs Markovņikovs** (1837–1904), ķīmiķis organiķis, veicis pētījumus organiskās ķīmijas teorijā, organiskajā sintēzē un naftas ķīmijā, Pēterburgas universitātes profesors.

\*\* Entalpijas izmaiņa  $\Delta H$  ir enerģijas daudzums, ko sistēma siltuma veidā uzņem no apkārtējās vides vai tai atdod (ja  $p=\text{const}$ ).

\*\*\* Karbkatjons ir oĢļūdeņraža atlikums ar pozitīvu lādiņu  $\text{R}_3\text{C}^+$ .

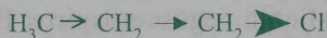
Abi karbkatjoni atšķiras ar savu stabilitāti:



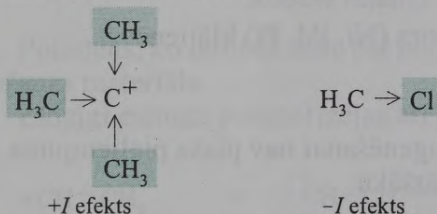
**Indukcijas efekts.** Piesātinātajām alkilgrupām piemīt spēja virzīt  $\sigma$  saišu elektronus pozitīvi lādētā oglekļa atoma virzienā, t.i., darboties kā elektronu donoriem (to apzīmē ar bultiņu uz saites elektronu pārvietošanās virzienā).

**Atomu vai atomu grupu ietekmi uz  $\sigma$  saišu elektronu blīvuma sadalījumu molekulā sauc par indukcijas efektu ( $\pm I$  efekts).**

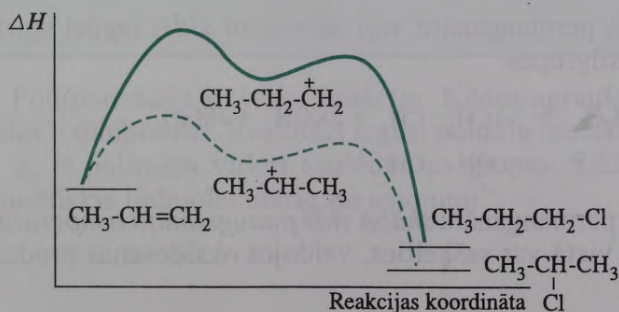
Indukcijas efekts pamatojas uz atomu dažādu elektronegativitāti. Jo lielāka ir starpība starp atomu elektronegativitātēm, jo polārāka ir saite starp tiem un spēcīgāk indukcijas efekts izplatās pa visu molekulu. Tomēr indukcijas efekts strauji samazinās ar katru nākamo saiti:



Elektronondonora ietekme ir pozitīvs indukcijas efekts ( $+I$ ), piemēram,  $+I$  piemīt alkilgrupām, bet elektronakceptora ietekme – negatīvs indukcijas efekts ( $-I$ ) piemīt, piemēram, hlora atomam hlormetāna molekulā:



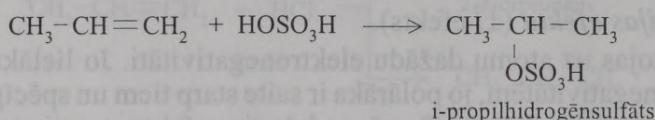
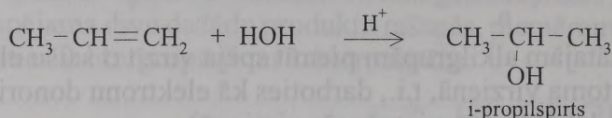
Propēna reakcijā ar hlorūdeņradi karbkatjonu A stabilizē divas metilgrupas, kas ar savu elektronondonoro iedarbību ( $+I$ ) samazina pozitīvo lādiņu uz C atoma. Karbkatjons A tiek stabilizēts no abām pusēm. Turpretī karbkatjons B tiek stabilizēts tikai no vienas puses un, ņemot vērā  $I$  efekta straujo samazināšanos C virknē, etilgrupas  $+I$  efekts nav daudz lielāks par metilgrupas  $+I$  efektu. Līdz ar to karbkatjons B ir mazāk stabils. To apliecina arī reakcijas entalpijas diagramma (2.19.att). Tātad 2-hlorpropāna rašanās ir enerģētiski izdevīgāka, un tas ir galvenais reakcijas produkts.



2.19. att. Elektrofīlās pievienošanas reakcijas entalpijas diagramma.

## Ūdens un skābju pievienošanās

Ūdens un skābju pievienošanās alkēniem arī notiek pēc Markovņikova likuma:

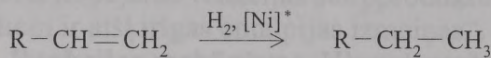


Propēna reakciju ar ūdeni izmanto rūpniecībā izopropilspirta iegūšanai.

Laižot pār katalizatoru etēna un ūdens tvaika maisījumu, iegūst etilspirtu. Etilspirta ražošanai izmanto arī etilhidrogēnsulfātu, kas rodas, etēnam reaģējot ar sērskābi.

## Hidrogenēšana

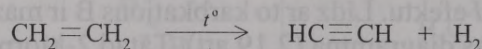
Alkēniem ūdeņradis pievienojas katalizatora (Ni, Pd, Pt) klātienē:



Šajās reakcijās rodas alkāni. Alkēnu hidrogenēšanai nav plaša pielietojuma, jo tajā no sarežģītāka savienojuma iegūst vienkāršāku.

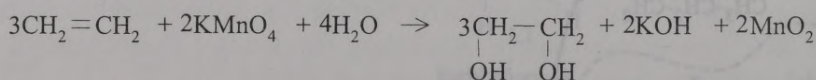
## Pirolīze

Līdzīgi alkēniem paaugstinātā temperatūrā bez gaisa piekļuves alkēnu molekulas atšķel ūdeņradi, veidojot oġļūdeņražus ar trīskāršo saiti (alkīnus):



## Oksidēšana

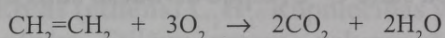
Oksidējot alkēnus ar kālija permanganātu *vāji sārmainā vidē*, iegūst spirtus, kuru molekulā ir divas hidroksilgrupas:



Alkēnus oksidējot ar kālija permanganātu *skābā vidē paaugstinātā temperatūrā*, to molekulas divkāršās saites vietā var sašķelties, veidojot oksidēšanās produktu maisījumu.

\* Viela kvadrātiekvās ir katalizators.

Alkēni, it sevišķi gāzveida un viegli gaistošie alkēni, līdzīgi alkāniem deg. Alkēni deg ar viegli kūpošu liesmu, izdalot lielu enerģijas daudzumu:

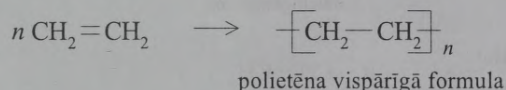
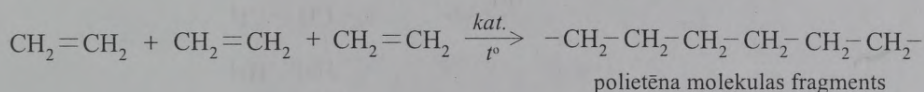


### Polimerizācija

Svarīga rūpnieciska nozīme ir alkēnu *polimerizācijas reakcijām*, kuras ir daudzu praksē lietojamu polimērmateriālu iegūšanas pamatā.

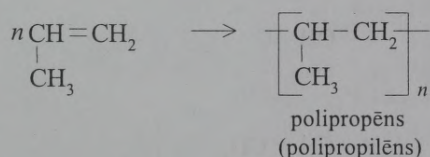
Katalizatora klātbūtnē un paaugstinātā temperatūrā alkēnu molekulas var savienoties cita ar citu, veidojot garas virknes. Polimerizācijas reakcija notiek, pārtrūkstot  $\pi$  saitēm.

*Polietēna* veidošanos no etēna shematiski var attēlot šādi:



Polietēns, ko ikdienā sauc par *polietilēnu*, ir plaši izplatīts celtniecības un iesaiņošanas materiāls.

Līdzīgi etēnam polimerizējas arī propēns:



Alkēnu polimerizācijas reakcijas attēlo šāda vispārīga shēma:



Polimerizācija ir *ķēdes reakcija*. Ķēdes apraušanai parasti izmanto speciālas vielas – inhibitorus. Rezultātā iegūst neitrālu molekulu  $Z_1-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-Z_2$ , kur  $Z_1$  un  $Z_2$  ir polimēra virkni noslēdzošas grupas. Sīkāk par polimēriem sk. nodaļā “Sintētiskie lielmolekulārie savienojumi”.

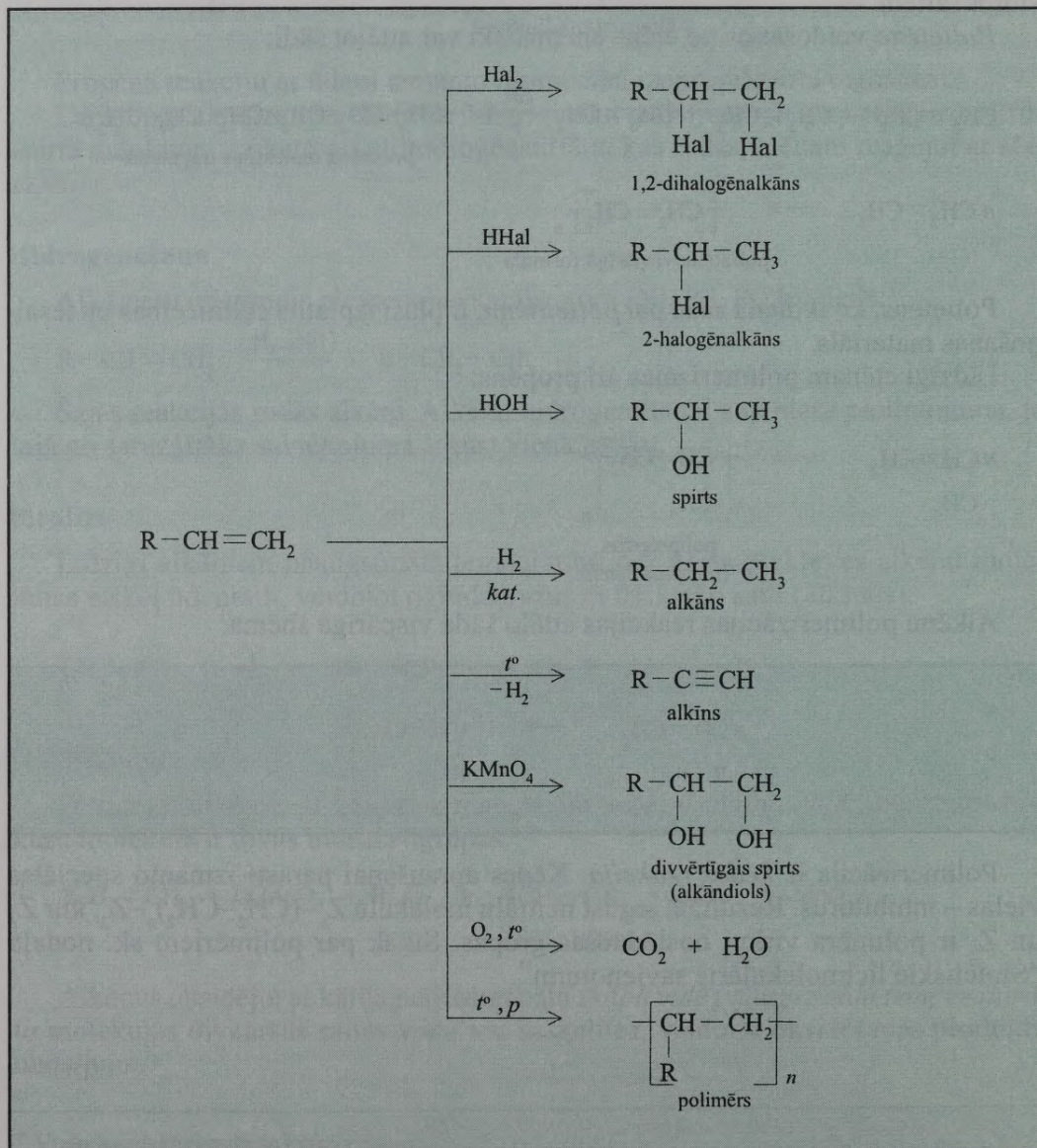
## Divkāršās saites pierādīšana

Alkēnu ķīmiskās īpašības nosaka divkāršā saite  $C=C$ , tāpēc *divkāršo saiti*  $C=C$  sauc par *alkēnu funkcionālo grupu*.

Alkēnu funkcionālās grupas *pierādīšanai* parasti izmanto reakciju *ar broma šķīdumu* ūdenī vai tetrahlormetānā. Papildus var izmantot arī reakciju *ar kālija permanganāta šķīdumu*, lai gan daudzi citi organiskie savienojumi arī viegli oksidējas. Šo reakciju veic bāziskā vidē. Abās alkēnu pierādīšanas reakcijās novēro šķīdumu atkrāsošanos.

## Alkēnu ķīmiskās īpašības

2.3. shēma



## 2.3.6. ALKĒNU SVARĪGĀKIE PĀRSTĀVJI UN TO IZMANTOŠANA

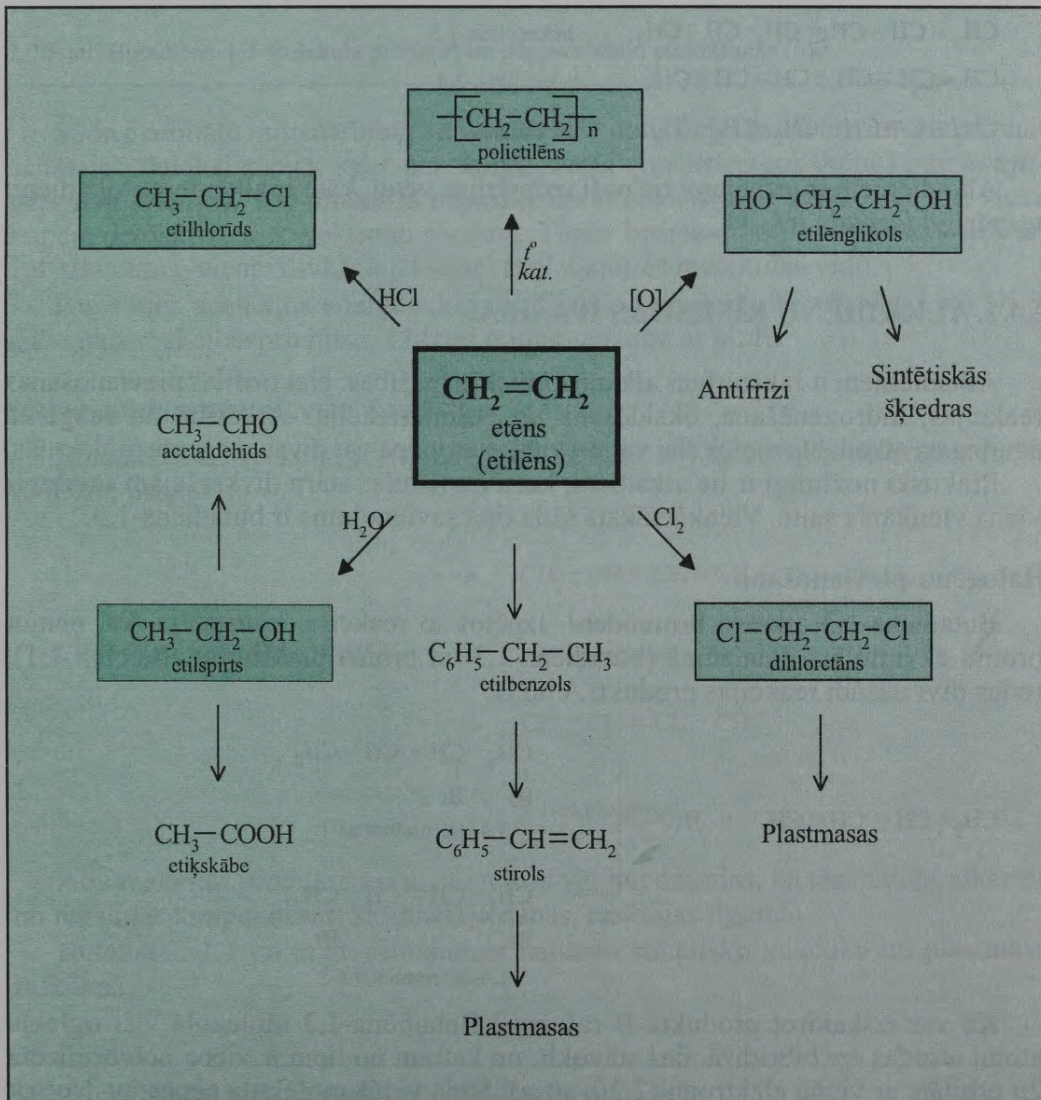
**Etēns (etilēns)  $C_2H_4$ .** Rūpniecības vajadzībām etilēnu iegūst no naftas pārstrādes gāzēm. Etilēnu izmanto galvenokārt etilspirta, etiķskābes aldehīda, halogēnatvasinājumu un polietilēna iegūšanai (2.4. shēma).

Etilēns ir pieejama un ekonomiski izdevīga izejviela dažādu ķīmisko produktu rūpnieciskai ražošanai. Tas ir ķīmiski aktīvāks par alkāniem, tāpēc tā izmantošana saistīta ar mazāku enerģijas patēriņu.

**Etēna homologi.** *Propēnu* (propilēnu), kā arī *butēnu-1* un *butēnu-2* (butilēnus) izmanto spirtu un polimēru ieguvei. Alkēnus iegūst no dabasgāzes un naftas.

Etēna izmantošana

2.4. shēma



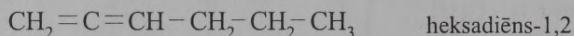
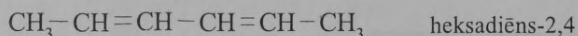
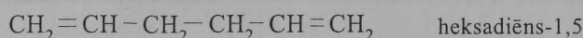
## 2.4. ALKADIĒNI

Ir pazīstami nepiesātināti oĢĻūdeņraži ar divām vai vairākām divkārsajām saitēm molekulā.

**OĢĻūdeņražus, kuru molekulā ir divas divkārsās saites, sauc par *alkadiēniem*.**

### 2.4.1. ALKADIĒŅU UZBŪVE UN NOMENKLATŪRA

Alkadiēnu molekulās ir divas divkārsās saites, tāpēc to nosaukumos ir izskaņa **-diēns**. Abas divkārsās saites molekulā var atrasties dažādās vietās:



Alkadiēniem ir iespējami tie paši izomērijas veidi, kādi ir alkēniem. Alkadiēnu vispārīgā formula ir  $\text{C}_n \text{H}_{2n-2}$ .

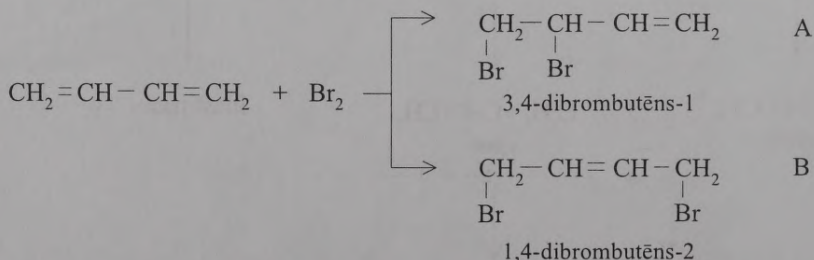
### 2.4.2. ALKADIĒŅU ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

Alkadiēniem ir raksturīgas alkēnu ķīmiskās īpašības: elektrofilās pievienošanas reakcijas, hidrogenēšana, oksidēšana un polimerizācija. Atkarībā no reaģenta daudzuma alkadiēna molekulai var pievienoties viena vai divas reaģenta molekulas.

Praktiski nozīmīgi ir tie alkadiēni, kuru molekulās starp divkārsajām saitēm ir viena vienkāršā saite. Vienkārsākais šāda tipa savienojums ir butadiēns-1,3.

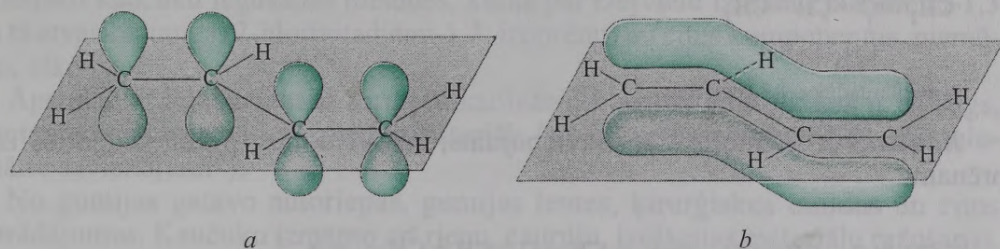
#### Halogēnu pievienošana

Butadiēns-1,3 atkrāso bromūdeni. Izpētot šo reakciju, konstatēja, ka, ņemot bromu ekvimolārā daudzumā (butadiēna-1,3 un broma daudzumu attiecība 1:1), rodas divi dažādi reakcijas produkti A un B:



Kā var izskaidrot produkta B rašanos? Butadiēna-1,3 molekulā visi oglekļa atomi atrodas  $sp^2$  hibridizācijas stāvoklī, un katram no tiem ir viena nehibridizēta  $2p$  orbitāle ar vienu elektronu (2.20. att.a). Šādā veidā molekula nepastāv. Notiek

savstarpēja šo četru nehibridizēto  $2p$  orbitāļu pārklāšanās. Pārklāšanās rezultātā veidojas kopējs elektronu mākonis ar diviem elektronu blīvuma maksimumiem virs un zem molekulas plaknes (2.20. att. b).



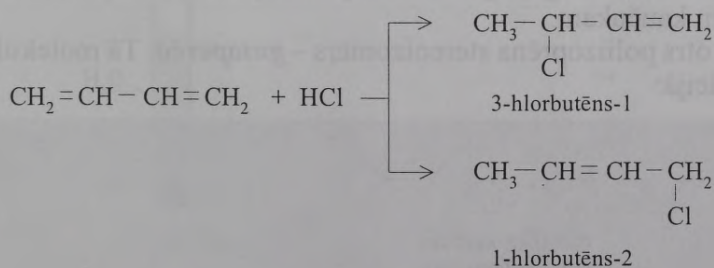
2.20. att. Butadiēna-1,3 molekula pirms(a) un pēc  $p$  orbitāļu pārklāšanās (b).

Šādu  $p$  orbitāļu mijiedarbību, kuras rezultātā notiek elektronu blīvuma izlīdzināšanās jeb delokalizācija, sauc par **konjugāciju**\* un attiecīgos diēnus par **konjugētajiem diēniem**. To molekulās nepastāv divas atsevišķas  $\pi$  saites, bet gan viena kopēja delokalizēta  $\pi$  elektronu sistēma. Tāpēc broma atomi var pievienoties arī 1,4-stāvokļos, vienai divkāršajai saitei saglabājoties molekulas vidū.

Parastajos apstākļos enerģētiski izdevīgāka ir produkta B rašanās, kurš arī ir galvenais reakcijas produkts. Līdzīgi notiek reakcija ar hloru.

### Halogēnūdeņražu pievienošana

Butadiēna-1,3 reakcijā ar hlorūdeņradi saskaņā ar Markovņikova likumu rodas šādi divi produkti:



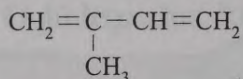
Abu reakcijas produktu masu attiecības var būt dažādas, un tās mainās atkarībā no reakcijas temperatūras, šķīdinātāja dabas, reakcijas ilguma.

Butadiēnu-1,3 un tā atvasinājumus izmanto sintētisko kaučuku un plastmasu ražošanā.

\* No latīņu valodas vārda *coniugatio* – savienošana, saistīšana.

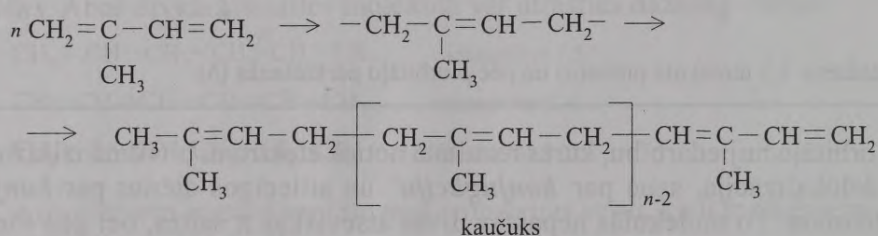
## 2.4.3. KAUČUKS

Daudzu dabasvielu uzbūves pamatā ir 2-metilbutadiēns-1,3, kura vēsturiskais nosaukums ir *izoprēns*:



2-metilbutadiēns-1,3 (izoprēns)

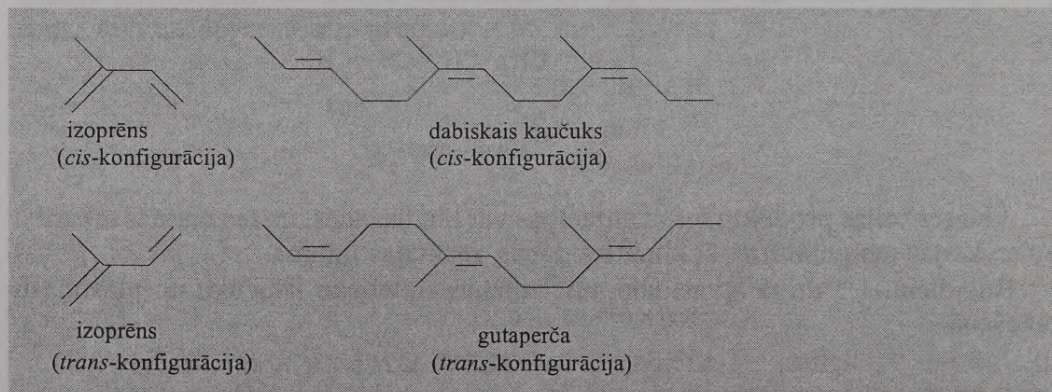
**Kaučuks** ir lielmolekulārs savienojums, kas veidojies, polimerizējoties izoprēnam:



**Dabisko kaučuku** iegūst no kaučukkoka pienveida sulas – lateksa. Šajā sulā (emulsijā) sīku pilienu veidā atrodas kaučuks. Emulsiju žāvējot vai karsējot, rodas elastīga masa – jēlkaučuks. Kaučuku iegūt prata jau senos laikos.

Pirmie mēģinājumi iegūt **sintētisko kaučuku**, polimerizējot izoprēnu, bija neveiksmīgi. Iegūtais materiāls bija lipīgs un pilnīgi nederīgs praktiskai lietošanai. Kā izrādījās, dabiskajā kaučukā saišu veidošanās notiek fermentu klātienē pēc noteikta mehānisma, un visai polimēra molekulai ir *cis*-konfigurācija. Mākslīgi iegūtajam izoprēnkaučukam bija gan *cis*-, gan *trans*-forma. Vēlāk atrada speciālu katalizatoru, ar kura līdzdalību varēja iegūt tīru *cis*-poliizoprēnu, kas īpašību ziņā bija ļoti tuvs dabiskajam kaučukam.

Dabā sastopams arī otrs poliizoprēna stereoizomērs – **gutaperča**. Tā molekulas atrodas *trans*-konfigurācijā:



Gutaperča ir ievērojami cietāka par dabisko kaučuku un nav elastīga.

Pirmo sintētiskā kaučuka ražošanas metodi izstrādāja krievu ķīmiķis organiķis S.Ļebedevs\* 1932. gadā, polimerizējot butadiēnu-1,3. Butadiēnu-1,3 viņš ieguva vienstadijas sintēzē no etilspirta un polimerizāciju veica nātrija klātienē.

Lai uzlabotu kaučuku īpašības (elastību, izturību), tagad ir izstrādātas citas sintētisko kaučuku iegūšanas metodes, kurās par izejvielu izmanto butadiēnu-1,3 vai tā atvasinājumus (2-hlorbutadiēnu-1,3, izoprēnu) un citus komponentus, piemēram, alkēnus.

Apstrādājot jēlkaucuku ar sēru (vulkanizācija), iegūst *gumiju*, kas ir elastīgs, triecienizturīgs un nodilumizturīgs materiāls (sk. arī nodaļu "Sintētiskie lielmolekulārie savienojumi").

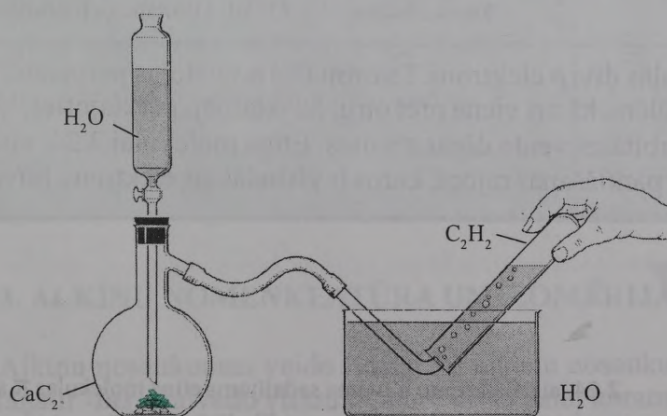
No gumijas gatavo autoriepas, gumijas lentes, ķirurģiskos cimdus un citus izstrādājumus. Kaučuku izmanto arī riepu, cauruļu, izolācijas materiālu ražošanai.

## 2.5. ALKĪNI

**Ogļūdeņražus, kuru molekulās ir viena trīskāršā saite, sauc par *alkīniem*. Alkīni pieder pie *nepiesātinātajiem ogļūdeņražiem*.**

Sastopami arī tādi nepiesātinātie ogļūdeņraži, kuru molekulā ir divas vai vairākas trīskāršās saites. Vienā molekulā var būt arī divkāršā un trīskāršā saite.

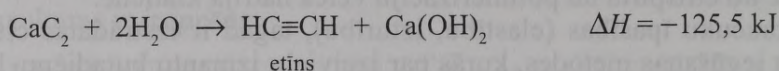
Kalcija karbīdam reaģējot ar ūdeni, strauji izdalās gāze (2.21.att.). Šī gāze līdzīgi etēnam atkrāso bromūdeni. Nosakot šīs gāzes kvalitatīvo sastāvu, var pārliecināties, ka tā sastāv tikai no oglekļa un ūdeņraža atomiem. Kvantitatīvā analīze rāda, ka elementu daudzumu attiecība molekulā ir 1:1. Eksperimentāli noteiktā molmasa ir 26 g/mol, tātad molekulformulai jābūt  $C_2H_2$ . Šādam sastāvam atbilst struktūrformula



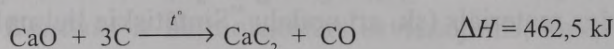
2.21. att. Etīna iegūšana.

\* Sergejs Ļebedevs (1874–1934). Pētījis nepiesātinātu savienojumu polimerizāciju, izomerizāciju un hidrogenēšanu, reakciju kinētiku un mehānismu.

ar trīskāršo saiti starp oglekļa atomiem. Tas ir vienkāršākais alkīns – *etīns*, ko praksē parasti sauc par *acetilēnu*.

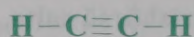


Kalcija karbīdu iegūst, karsējot dedzinātos kaļķus (no kaļķakmens) un koksli elektriskajā lokā 2500 °C temperatūrā:



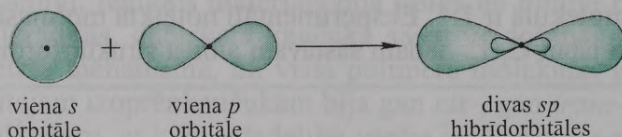
### 2.5.1. ETĪNA MOLEKULAS UZBŪVE

*Etīna* molekulā starp oglekļa atomiem ir trīskāršā saite (2.22. att.).



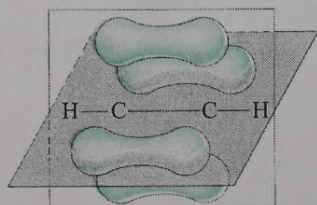
2.22. att. Etīna molekulas uzbūve.

Veidojoties trīskāršajai saitei etīna molekulā, no katra oglekļa atoma viena  $2s$  orbitāle un viena  $2p$  orbitāle veido divas  $2sp$  hibrīdorbitāles, kas atrodas uz vienas taisnes (2.23. att.). Tā ir orbitāļu *sp* hibrīdizācija.



2.23. att. Orbitāļu *sp* hibrīdizācija.

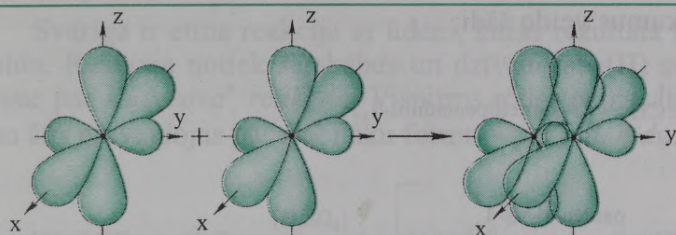
Hibrīdizācijā nepiedalās divi  $p$  elektroni. To orbitāles novietojas perpendikulāri attiecībā pret hibrīdorbitālēm, kā arī viena pret otru. Savstarpēji pārklājoties, abu C atomu nehibridizētās  $p$  orbitāles veido divas  $\pi$  saites. Etīna molekulai 2.24. attēlā  $\pi$  saitēm parādīti  $p$  orbitāļu pārklāšanās rajoni, kuros ir vislielākais elektronu blīvums.



2.24. att. Elektronu blīvuma sadalījums etīna molekulas  $\pi$  saitēs, kuras atrodas savstarpēji perpendikulārās plaknēs.

Katrs etīna molekulas oglekļa atoms, izmantojot vienu  $sp$  hibrīdorbitāli, veido  $\sigma$  saiti ar otru oglekļa atomu, bet, izmantojot otru  $sp$  hibrīdorbitāli, veido  $\sigma$  saiti ar ūdeņraža atomu. Visi etīna molekulas atomi atrodas uz vienas taisnes, tātad *etīna molekula ir lineāra*.

Trīskāršā saite sastāv no divām  $\pi$  saitēm un vienas  $\sigma$  saites (2.25. att.).



2.25. att. Trīskāršās saites veidošanās etīna molekulā.

Trīskāršā saite  $C\equiv C$  ir īsāka par vienkāršo saiti  $C-C$  un divkāršo saiti  $C=C$ , un tās garums ir 120 pm.

### 2.5.2. ALKĪNU HOMOLOGU RINDA

Līdzīgi kā metāns un etēns, arī etīns veido homologu rindu. Etīna homologu – alkīnu molekulās ir viena trīskāršā saite  $C\equiv C$ .

Alkīnu *vispārīgā formula* ir  $C_n H_{2n-2}$ .

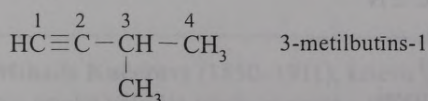
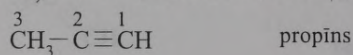
Etīna homologi

2.5. tabula

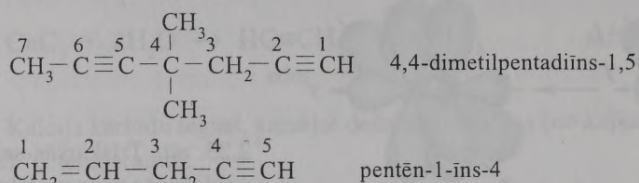
Molekul-formula	Struktūrformula	Nosaukums	Saīsinātā struktūrformula	Viršanas temperatūra, °C
$C_2H_2$	$HC\equiv CH$	etīns	$\equiv$	-84
$C_3H_4$	$HC\equiv C-CH_3$	propīns	$\equiv -$	-23
$C_4H_6$	$HC\equiv C-CH_2-CH_3$	butīns-1	$\equiv \text{---}$	9
$C_4H_6$	$CH_3-C\equiv C-CH_3$	butīns-2	$- \equiv -$	27
$C_5H_8$	$HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$	pentīns-1	$\equiv \text{---}$	40
$C_5H_8$	$CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3$	pentīns-2	$- \equiv \text{---}$	56
$C_5H_8$	$HC\equiv C-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH}-CH_3$	3-metilpentīns-1	$\equiv \text{---}$	29

### 2.5.3. ALKĪNU NOMENKLATŪRA UN IZOMĒRIJA

Alkīnu nosaukumus veido līdzīgi kā alkēnu nosaukumus. Alkīnu nosaukumu izskaņa ir **-īns**. Galveno virkni numurē no tā gala, kuram tuvāk ir trīskāršā saite:



Savienojumiem, kas satur divas trīskāršās saites vai vienu divkāršo saiti un vienu trīskāršo saiti, nosaukumus veido šādi:



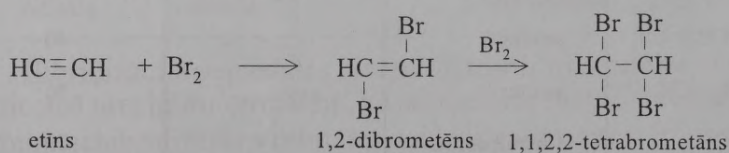
Alkīniem iespējama *C virknes izomērija* un trīskāršās saites vietas izomērija.

### 2.5.4. ALKĪNU FIZIKĀLĀS UN ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

Fizikālo īpašību ziņā alkīni ir līdzīgi alkāniem un alkēniem. Etīns ir bezkrāsas gāze, kam tīrā veidā piemīt vāji saldēna smarža. Tipiskā “karbīda smarža” raksturīga tehniskajam, no kalcija karbīda iegūtajam etīnam. Ūdenī etīns šķīst ļoti maz, bet sevišķi labi šķīst acetonā. Vienā litrā acetona 12<sup>5</sup> Pa (≈12 atm) spiedienā izšķīst 300 l etīna. Etīns sadeg ar ļoti spožu un stipri kūpošu liesmu. Etīna un gaisa maisījums ir *eksplozīvs*.

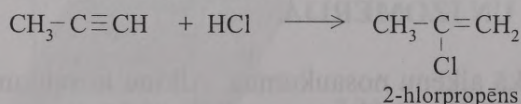
#### Halogēnu pievienošana

Etīns atkrāso bromūdeni. Bromūdeņraža izdalīšanos šajā reakcijā nekonstatē. Tātad notikusi pievienošanas reakcija. Bromu pievienošanās alkīniem notiek (līdzīgi kā alkēniem) pēc *elektrofilās pievienošanas mehānisma*. Trīskāršās saites π elektroni ciešāk saistīti molekulā salīdzinājumā ar divkāršo saiti, tāpēc etīns reaģē ar bromu lēnāk nekā, piemēram, etēns. Pievienošanas reakcijās alkīni var pievienot vienu vai divas reaģenta molekulas atkarībā no reaģenta daudzuma:

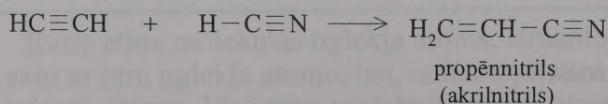


#### Halogēnūdeņražu pievienošana

Halogēnūdeņražu pievienošana norisinās saskaņā ar *Markovņikova likumu*:



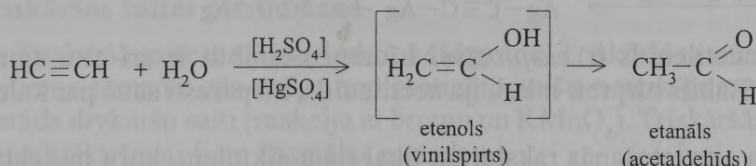
Līdzīgi noris reakcija ar cianūdeņražskābi:



Akrlitrilu izmanto sintētisko šķiedru ieguvei.

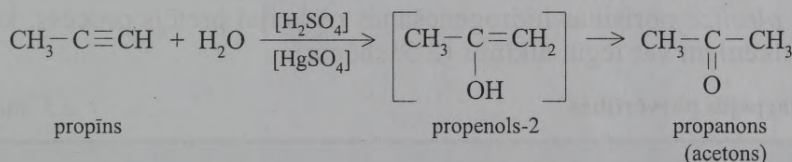
## Reakcija ar ūdeni

Svarīga ir etīna reakcija ar ūdeni, kuras rezultātā iegūst etanālu jeb acetaldehīdu. Reakcija notiek sērskābes un dzīvsudraba(II) sulfāta klātienē. Šo reakciju sauc par *Kučerova\* reakciju*. Vispirms rodas nepiesātināts spirts, kas ir nestabils un ātri pārveidojas par stabilāku formu – par *aldehydu*:



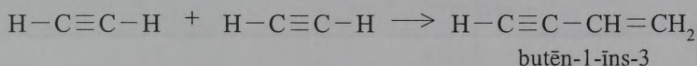
Etenola un etanāla molekulas atšķiras viena no otras ar ūdeņraža atoma atrašanās vietu. Abas molekulas var pārvērsties viena otrā. Šī pārvērtība ir izomērijas īpašs gadījums, ko sauc par *tautomēriju\**. Abi savienojumi būtībā ir viena savienojuma divas *tautomērās formas*, no kurām viena parasti ir stabilāka par otru. Vienas vai otras tautomērās formas stabilitāte bieži ir atkarīga no vides pH.

Arī etīna homologi pievieno ūdeni pēc Markovņikova likuma. Šajās reakcijās veidojas *ketoni*:

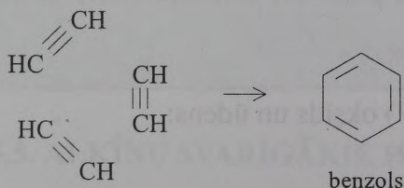


## Etīna dimerizācija un trimerizācija

Pievienojoties pie etīna trīskāršās saites otrai etīna molekulai, rodas dimērs – butēn-1-īns-3, ko sauc arī par vinilacetilēnu (vinilgrupa  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ). Reakcijai ir rūpnieciska nozīme.



Speciāla katalizatora klātbūtnē ar 88% iznākumu no etīna ir izdevies iegūt tā ciklisku trimēru – benzolu:

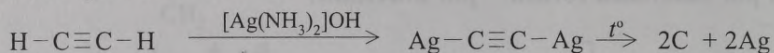


\* Mihails Kučerovs (1850–1911), krievu ķīmiķis organīķis.

\*\* No grieķu valodas vārdiem *tauto* – tas pats, *meros* – daļa.

### Aizvietošanas reakcijas

Saite C-H etīna molekulā ir stipri polārāka nekā saite C-H etēna vai etāna molekulā. Etīnam piemīt *vājas skābes īpašības* ( $pK_a^* \approx 22$ ). Ja etīnu ievada sudraba nitrāta amonjakālā šķīdumā, izgulsnējas grūti šķīstošais sudraba acetilenīds, kas sildot viegli sadalās:

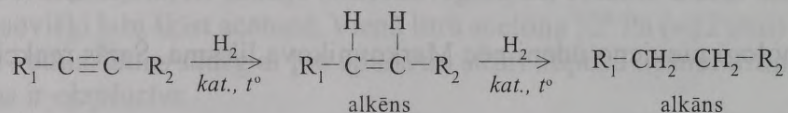


Sauss sudraba acetilenīds ir *eksplozīvs*. Līdzīgi nestabili ir arī citu smago metālu acetilenīdi. Stabils turpreti ir kalcijs acetilenīds, ko parasti sauc par kalcijs karbīdu\*\*.

Ūdeņraža atoma aizvietošanās raksturīga tikai tiem alkīniem, kuru molekulās trīskāršā saite atrodas starp 1. un 2. oglekļa atomu (molekulas galā).

### Hidrogenēšana

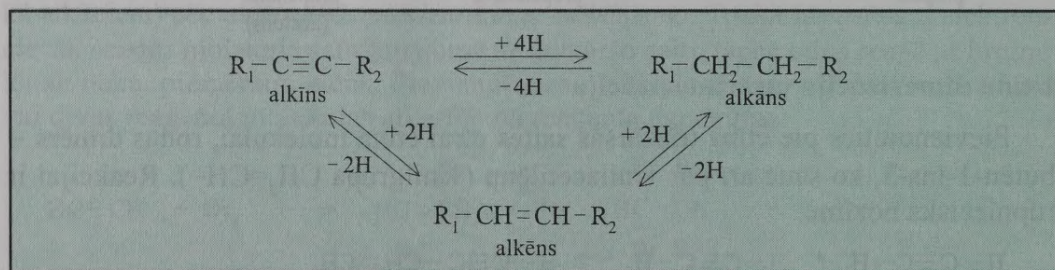
Alkīnus katalītiski hidrogenējot, iegūst alkānus vai alkēnus:



Ogļūdeņražu *pirolizē* norisinās hidrogenēšanas reakcijai pretējs process, kurā no alkāniem un alkēniem var iegūt alkīnus (2.5. shēma).

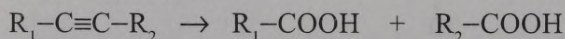
Ogļūdeņražu savstarpējās pārvērtības

2.5. shēma

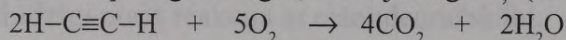


### Oksidēšanās

Alkīni viegli oksidējas. Reakcijās ar spēcīgiem oksidētājiem (ar kālija permanganātu vai ar kālija dihromātu skābā vidē) pārtrūkst trīskāršā saite, un rodas divas karbonskābes:



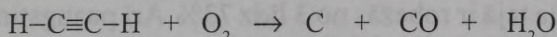
Etīnam pilnīgi sadegot, veidojas oglekļa(IV) oksīds un ūdens:



\*  $pK_a = -\lg K_a$ , kur  $K_a$  – skābes disociācijas konstante (indekss a – no angļu valodas vārda *acid* – skābe).

\*\* Karbīdi satur  $\text{C}^{4-}$  jonus, turpreti acetilenīdi –  $\text{C}_2^{2-}$  jonus.

Etīnam sadegot nepilnīgi, rodas ogleklis (kvēpi):



Etīns gaisā deg tik strauji, ka gaiss nespēj piekļūt pietiekamā daudzumā un rodas ogleklis, kura sīkās daļiņas spīd un piešķir liesmai dzeltenu krāsu.

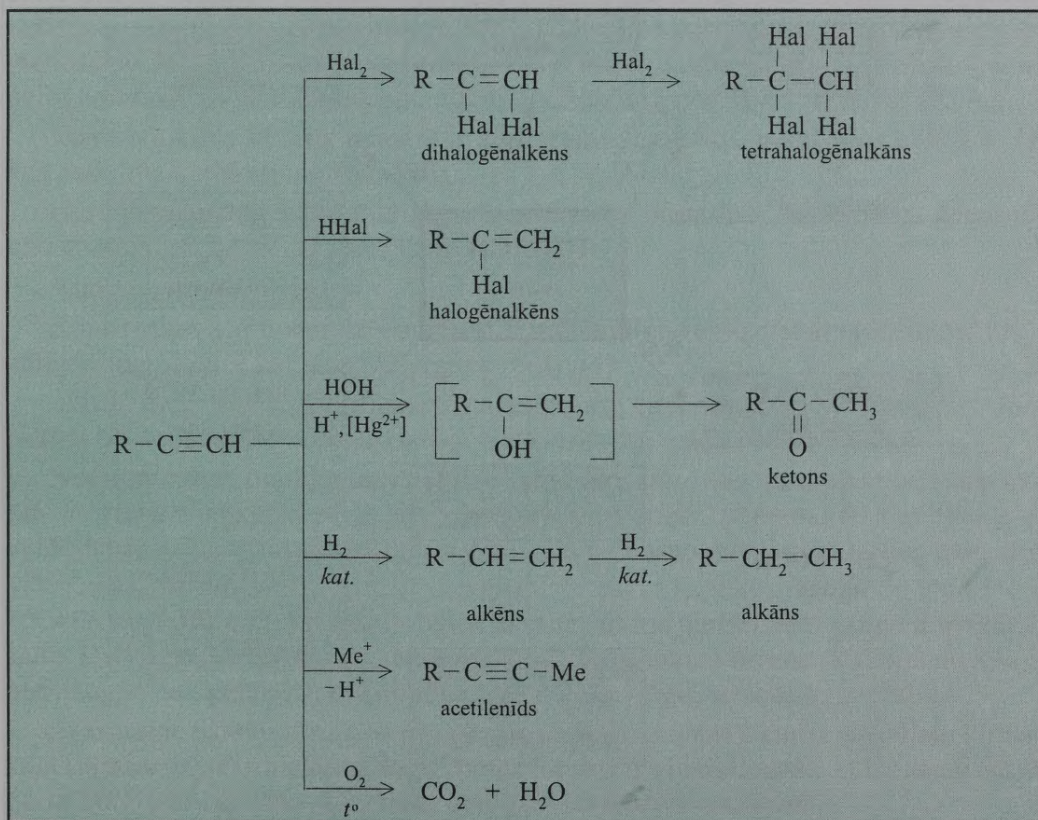
### Trīskāršās saites pierādīšana

Trīskāršā saite ir alkīnu *funkcionālā grupa*. Trīskāršās saites pierādīšanai savienojumos izmanto tās pašas nepiesātināto saišu noteikšanas reakcijas, ar kurām pierāda divkāršo saiti (reakcija ar bromu un  $\text{KMnO}_4$ ). Trīskāršās saites un divkāršās saites atšķiršanai lieto speciālas metodes.

Alkīnu ķīmiskās īpašības apkopotas 2.6. shēmā.

#### Alkīnu ķīmiskās īpašības

2.6. shēma



### 2.5.5. ALKĪNU SVARĪGĀKIE PĀRSTĀVJI UN TO IZMANTOŠANA

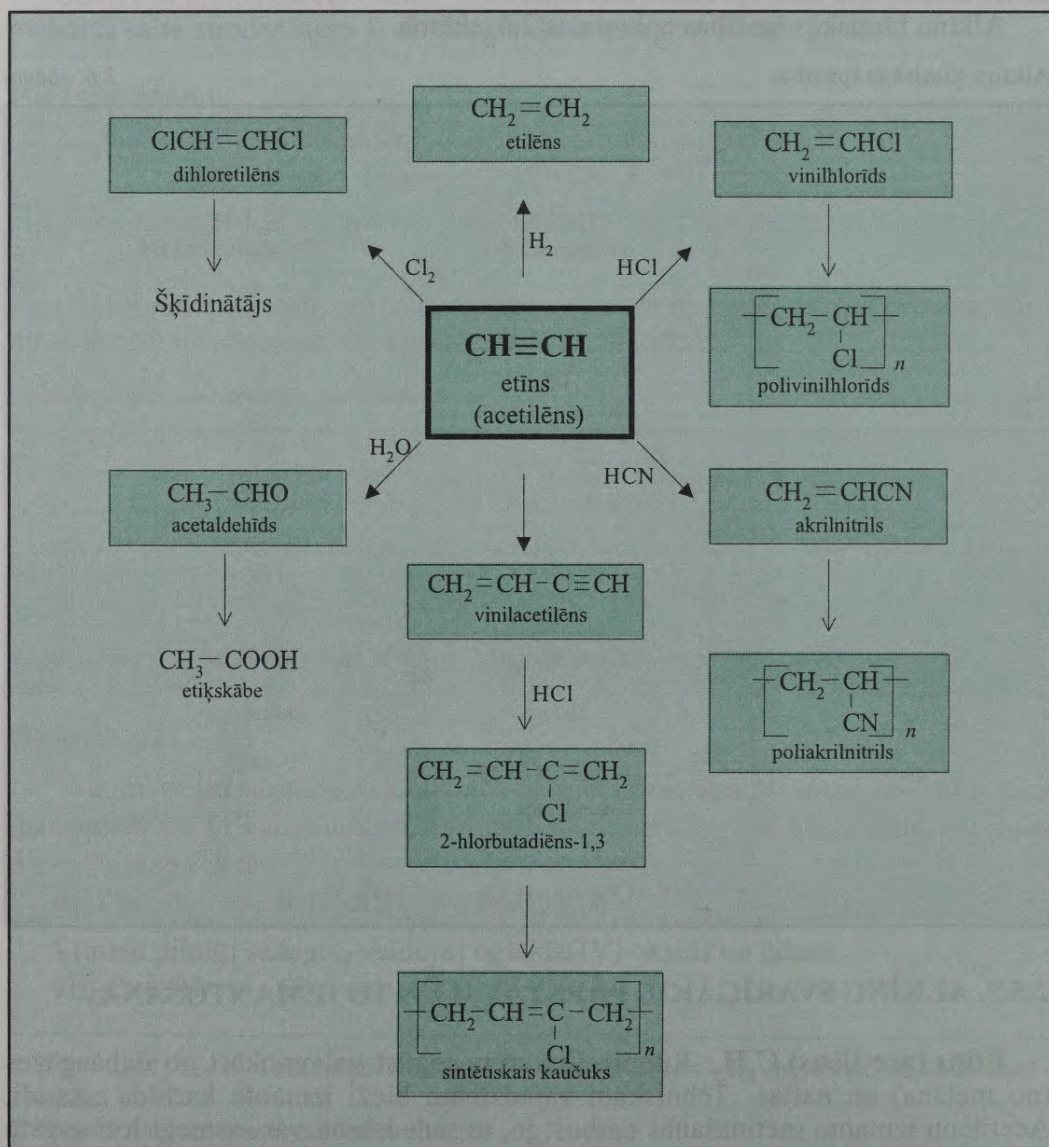
**Etīns (acetilēns)  $\text{C}_2\text{H}_2$ .** Rūpniecībā etīnu iegūst galvenokārt no dabasgāzes (no metāna) un naftas. Tehniskām vajadzībām bieži izmanto karbīda metodi. Acetilēnu izmanto metināšanas darbos, jo, to sadedzinot, var sasniegt ļoti augstu

temperatūru  $>3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Strādāt ar acetilēnu ir bīstami, jo etīna un gaisa maisījums ir eksplozīvs, ja acetilēna tilpumdaļa tajā ir robežās no 3 līdz 73%. Arī paaugstinātā spiedienā vai sašķidrinātā veidā acetilēnam ir tieksme sadalīties ar sprādzienu, sevišķi karsējot vai trieciena rezultātā. Šī nestabilitāte izskaidrojama ar to, ka acetilēnam sadaloties elementos, atbrīvojas liels enerģijas daudzums. Tāpēc acetilēnu uzglabā izturīgos tērauda balonos nelielā spiedienā acetona šķīdumā.

Acetilēns ir vērtīga izejviela daudzās sintēzēs (2.7. shēma), tomēr acetilēna nozīme ķīmiskajā rūpniecībā pakāpeniski mazinās, jo tā vietā ekonomiski izdevīgāk ir izmantot etilēnu.

### Etīna izmantošana

2.7. shēma



## KOPSAVILKUMS

Nepiesātināto oġļudeņražu molekulās ir divkārsās saites un trīskārsās saites, kurām atbilst attiecīgi oglekļa atoma  $sp^2$  hibridizācija un  $sp$  hibridizācija. Alkēnu molekulās ir viena divkārsā saite, alkīnu molekulās – viena trīskārsā saite.

Alkēnu nosaukumu izskaņa ir *-ēns*, alkīnu – *-īns*. Nepiesātinātajiem oġļudeņražiem raksturīga *C virknes izomērija* un nepiesātinātās saites vietas izomērija. Alkēniem pastāv arī *ģeometriskā izomērija* jeb *cis- un trans-izomērija*.

Alkēnu homologu rindas vispārīgā formula ir  $C_n H_{2n}$ , alkīnu –  $C_n H_{2n-2}$ .

Nepiesātināto oġļudeņražu fizikālās īpašības līdzīgas piesātināto oġļudeņražu fizikālajām īpašībām.

Ķīmiskā ziņā alkēni ir ievērojami reaģētspējīgāki par alkāniem. Alkīnu ķīmiskā aktivitāte ir nedaudz mazāka nekā alkēniem. Visiem nepiesātinātajiem oġļudeņražiem ir raksturīgas *pievienošanas reakcijas*, kurās pārtrūkst  $\pi$  saite. Alkēnu pievienošanas reakcijas notiek pēc *elektrofilās pievienošanas mehānisma* (reakcijas ar halogēniem, halogēnūdeņražiem, ūdeni un skābēm), pēc *Markovņikova likuma*.

Markovņikova likuma pamatā ir alkilgrupu pozitīvais *indukcijas efekts (+I)*, kas palielina karbkatjona stabilitāti.

Oġļudeņražu divkārsās un trīskārsās saites var “piesātināt” reakcijās ar ūdeņradi katalizatora klātbūtnē. Rodas alkāni.

Alkēni polimerizējas.

Etīns reakcijā ar ūdeni dzīvsudraba sāļu klātbūtnē veido etanālu (acetaldēhīdu), pārējie homologu – ketonus (*Kučerova reakcija*).

*Alkīni*, kuru molekulās trīskārsā saite ir starp pirmo un otro C atomu, ir *vājas skābes* un veido sāļus – *acetilēnīdus*. Šie sāļi sausā veidā ir nestabili.

Nepiesātinātos oġļudeņražus ar divām divkārsajām saitēm molekulā, starp kurām ir viena vienkārsā saite, sauc par *konjugētajiem diēniem*. To molekulās ir veidojusies delokalizēta elektronu sistēma. Pievienošanas reakcijas notiek galvenokārt *1,4-stāvokļos*.

Alkēnu *funkcionālā grupa* ir divkārsā saite, alkīnu *funkcionālā grupa* ir trīskārsā saite. Divkārsās un trīskārsās saites *pierādīšanai* izmanto bromu šķīduma un kālija permanganāta šķīduma atkrāsošanos, kas notiek viegli, istabas temperatūrā.

Svarīgākie pārstāvji ir *etēns (etilēns)* un *etīns (acetilēns)*, kurus plaši lieto ķīmiskajā rūpniecībā. Pirmie homologu rindas locekļi ir viegli degoši. Ja tie sajaucas ar gaisu noteiktās tilpumu attiecībās, veidojas *eksplozīvi maisījumi*.

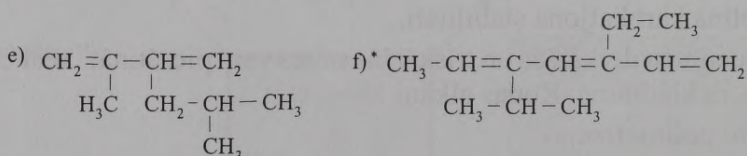
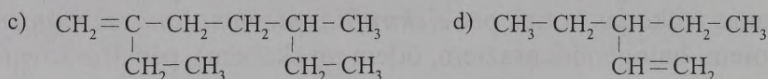
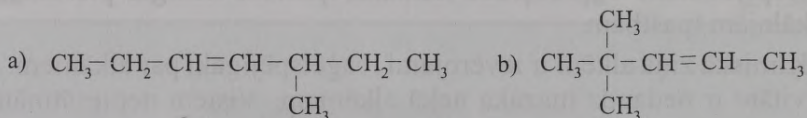
*Sintētiskie kaučuki* uzbūves ziņā ir analogi dabiskajam kaučukam. Tie ir izturīgi un elastīgi materiāli.

Apstrādājot jēlkaučuku ar sēru (vulkanizācija), iegūst *gumiju*. Gumiju ļoti plaši izmanto visdažādāko izstrādājumu ražošanai.



## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

1. Ko sauc par nepiesātinātajiem oĢĻŪDEŅRAŽIEM? Kā tos var iedalīt?
2. Formulējiet jēdzienus: a)  $sp^2$  hibridizācija,  $sp$  hibridizācija, funkcionālā grupa; b) elektrofilis reaģents, karbkatjons, indukcijas efekts; c) konjugācija, tautomērija, vulkanizācija!
- 3.\* Salīdziniet divkāršās saites C=C un trīskāršās saites C≡C garumu! Kā šo saišu garumu atšķirība izpaužas alkēnu un alkīnu ķīmiskajās īpašībās?
4. Kāpēc alkēni ir ķīmiski aktīvāki par alkāniem?
5. Nosauciet oĢĻŪDEŅRAŽUS pēc IUPAC nomenklatūras!



6. Nosauciet alkēnus un starp tiem atrodiet 1) pēc molekulu uzbūves identiskos alkēnus, 2) izomērus, kuri atšķiras ar divkāršās saites vietu, 3) izomērus ar dažādu oglekļa atomu virknes uzbūvi!
 

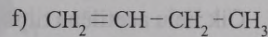
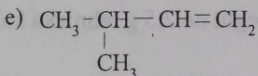
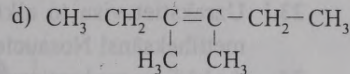
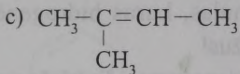
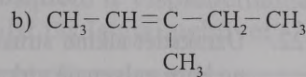
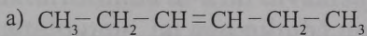
a)  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$       b)  $\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

c)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C=CH-CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$       d)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{-CH}_3 \\ || \\ \text{CH}_2 \end{array}$

e)  $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C-CH}_2\text{-CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$       f)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH=C-CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

g)  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$       h)  $\begin{array}{c} \text{CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
7. Uzrakstiet šādu oĢĻŪDEŅRAŽU struktūrformulas: a) 2-metilheksēns-3, b) 2,3-dimetilpentēns-1, c) 2,4,4-trimetilpentēns-2, d) 2,5,5-trimetilheptēns-3, e) 2,2,6-trimetiloktēns-4, f) 3,4-dietil-2-metilheksēns-3, g)\* 2-metil-4-izopropilheptatriēns-1,3,5, h)\* 3-metilpentadiēns-1,4!
8. Uzrakstiet struktūrformulas visiem nepiesātinātajiem oĢĻŪDEŅRAŽIEM, kuru sastāvu attēlo molekulformula  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ! Nosauciet tos!
9. Uzrakstiet ģeometriskos izomēru struktūrformulas a) butēnam-2, b) pentēnam-2, c) 2,5-dimetilheksēnam-3, d) 3-metilpentēnam-2!

10. Kuri no dotajiem alkēniem var eksistēt *cis*- un *trans*-izomēru veidā? Uzrakstiet to struktūrformulas un nosaukumus!



11. Uzrakstiet visu izomēro alkēnu struktūrformulas, kuru sastāvs ir  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ! Kuriem no tiem iespējama *cis-trans* izomērija? Nosauciet tos!

12. Uzrakstiet struktūrformulas cikloalkāniem, kas ir heksēna-2 izomēri! Raksturojiet to stabilitāti!

13. Nosauciet galveno produktu, kas rodas, hlorūdeņradim reaģējot a) ar 2-metilpropēnu, b) ar 2-metilbutēnu-2!

14. Kurus alkēnus var izmantot 2-hlorbutāna iegūšanai? Uzrakstiet reakciju vienādojumus, norādot reakciju norises apstākļus!

15. Uzrakstiet šādu savienojumu struktūrformulas: a) propadiēns, b) butadiēns-1,2, c) butadiēns-1,3, d) 2-metilbutadiēns-1,3, e) 2,3-dimetilbutadiēns-1,3, f) heksadiēns-1,5!

16. Kādus produktus var iegūt, bromējot a) butadiēnu-1,3; b) pentadiēnu-1,3; c) pentadiēnu-1,4? Paskaidrojiet pievienošanas reakciju īpatnības, kas raksturīgas konjugētajiem alkadiēniem!

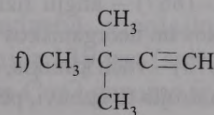
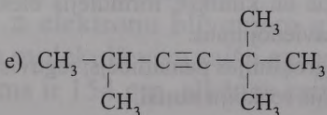
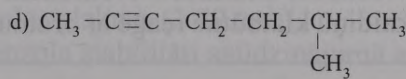
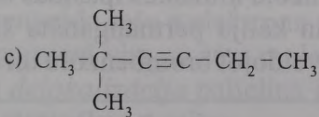
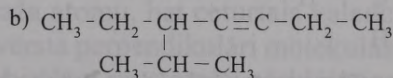
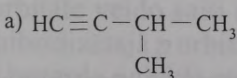
17. Reaģējot alkadiēnam ar bromu daudzumu attiecībā 1:1, iegūst 2,5-dibromheksēnu-3. Uzrakstiet alkadiēna struktūrformulu! Nosauciet to!

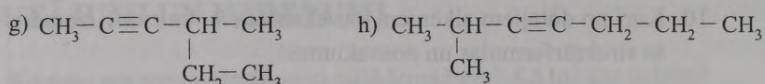
18. Shematiski parādiet polietēna un polipropēna veidošanos no attiecīgajiem monomēriem!

19. Kāds blakusprodukts var rasties pentēna-2 bromēšanas reakcijā, izmantojot broma šķīdumu ūdenī (bromūdenī)? Paskaidrojiet reakcijas mehānismu!

20. Eksplodējot gāzu maisījumam, kurš sastāvēja no 2,5 tilpumiem skābekļa un 1 tilpuma gāzveida oglūdeņraža, ieguva 2 tilpumus oglekļa dioksīda un 1 tilpumu ūdens tvaika. Nosakiet šīs vielas formulu!

21. Nosauciet pēc IUPAC nomenklatūras šādus savienojumus:





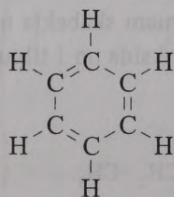
22. Uzrakstiet alkīnu struktūrformulas, kuru sastāvu izsaka molekulformula  $\text{C}_7\text{H}_{12}$  un kuru galvenajā virknē ir pieci oglekļa atomi! Nosauciet šos izomērus!
- 23.\* Uzrakstiet visu to alkīnu struktūrformulas, kurus hidrogenējot rodas 2,2-dimetilheksāns! Nosauciet šos oĢļūdeņražus!
24. Ar kādiem reaģentiem var konstatēt savienojumos divkāršo un trīskāršo saiti?
25. Cik lielu acetilēna tilpumu (n. a.) var iegūt no 2,5 g tehniskā kalcija karbīda, kurš satur 80%  $\text{CaC}_2$ ?
26. Laižot acetilēnu caur sudraba nitrāta amonjakālo šķīdumu, radās sprāgstoša viela, kas nesatur ūdeņradi. Kāda ir iegūtā savienojuma struktūrformula? Cik litru acetilēna (n. a.) vajadzīgs, lai iegūtu 24 g šīs vielas, ja reakcijas iznākums ir 80%?
- 27.\* Kuri no oĢļūdeņražiem savā starpā ir struktūrizomēri: alkāni, alkēni, cikloalkāni, alkadiēni, alkīni, alkadiīni, alkatriēni, cikloalkēni, cikloalkadiēni? Atbildi pamatojiet, uzrakstot savienojumu klašu vispārīgās formulas! Miniet konkrētus piemērus!

## 2.6. ARĒNI

**OĢļūdeņražus, kuru molekulās ir viens vai vairāki benzola gredzeni (cikli), sauc par arēniem.**

Arēnu vēsturiskais nosaukums ir *aromātiskie oĢļūdeņraži*.

Arēnu vienkāršāko pārstāvi 1825. gadā atklāja angļu fiziķis un ķīmiķis M. Faradejs\*. Vēlāk vācu ķīmiķis J. Lībigss\*\* šo savienojumu nosauca par benzolu. 1865. gadā vācu ķīmiķis A. Kekulē uzrakstīja benzola struktūrformulu:



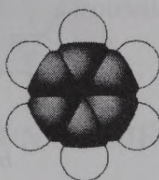
Toreiz vēl neprata izskaidrot, kāpēc benzola ķīmiskās īpašības atgādina alkānu īpašības: benzols neatkrāso bromūdeni un kālija permanganāta šķīdumu, toties dzelzs skaidiņu klātbūtnē reaģē ar bromu, veidojot brombenzolu un bromūdeņradi.

\* **Maikls Faradejs** (1791–1867) – angļu fiziķis un ķīmiķis, formulējis elektrolīzes likumus, ieguvis dažādus organiskos un neorganiskos savienojumus.

\*\* **Justuss Lībigss** (1803–1873) – vācu ķīmiķis, agroķīmijas pamatlicējs, ieguvis daudzus organiskos savienojumus, noskaidrojās to uzbūvi, pētījis reakciju norisi.

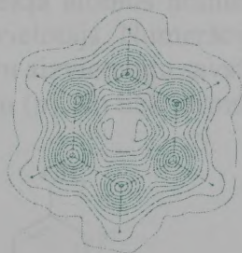
## 2.6.1. BENZOLA MOLEKULAS UZBŪVE

Cikliskā struktūrformula ar trim divkāšajām saitēm ir vispieņemamākais benzola molekulas attēlojums, lai gan pilnībā neatbilst tās īstajai uzbūvei (2.26.att.).



2.26. att. Benzola molekulas uzbūve.

Benzola molekulas uzbūvi varēja izskaidrot, izmantojot rentgenstruktūranalīzi un aprēķinot elektronu blīvuma sadalījumu benzola molekulā (2.27.att.).

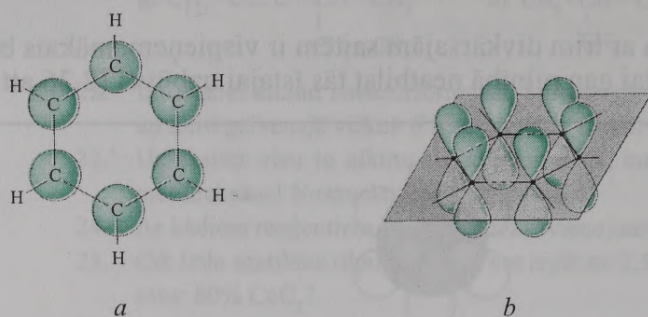


2.27. att. Elektronu blīvuma sadalījums benzola molekulā un shematiska benzola struktūrformula.

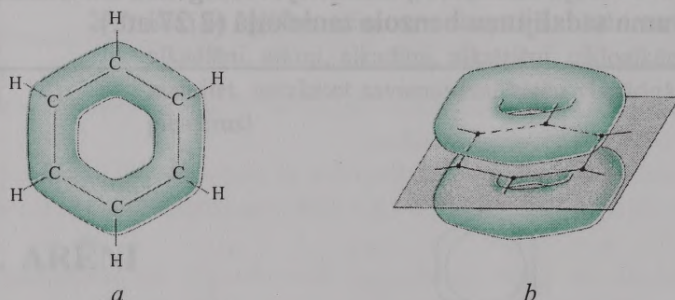
Tādējādi noskaidroja, ka benzola molekulai ir regulāra sešstūra forma, kā to jau bija postulējis A.Kekulē, un tā atrodas vienā plaknē. Visas saites starp oglekļa atomiem benzola molekulā ir pilnīgi vienādas. Gredzenu veido seši oglekļa atomi, kas atrodas  $sp^2$  hibridizācijas stāvoklī. Katrs oglekļa atoms divas no tā trim  $sp^2$  hibrīdorbītālēm izmanto saišu veidošanai ar blakusesošajiem oglekļa atomiem, trešā  $sp^2$  hibrīdorbītāle veido saiti ar ūdeņraža atomu, bet ceturtais valences elektrons atrodas nehibridizētajā  $p$  orbitālē, kas vērsta perpendikulāri molekulas plaknei (2.28. att.). Visu benzola oglekļa atomu  $p$  orbitālēm savstarpēji pārklājoties, veidojas kopēja gredzenveida sešu  $\pi$  elektronu sistēma – elektronu mākonis ar elektronu blīvuma maksimumiem virs un zem molekulas plaknes (2.29. att.).

Šāda  $\pi$  saišu *delokalizācija* palielina benzola stabilitāti salīdzinājumā ar alkēniem, kuriem ir atsevišķas  $\pi$  saites.

Izlīdzinoties  $\pi$  elektronu blīvumam gredzenā, vienlaikus izlīdzinās arī saišu garumi. Benzola molekulā visu saišu garumi ir 139 pm (salīdzinājumam – alkānos saites C–C garums ir 154 pm, alkēnos saites C=C garums ir 134 pm).

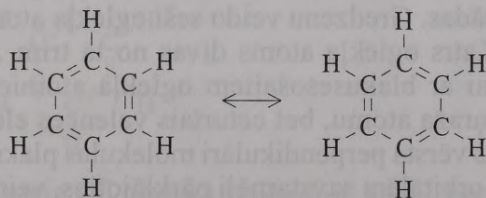


2.28. att. Benzola nehibridizētās  $p$  orbitāles pirms delokalizācijas:  
 $a$  – skats no augšas,  $b$  – skats no sāniem.



2.29. att. Benzola nehibridizētās  $p$  orbitāles pēc delokalizācijas:  
 $a$  – skats no augšas,  $b$  – skats no sāniem.

Tā kā benzola molekulā nav noteiktas vienkāršo un divkāršo saišu atrašanās vietas un ir zināms, ka molekula ir simetriska, tad benzola molekulas attēlošanai var izmantot divas līdzvērtīgas struktūrformulas, kurās vienkāršās saites mijas ar divkāršajām saitēm:



Abas struktūrformulas attēlo benzola molekulas *robežstruktūras*. Molekulas patiesā struktūra atrodas starp šīm robežstruktūrām.

**Mezomērija.** Parādību, ka molekulas patieso struktūru apraksta divas vai vairākas robežstruktūrformulas, sauc par *mezomēriju*\*. Robežstruktūras sauc par *mezomērajām robežstruktūrām*.

\* No grieķu valodas vārda *mesos* – vidējais.

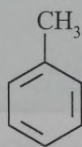
Mezomērās robežstruktūras var pāriet viena otrā. To attēlo ar mezomērijas zīmi – divpusēju bultiņu. Šajā pārejā piedalās *delokalizētie  $\pi$  elektroni*. Pāreja no vienas struktūras otrā formāli ir viena elektrona pāreja no viena atoma uz otru, veidojoties atšķirīgam lādiņu sadalījumam molekulā. Eksperimentāli pierādīts, ka molekula, kuras uzbūvi attēlo divas vai vairākas mezomērās robežstruktūrformulas, ir ar mazāku enerģiju. Tāpēc benzola molekula ir relatīvi stabila.

Mezomērijas parādība piemīt ne tikai neitrālām molekulām, bet arī radikāļiem un joniem.

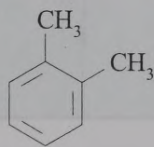
### 2.6.2. ARĒNU NOMENKLATŪRA UN IZOMĒRIJA

Benzola *homologu rinda* veidojas, benzola molekulā aizvietojot vienu vai vairākus ūdeņraža atomus ar alkilgrupām. Benzola homologu rindas *vispārīgā formula* ir  $C_n H_{2n-6}$ .

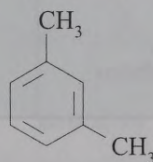
Nosaukums "benzols" ir radies vēsturiski, un to lieto arī IUPAC nomenklatūrā. Veidojot nosaukumus benzola homologiem, alkilgrupas nosauc kā aizvietotājus benzola gredzenā. Ja aizvietotāju skaits ir divi vai vairāk, tad benzola gredzena oglekļa atomus numurē un nosaukumā norāda, pie kura oglekļa atoma atrodas aizvietotājs. Numerāciju veic tā, lai nosaukumā būtu pēc iespējas mazāki skaitļi. Divu aizvietotāju savstarpējo atrašanos apzīmē arī ar vārdiem *orto* (*o*), *meta* (*m*) un *para* (*p*), ko liek pirms nosaukuma:



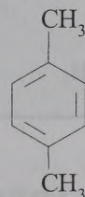
metilbenzols  
(toluols)



1,2-dimetil-  
benzols  
(*o*-ksilols)



1,3-dimetil-  
benzols  
(*m*-ksilols)



1,4-dimetil-  
benzols  
(*p*-ksilols)






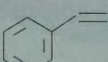

Benzola homologiem iespējama izomērija atkarībā no alkilgrupu (aizvietotāju) atrašanās vietas gredzenā, kā arī C virknes izomērija alkilgrupā. Piemēram, savā starpā izomēri ir visi trīs ksiloli, bez tam tiem ir vēl viens izomērs – etilbenzols (sk. 85. lpp.).

### 2.6.3. ARĒNU FIZIKĀLĀS ĪPAŠĪBAS

Arēni parasti ir šķidrums ar benzīnam līdzīgu aromātu. Tie nešķīst ūdenī, bet labi šķīst organiskajos šķīdinātajos. Tāpēc šķīdrie arēni ir labi nepolāru organisko vielu šķīdinātāji. Arēni viegli aizdegas. Šķīdrie arēni ir vieglāki par ūdeni. Arēnu kušanas un viršanas temperatūras dotas 2.6. tabulā.

Dažu arēnu fizikālās īpašības

2.6. tabula

Formula	Nosaukums	Saisinātā struktūrformula	Kušanas temperatūra, °C	Viršanas temperatūra, °C
$C_6H_6$	benzols		5,5	80,1
$C_6H_5-CH_3$	toluols		-95,0	110,6
$C_6H_4(CH_3)_2$	<i>o</i> -ksilols		-29,0	144,4
$C_6H_4(CH_3)_2$	<i>m</i> -ksilols		-53,6	139,1
$C_6H_4(CH_3)_2$	<i>p</i> -ksilols		13,3	138,4
$C_6H_5-CH=CH_2$	stirols		-30,6	145,2
$C_{10}H_8$	naftalīns		80,2	218

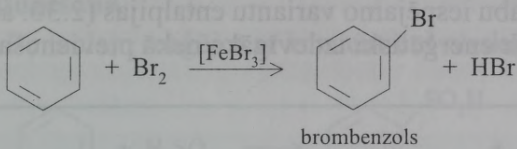
### 2.6.4. ARĒNU ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

Arēnu ķīmiskās īpašības nosaka galvenokārt *benzola gredzens*, kas ir šīs savienojumu klases *funkcionālā grupa*. Tā kā benzola gredzena delokalizētā  $\pi$  elektronu sistēma ir stabila, benzols neatkrāso bromūdeni. Arēnu ķīmiskās īpašības vairāk līdzīgas alkānu nekā alkēnu ķīmiskajām īpašībām. Benzols parastajos apstākļos nereaģē ar spēcīgiem oksidētājiem, piemēram, ar  $KMnO_4$ , un ar sārmiem.

Arēniem raksturīgas *aizvietošanas reakcijas*, kurās ūdeņraža atoms aizvietojas ar halogēna atomu, nitrogrupu, sulfogrupu vai alkilgrupu. Parasti šīs reakcijas noris piemērota katalizatora klātienē un nedaudz paaugstinātā temperatūrā ( $\sim 50$  °C).

#### Bromēšana

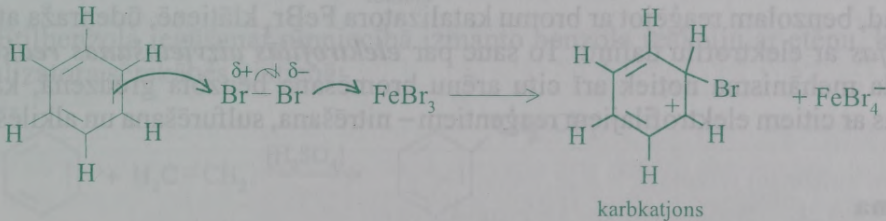
Ja benzolam pievieno dažus pilienus broma, reakcija nenotiek. Taču maisījums atkrāsojas, ja tam pievieno dzelzs(III) bromīdu, kas šajā reakcijā ir katalizators. Izdalās gāze, kas samitrinātu universāllindikatora papīriņu krāso sārta. Tātad reakcijā izdalās bromūdeņradis un ūdeņraža atoms benzola molekulā aizvietojas ar broma atomu:



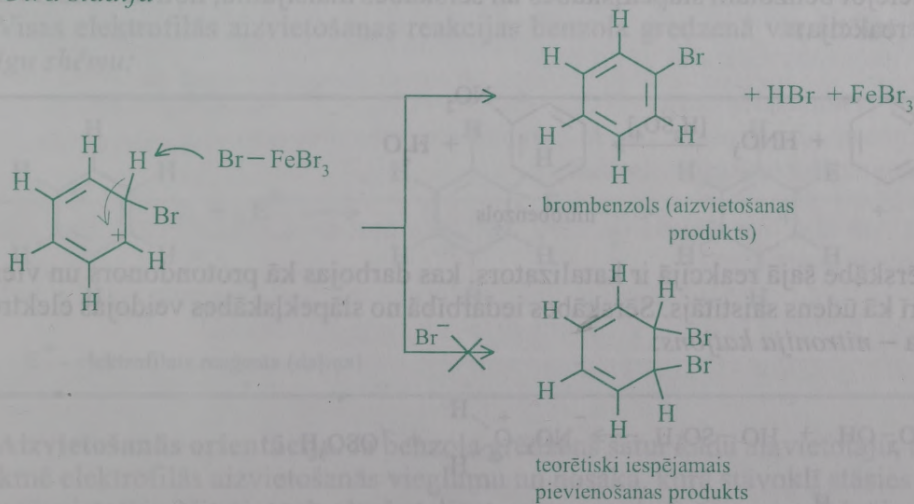
Tā ir aizvietošanas reakcija, kurā rodas brombenzols.

**Reakcijas mehānisms.** Benzola reakcija ar bromu sākas ar broma molekulas elektrofilu saistīšanos ar benzola gredzenu. Broma molekulu polarizē katalizators  $\text{FeBr}_3$ . Reakcijai var izdalīt divas stadijas. Reakcijas *pirmā stadija* notiek tāpat kā alkēniem: pārtrūkst  $\pi$  saite un pievienojas pozitīvi lādētais broma atoms, veidojot *starpproduktu* ar pozitīvu lādiņu – *karbkatjonu*. *Otrajā stadijā* no karbkatjona atšķēlas protons, un veidojas stabils *galaprodukts* brombenzols. Ja otrajā stadijā notiktu bromidjona pievienošanās līdzīgi kā alkēniem, tad reakcijas galaprodukts būtu ievērojami nestabilāks, jo tam nav iespējama  $\pi$  elektronu delokalizācija.

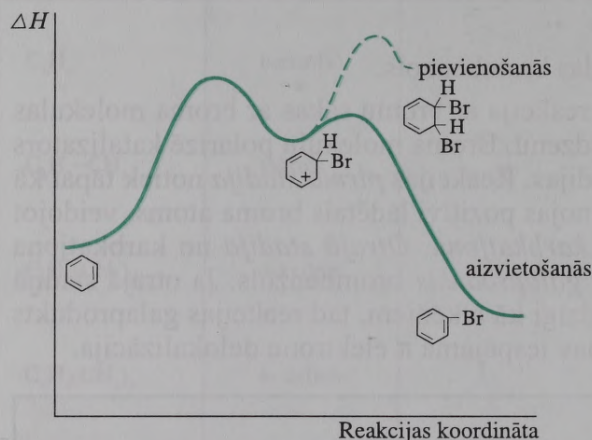
### Pirmā stadija



### Otrā stadija



Salīdzinot reakcijas otrās stadijas abu iespējamo variantu entalpijas (2.30. att.), var secināt, ka aizvietošanas reakcija ir enerģētiski izdevīgāka nekā pievienošanas reakcija.

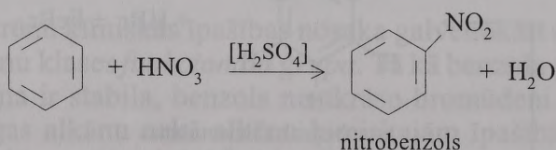


2.30. att. Benzola bromēšanas reakcijas entalpijas diagramma.

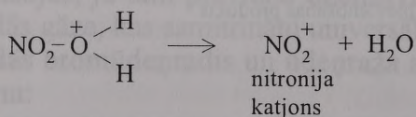
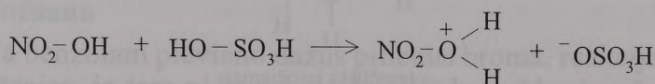
Tātad, benzolam reaģējot ar bromu katalizatora  $\text{FeBr}_3$  klātienē, ūdeņraža atoms *aizvietojas* ar elektrofilu daļiņu. To sauc par **elektrofilās aizvietošanas reakciju**. Pēc šāda mehānisma notiek arī citu arēnu bromēšana benzola gredzenā, kā arī reakcijas ar citiem elektrofilajiem reaģentiem – nitrēšana, sulfurēšana un alkilēšana.

### Nitrēšana

Pielejot benzolam slāpekļskābes un sērskābes maisījumu, notiek benzola nitrēšanas reakcija:

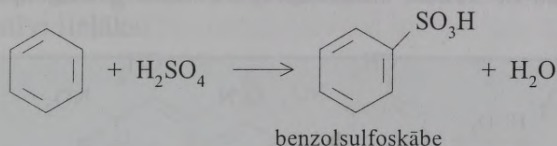


Sērskābe šajā reakcijā ir katalizators, kas darbojas kā protondonors un vienlaikus arī kā ūdens saistītājs. Sērskābes iedarbībā no slāpekļskābes veidojas elektrofila daļiņa – *nitronija katjons*:



### Sulfurēšana

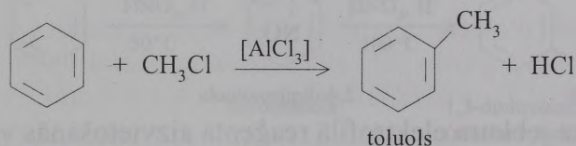
Benzolam reaģējot ar koncentrētu sērskābi, veidojas benzolsulfoskābe:



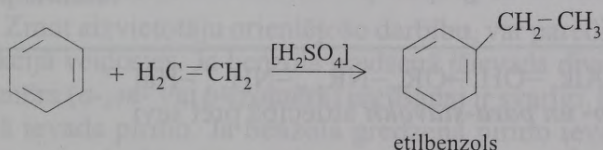
Pēc šīs reakcijas no benzola homologiem, kas satur garas alkilgrupas, iegūst *p*-alkilbenzolsulfoskābes, kuras izmanto sintētisko mazgāšanas līdzekļu ražošanā.

### Alkilēšana

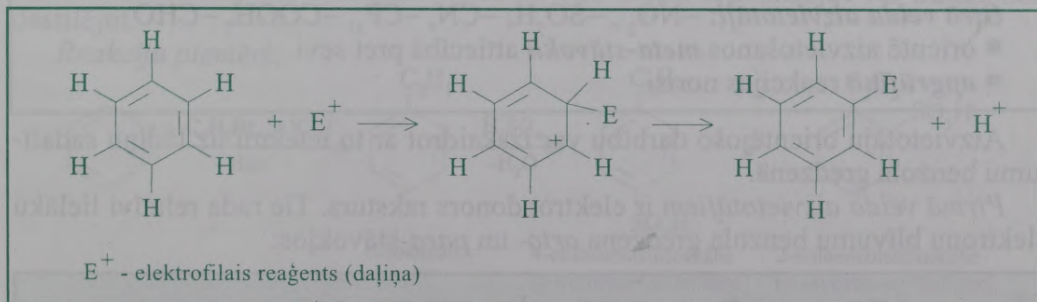
Katalizatora  $\text{AlCl}_3$  klātienē benzols reaģē ar halogēnalkāniem (alkilhalogēnīdiem), piemēram, ar metilhlorīdu. Šajā reakcijā iegūst benzola homologus, piemēram, toluolu:



Etilbenzola iegūšanai rūpniecībā izmanto benzola reakciju ar etēnu, kas noris katalizatora sērskābes klātienē:

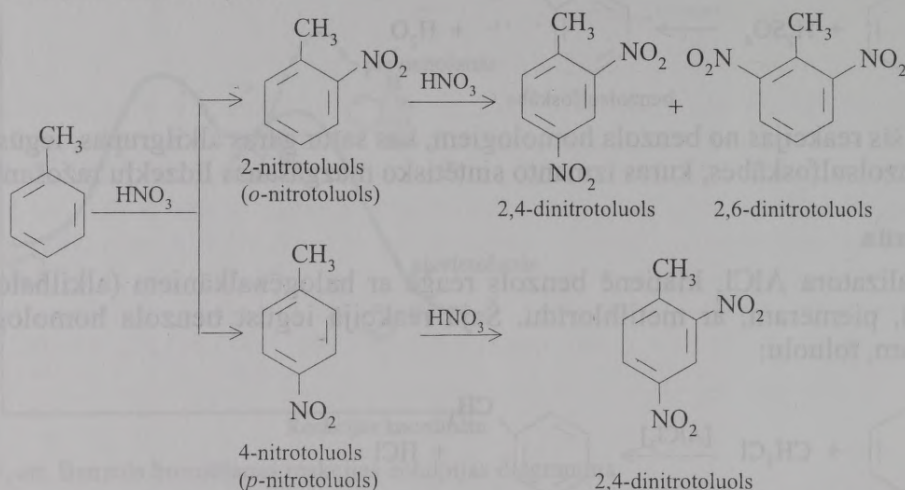


Visas elektrofilās aizvietošanas reakcijas benzola gredzenā var attēlot ar *vispārīgu shēmu*:



**Aizvietošanās orientācija.** Ja benzola gredzens satur kādu aizvietotāju, tad tas ietekmē elektrofilās aizvietošanās vieglumu un nosaka, kurā stāvoklī stāsies nākamais aizvietotājs. Nitrējot toluolu, katalizators nav nepieciešams, jo reakcija notiek vieglāk nekā ar benzolu. Slāpekļskābes pārākumā toluola molekulā ar nitrogrupu var aizvietot divus un pat trīs ūdeņraža atomus. Benzola analogiskai reakcijai būtu

nepieciešama augstāka temperatūra un ilgāks norises laiks. Šo atšķirību iemesls ir jāmeklē savienojumu struktūrā. Tātad metilgrupas klātie atvieglo reakcijas norisi. Bez tam aizvietošanās notiek noteiktās vietās – metilgrupa orientē nitrogrupu uz *orto*- un *para*-stāvokļiem:



Empīriskā ceļā noteikts, ka jebkura elektrofilā reaģenta aizvietošanās vietu nosaka benzola gredzenā esošais aizvietotājs. Tātad nitrogrupas vietu nosaka aizvietotājs metilgrupa.

Visus aizvietotājus var iedalīt divās grupās: *pirmā veida aizvietotāji* un *otrā veida aizvietotāji*.

**Pirmā veida aizvietotāji:** –Alk, –OH, –OR, –NR<sub>2</sub>, –NH<sub>2</sub>, –Hal

- orientē aizvietošanos *orto*- un *para*-stāvoklī attiecībā pret sevi
- *atvieglo* reakcijas norisi

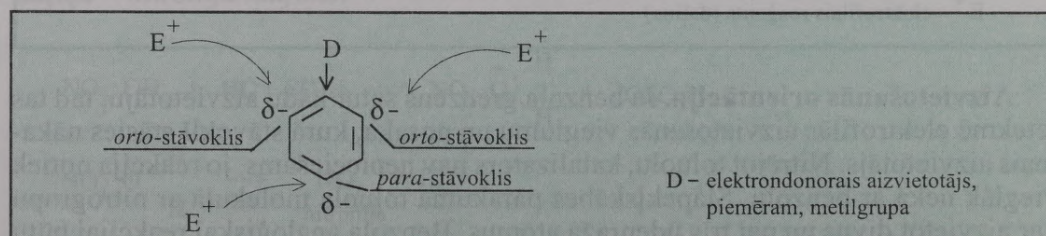
Izņēmums ir halogēni, kas stipri izteiktā –I efekta dēļ elektrofilās aizvietošanas reakcijas apgrūtina.

**Otrā veida aizvietotāji:** –NO<sub>2</sub>, –SO<sub>3</sub>H, –CN, –CF<sub>3</sub>, –COOH, –CHO

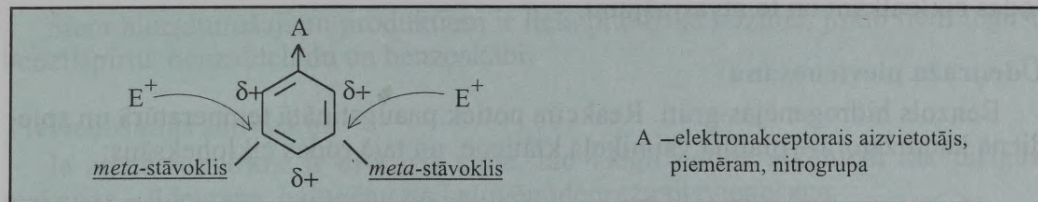
- orientē aizvietošanos *meta*-stāvoklī attiecībā pret sevi
- *apgrūtina* reakcijas norisi

Aizvietotāju orientējošo darbību var izskaidrot ar to ietekmi uz lādiņu sadalījumu benzola gredzenā.

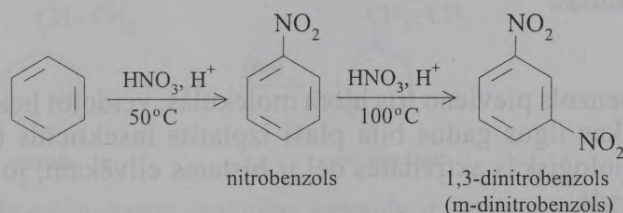
*Pirmā veida aizvietotājiem* ir elektrondonors raksturs. Tie rada relatīvi lielāku elektronu blīvumu benzola gredzena *orto*- un *para*-stāvokļos:



Otrā veida aizvietotāji ir elektronakceptori, un tie benzola gredzena *orto*- un *para*- stāvokļos rada elektronu blīvuma samazināšanos. Tāpēc aizvietošanas reakcija notiek grūtāk. Aizvietošanās notiek *m*-stāvoklī, kurā elektronu blīvums ir relatīvi lielāks:



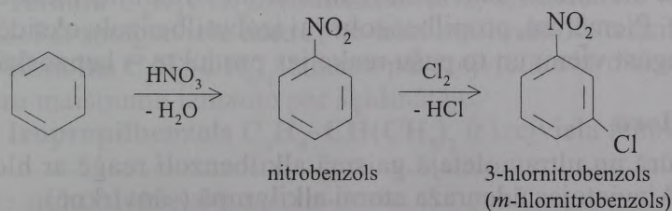
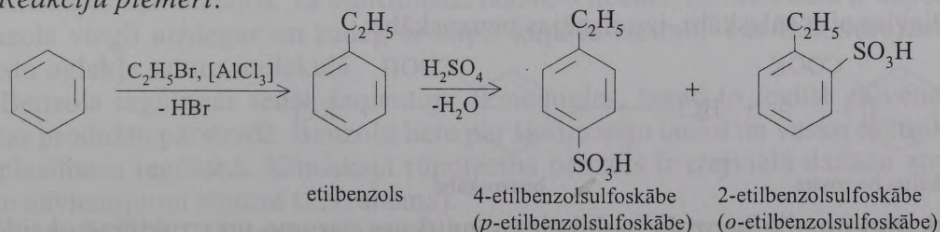
Nitrējot benzolu ar kūpošo slāpekļskābi, kas ņemta pārākumā, sērskābes klātienē iegūst 1,3-dinitrobenzolu jeb *m*-dinitrobenzolu:



Tā kā nitrogrupa ir otrā veida aizvietotājs, tad otra nitrogrupa stājas *meta*-stāvoklī attiecībā pret pirmo. Otrās nitrogrupas ievadīšanai nepieciešama augstāka temperatūra.

Zinot aizvietotāju orientējošo darbību, var paredzēt, kāds izomērs (kādi izomēri) reakcijā veidosies. Ja benzola gredzenā jāievada divi dažādi aizvietotāji, tad noteikta izomēra (*o*-, *m*- vai *p*-izomēra) iegūšanai ir svarīgi, kuru aizvietotāju benzola molekulā ievada pirmo. Ja benzola gredzenā pirmo ievada, piemēram, nitrogrupu, tad nākamais aizvietotājs stāsies *meta*-stāvoklī. Turpretī, ja vispirms veiks benzola halogēnēšanu, tad, ievadot nākamo aizvietotāju, iegūs *orto*- un *para*-izomēru maisījumu. *Orto*- un *para*-izomērus vienu no otra atdala kristalizējot vai frakcionēti destilējot.

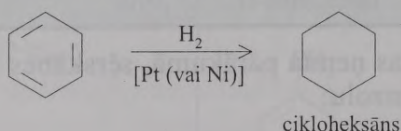
Reakciju piemēri:



Bez aizvietošanas reakcijām arēniem ir raksturīgas arī dažas *pievienošanas reakcijas*. Benzolam un citiem arēniem katalizatora klātienē var pievienoties ūdeņradis. Īpašos apstākļos benzola gredzenam pievienojas hlors. Arēniem pievienošanas reakcijas notiek grūtāk nekā elektrofilās aizvietošanas reakcijas, un tajās rodas cikloalkāni un to atvasinājumi.

### Ūdeņraža pievienošana

Benzols hidrogenējas grūti. Reakcija notiek paaugstinātā temperatūrā un spiedienā katalizatora – platīna vai niķeļa klātienē, un tajā rodas cikloheksāns:



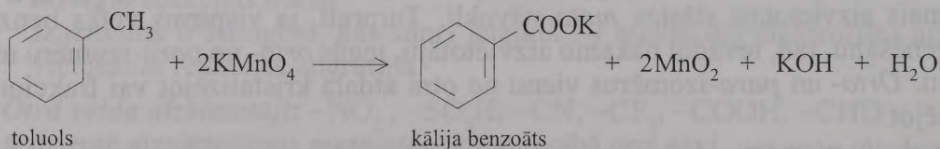
### Hlora pievienošana

Intensīvā apgaismojumā benzols pievieno trīs hlora molekulas, veidojot heksahlorcikloheksānu (lindānu), kas ilgu gadu bija plaši izplatīts insekticīds (sk. 2.9. shēmu). Lindāns savas bioloģiskās aktivitātes dēļ ir bīstams cilvēkam, jo tas ilgstoši saglabājas apkārtējā vidē.

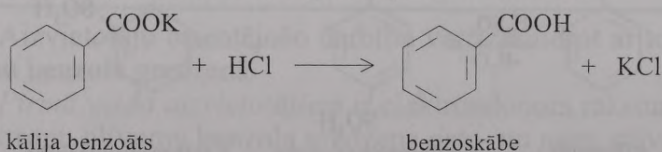
Arēniem, kuru molekulās benzola gredzens ir saistīts ar oglekļa atomu virkni (*sānvirkni*), ir raksturīgas arī *reakcijas sānvirknē*.

### Sānvirknes oksidēšanās

Benzols ir stabils pret oksidētājiem, taču benzola homologu *sānvirknes oksidējas viegli*. Oksidējot toluolu ar kālija permanganātu ūdens šķīdumā, rodas benzoskābes kālija sāls (kālija benzoāts):



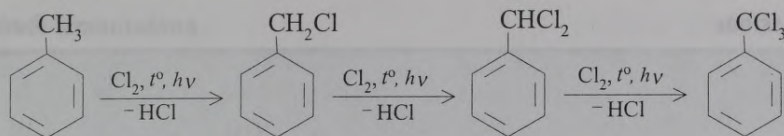
Pievienojot sālsskābi, izgulsnējas benzoskābe:



Neatkarīgi no alkilbenzola molekulas sānvirknes garuma un struktūras oksidējot vienmēr rodas benzoskābe. Piemēram, propilbenzolu vai izobutilbenzolu oksidējot ar kālija permanganātu, iegūst vienu un to pašu reakcijas produktu – benzoskābi.

### Sānvirknes reakcija ar hloru

Paaugstinātā temperatūrā un ultravioletajā gaismā alkilbenzoli reaģē ar hloru pēc radikāļu mehānisma. Aizvietojas ūdeņraža atomi alkilgrupā (*sānvirknē*):

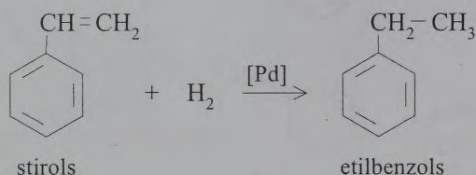


Šiem hlorsaturošajiem produktiem ir liela praktiska nozīme, jo no tiem iegūst benzilspirtu, benzaldehīdu un benzoskābi.

### Pievienošanās sēnvirknē

Ja arēna sēnvirknē ir divkārsā saite, tad viegli notiek alkēniem raksturīgās reakcijas – ūdeņraža, halogēnu un halogēnūdeņražu pievienošana.

Hidrogenējot stirolu katalizatora, piemēram, pallādija klātbūtnē, iegūst etilbenzolu:



Pievienošanas reakcijas paveids ir *polimerizācija*. Savienojoties savā starpā, stirola molekulas polimerizējas līdzīgi etilēnam. Uz šo reakciju pamatojas polistirola rūpnieciska ražošana (sk. nodaļu “Sintētiskie lielmolekulārie savienojumi”).

Arēnu ķīmisko īpašību apkopojums dots 2.8. shēmā.

### 2.6.5. ARĒNU SVARĪGĀKIE PĀRSTĀVJI UN TO IZMANTOŠANA

**Benzols**  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Benzols ir bezkrāsains, viegli gaistošs šķidrums. Benzola tvaiki ir indīgi. Hroniska saindēšanās ar benzolu bojā aknas, nieres, izraisa sarkano asinsķermenīšu skaita samazināšanos. Benzols ir *kancerogēna\** viela.

Kā jau visi ogleņūdeņraži, benzols ūdenī nešķīst, bet labi šķīst benzīnā un citos organiskajos šķīdinātājos. Tā hidrofobais raksturs liecina, ka molekula ir nepolāra. Benzols viegli aizdegas un sadeg ar stipri kūpošu liesmu. Tas izskaidrojams ar augstu oglekļa saturu molekulā.

Benzola iegūšanai senāk izmantoja akmeņogles, tagad to iegūst galvenokārt naftas produktu pārstrādē. Benzolu lieto par šķīdinātāju tauku un vasku ekstrakcijā un plastmasu iegūšanā. Ķīmiskajā rūpniecībā benzols ir izejviela dažādu aromātisko savienojumu sintēzē (2.9. shēma).

**Toluolu**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  izmanto krāsvielu, ārstniecības vielu un sprāgstvielu ražošanā. Par sprāgstvielu lieto 2,4,6-trinitrotoluolu, ko tehnikā sauc par *trotilu* jeb *tolu*.

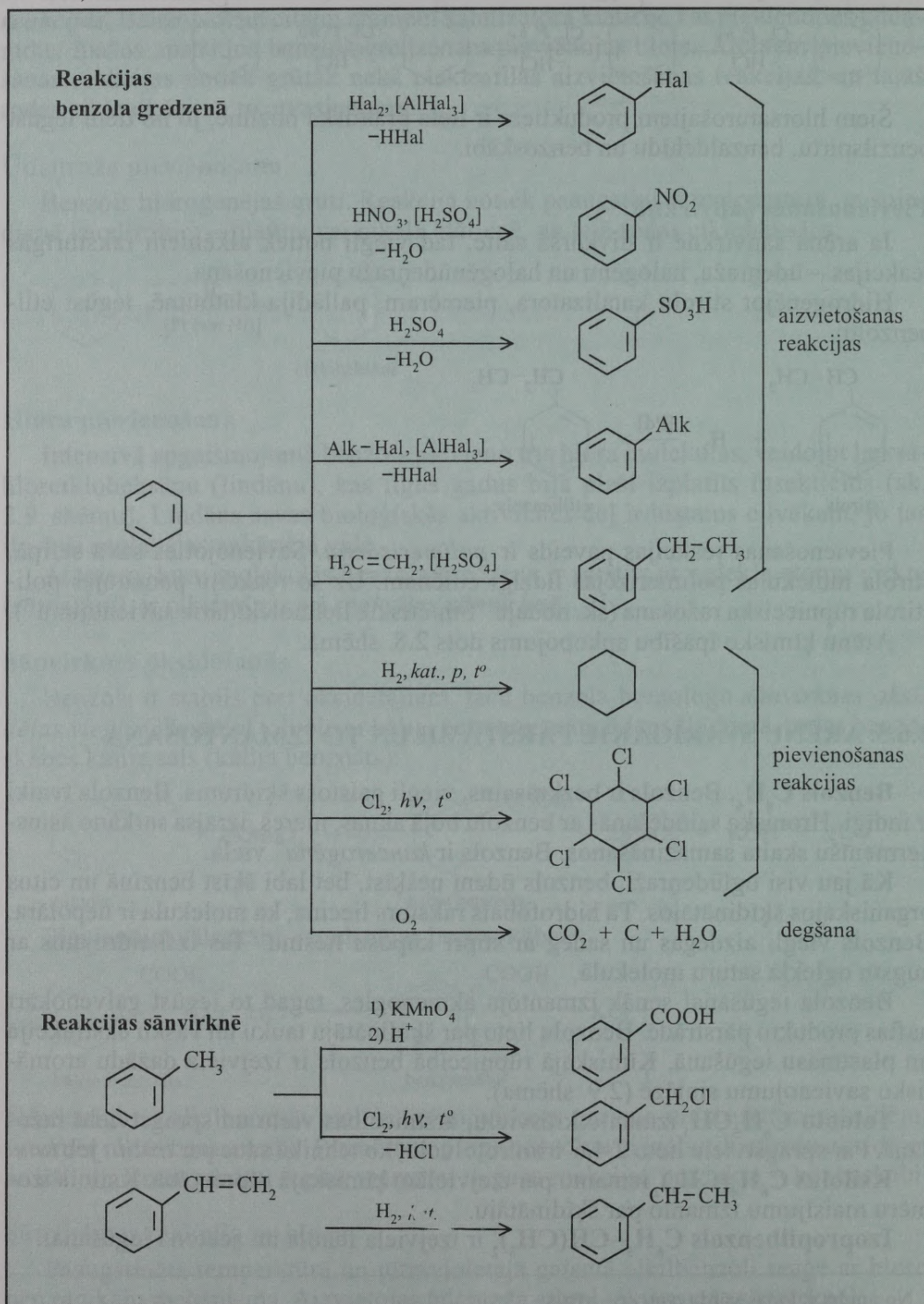
**Ksilolus**  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  izmanto par izejvielām ķīmiskajā rūpniecībā. Ksilola izomēru maisījumu izmanto par šķīdinātāju.

**Izopropilbenzols**  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  ir izejviela fenola un acetona iegūšanai.

\* No angļu valodas vārda *cancer* – vēzis.

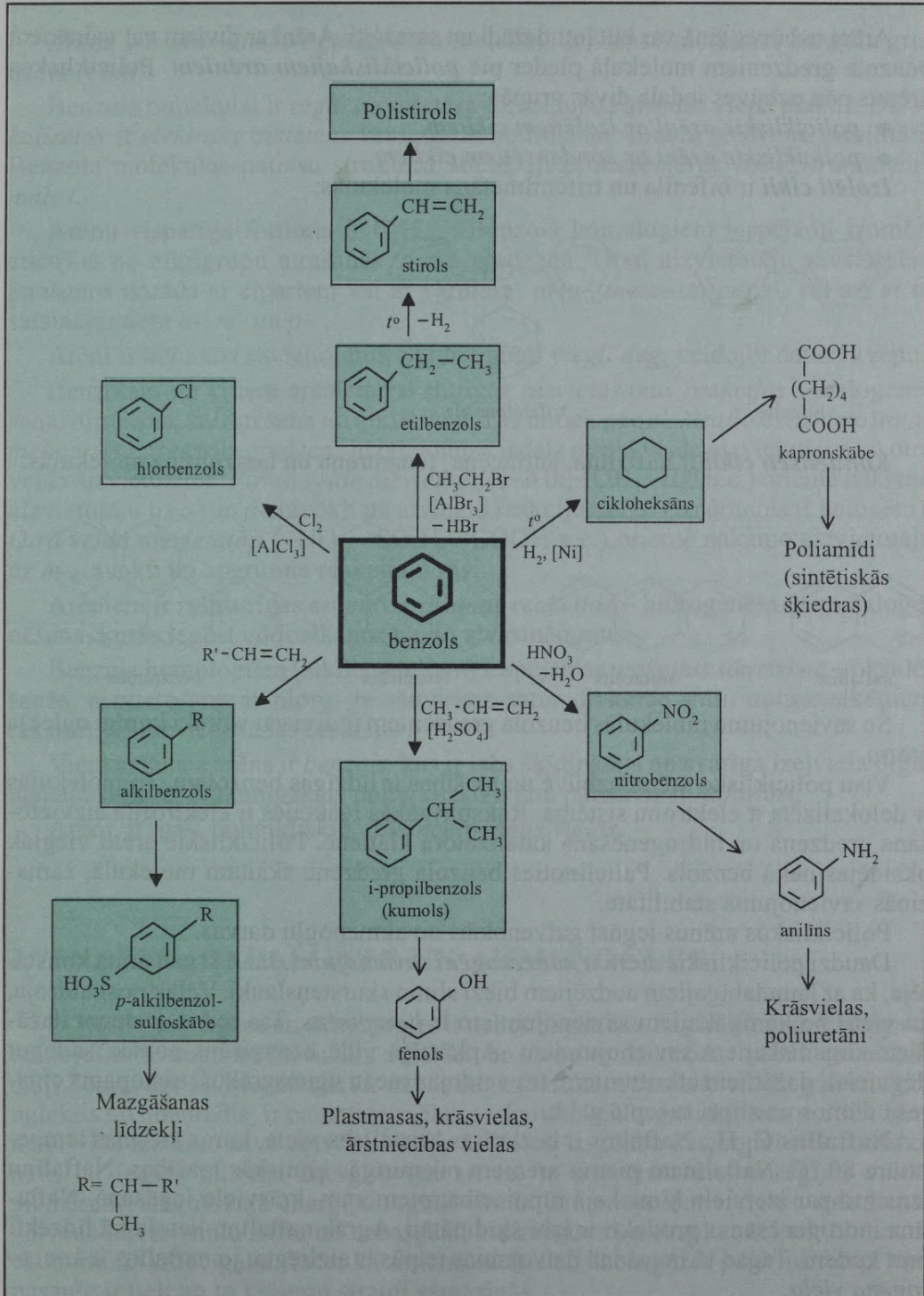
## Arēnu ķīmiskās īpašības

2.8. shēma



## Benzola izmantošana

2.9. shēma

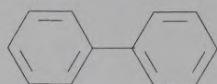


## 2.6.6. POLICIKLISKIE ARĒNI

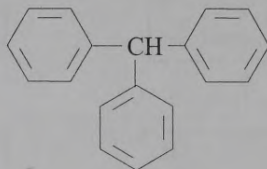
Arēni uzbūves ziņā var būt ļoti dažādi un sarežģīti. Arēni ar diviem vai vairākiem benzola gredzeniem molekulā pieder pie **policikliskajiem arēniem**. Policikliskos arēnus pēc uzbūves iedala divās grupās:

- *policikliskie arēni ar izolētiem cikliem,*
- *policikliskie arēni ar kondensētiem cikliem.*

**Izolēti cikli** ir bifenila un trifenilmetāna molekulās:

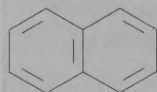


bifenils

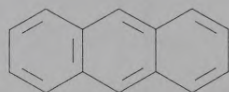


trifenilmetāns

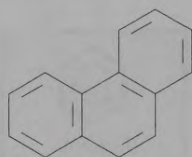
**Kondensēti cikli** ir naftalīna, antracēna, fenantrēna un benzpirēna molekulās:



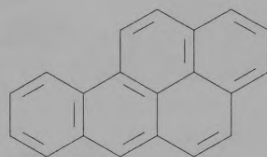
naftalīns



antracēns



fenantrēns



benzpirēns

Šo savienojumu molekulās benzola gredzeniem ir divi vai vairāki kopīgi oglekļa atomi.

Visu policiklisko arēnu uzbūve un īpašības ir līdzīgas benzolam. To molekulās ir delokalizēta  $\pi$  elektronu sistēma. Raksturīgākās reakcijas ir elektrofīlā aizvietošana gredzenā un hidrogenēšana katalizatora klātienē. Policikliskie arēni vieglāk oksidējas nekā benzols. Palielinoties benzola gredzenu skaitam molekulā, samazinās savienojuma stabilitāte.

Policikliskos arēnus iegūst galvenokārt no akmeņogļu darvas.

Daudzi policikliskie arēni ir **kancerogēni savienojumi**. Jau 18. gadsimtā konstatēja, ka ar ļaundabīgajiem audzējiem bieži slimo skursteņslauķi. Vēlāk noskaidroja, ka viens no kaitīgākajiem savienojumiem ir *benzpirēns*. Tas rodas, sadegot dažādiem organiskajiem savienojumiem. Apkārtējā vidē benzpirēns nonāk, sadegot degvielai, dažādiem atkritumiem, tas veidojas mežu ugunsgrēkos, sastopams cigarešu dūmos un stipri saceptā gaļā.

**Naftalīns  $C_{10}H_8$** . Naftalīns ir bezkrāsas kristāliska viela, kuras kušanas temperatūra  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Naftalīnam piemīt arēniem raksturīgās ķīmiskās īpašības. Naftalīnu izmanto par izejvielu ķīmiskajā rūpniecībā, piemēram, krāsvielu iegūšanā. Naftalīna hidrogenēšanas produkti ir labi šķīdinātāji. Agrāk naftalīnu lietoja kā līdzekli pret kodēm. Tagad tā lietošana dzīvojamās telpās ir aizliegta, jo naftalīns ir *kancerogēna viela*.

## KOPSAVILKUMS

Arēnu jeb aromātisko oĢlūdeņražu molekulā ir viens vai vairāki benzola gredzeni (cikli).

Benzola molekulai ir regulāra sešstūra forma, un tā atrodas vienā plaknē. *Delokalizētas  $\pi$  elektronu sistēmas* veidošanās nodrošina benzola gredzena stabilitāti. Benzola molekulas patieso struktūru attēlo divas *mezomērās robežstruktūrformulas*.

Arēnu vispārīgā formula ir  $C_n H_{2n-6}$ . Benzola homologiem iespējami izomēri atkarībā no alkilgrupu atrašanās vietas gredzenā. Divu aizvietotāju savstarpējo atrašanos norāda ar cipariem vai ar vārdiem *orto-*, *meta-* un *para-*, vai arī ar to saīsinājumiem *o-*, *m-* un *p-*.

Arēni ir *nepolāri* savienojumi. Šķīdrie arēni *viegli deg*, veidojot daudz kvēpu.

Benzolam un citiem arēniem raksturīgas *aizvietošanas reakcijas* – halogēnēšana, nitrēšana, sulfurēšana un alkilēšana. Tās notiek pēc *elektrofilās aizvietošanas mehānisma*. Benzola gredzena aizvietotājus iedala pirmā veida aizvietotājos un otrā veida aizvietotājos. *Pirmā veida aizvietotāji* (–Alk, –OH, –Hal u.c.) orientē nākamo aizvietotāju uz *o-* un *p-*stāvokli un atvieglo reakciju norisi (izņēmums ir halogēni). *Otrā veida aizvietotāji* (–NO<sub>2</sub>, –SO<sub>3</sub>H, –COOH u.c.) orientē nākamo aizvietotāju uz *m-*stāvokli un apgrūtina reakciju norisi.

Arēniem ir raksturīgas arī *pievienošanas reakcijas* – hidrogenēšana un halogēnēšana, kurās iegūst cikloalkānus vai to atvasinājumus.

Benzola homologiem (alkilbenzoliem) iespējamas *reakcijas sānvirknē* – oksidēšanās, aizvietošana ar hloru. Ja sānvirkne satur divkārsšo saiti, notiek alkēniem raksturīgās pievienošanas reakcijas.

Vienkāršākais arēns ir *benzols*, kas ir labs šķīdinātājs un svarīga izejviela organiskajā sintēzē. Nozīmīgākais policiklisko arēnu pārstāvis ir *naftalīns*.

Arēni, it īpaši policikliskie, ir *kancerogēnas vielas*.

## 2.7. NAFTA, DABASGĀZE UN AKMEŅOGLES

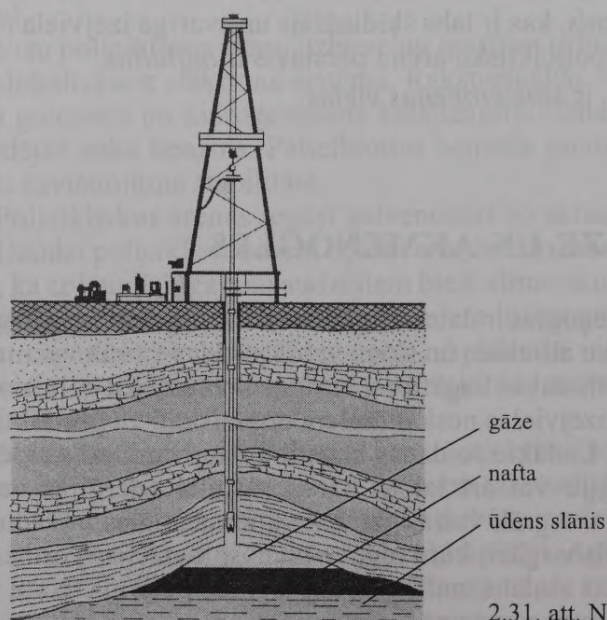
Nafta, dabasgāze un akmeņogles ir dabas bagātības, kas miljoniem gadu gaitā veidojušās no augu un dzīvnieku atliekām un slāņu veidā atrodas vairāk vai mazāk dziļi Zemes dzīlēs. Mūsdienās šīs dabas bagātības, kuru sastāvā ietilpst galvenokārt ogleklis un ūdeņradis, ir pamatizejvielas neskaitāmiem organiskajiem produktiem, ko cilvēki izmanto savā dzīvē. Lielākie šo dabas bagātību daudzumi tiek sadedzināti, lai iegūtu siltuma enerģiju vai arī lai to pārvērstu citā enerģijas veidā, piemēram, elektriskajā enerģijā. Agrāk vairāk izmantoja akmeņogles, mūsdienās galvenokārt izmanto naftu un dabasgāzi, kuru ieguve un ekspluatācija ir ērtāka un ekonomiski izdevīgāka. Taču, kā zināms, naftas un dabasgāzes patēriņa tempi visā pasaulē ir lieli un to krājumi strauji samazinās.

## 2.7.1. NAFTA

Naftas veidošanās varētu būt šāda. Pirms simtiem miljoniem gadu uz zemeslodes klimats bija siltāks, bija daudz mežu, vulkānu, siltu ūdeņu. Augu un sīko dzīvnieku atliekas nogulsņējās jūras dibenā 1000–2000 m dziļumā, pakāpeniski veidojot arvien biežāku slāni. Pamazām šo slāni pārklāja smiltis un citi nogulumieži, noslēdzot gaisa piekļuvi. Organiskās vielas tika saspiešanas, to temperatūra apakšzemes termoprocesu rezultātā paaugstinājās. Iedarbojoties baktērijām, kas spēj dzīvot ūdenī lielā dziļumā bez skābekļa un sašķeļ organiskās vielas, un ķīmisku procesu rezultātā gadu gaitā veidojās dabasgāze un nafta. Tas, ka naftā konstatēti savienojumi, kas veidojušies no hemoglobīna un hlorofila, liecina, ka naftas rašanās pamatā ir dzīvās dabas produkti. Kopā ar naftu vienmēr atrodas arī dabasgāze. Daudzu miljonu gadu laikā Zemes garoza ir izmainījusies, un tā rezultātā vairākas naftas iegulas pacēlušās tuvu virszemei.

Nafta ir tumši zaļganbrūns viskozs šķidrums ar diezgan nepatīkamu smaku. Tā ir vieglāka par ūdeni. Nafta ir maisījums, kurā ir vairāki simti dažādu ogļūdeņražu ar atšķirīgām viršanas temperatūrām. Naftas sastāvā ietilpst galvenokārt šķidrie piesātinātie ogļūdeņraži ( $C_5$  līdz  $C_{16}$ ), kuros izšķīduši gāzveida ogļūdeņraži ( $C_1$  līdz  $C_4$ ) un cietie ogļūdeņraži (pat līdz  $C_{78}$ ). Nedaudz naftā atrodami arī cikloalkāni – ciklopentāna un cikloheksāna atvasinājumi un aromātiskie ogļūdeņraži – benzola un naftalīna atvasinājumi. Alkēnu naftā ir ļoti maz, taču tajā nelielos daudzumos sastopami dažādi skābekli, slāpekli un sēru saturoši organiskie savienojumi. Naftas sastāvs atkarīgs no ieguves vietas.

Naftas iegulas sastopamas visā pasaulē. Virs naftas parasti atrodas naftā neizšķīdušie gāzveida ogļūdeņraži, galvenokārt metāns. Ar speciāliem sūkņiem no



2.31. att. Naftas ieguve.

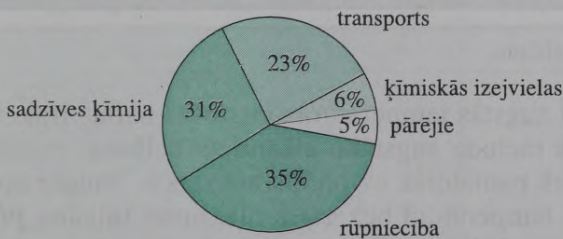
urbumiem naftu izsūkņē zemes virspusē (2.31. att.) un tālāk nogādā uz naftas pārstrādes uzņēmumiem. Naftas ieguves un patēriņa apjomi pēdējos gados ir lieli (2.7. tab.).

Naftas ieguve, patēriņš un naftas krājumi

2.7. tabula

	Krājumi, milj. t	Ieguve (vidēji gadā), milj.t	Patēriņš (vidēji gadā), milj.t
Tuvie Austrumi	88075	1034	90
Vidusamerika un Dienvidamerika	16015	240	202
Austrumeiropa	11100	720	615
Āfrika	7670	303	62
Ziemeļamerika	4200	554	971
Tālie Austrumi, Austrālija	4180	137	418
Rietumeiropa	1640	83	684
Pasaulē	133000	3200	3100

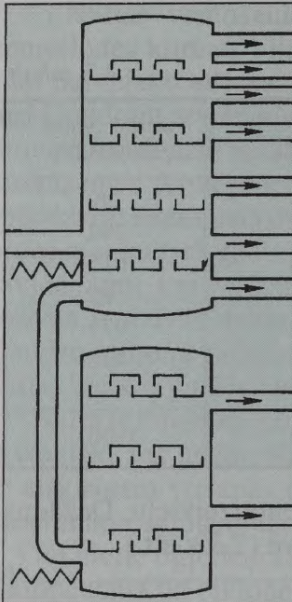
Nafta mūsdienās kļuvusi par ķīmiskās rūpniecības galveno izejvielu. Dažādus naftas pārstrādes produktus izmanto gan tehnikā, gan sadzīvē (2.32. att.).



2.32. att. Naftas produktu patēriņa sfēras.

**Latvijā** naftu pirmoreiz atklāja 1959. gadā Kuldīgas rajonā. Līdz 1993. gadam interese par naftas iegulām Latvijā bija epizodiska. Galvenās naftas iegulas ir pie Kuldīgas, Durbes un Liepājas. Biezākais naftas slānis ir 7 m, un tajā ir apmēram 180 000 tonnu naftas. Pie Liepājas nafta atrodas arī šelfā, taču tās ieguve ir dārga. Kopējais sauszemes naftas daudzums Latvijā ir ap 1,3 milj. tonnu. Tiek veikti pētījumi par naftas ieguves iespējām Latvijā.

**Naftas pārstrāde.** Naftu sadala frakcijās, izmantojot *frakcionēto destilāciju*. Naftu sakarsē un laiž cauri rektifikācijas kolonnai (2.33. att.), sadalot to frakcijās atbilstoši katras frakcijas viršanas temperatūru intervālam. Galvenā naftas destilācijas frakcija ir degviela – benzīns (35–180 °C). Par degvielu izmanto arī petroleju (180–240 °C). Solāreļļa (240–400 °C) ir dīzeļdegviela. Pāri paliek mazuts, kura viršanas temperatūra ir augstāka par 400°C. To destilē pazeminātā spiedienā (vakuumdestilācija), tādējādi pazeminot viršanas temperatūru un novēršot ogļūdeņražu termisko sadalīšanos. Vakuumdestilācijā iegūst dažādas minerāleļļas (smēreļļas), vazelinu, parafīnu. Atlikums ir gudrons, ko izmanto galvenokārt ceļu asfaltēšanai.



Viršanas temp., °C	C atomu skaits molekulā	Frakcijas nosaukums	Spiediens
< 35	$C_1-C_4$	Gāze	Normālais spiediens
35-70	$C_5-C_6$	Petrolēteris	
35-125	$C_5-C_8$	Vieglais benzīns	
125-180	$C_8-C_{10}$	Smagais benzīns	
180-240	$C_{10}-C_{14}$	Petroleja	
240-400	$C_{14}-C_{18}$	Solāreļļa	
> 400	$> C_{18}$	Mazuts	
400-500	$C_{20}-C_{40}$	Minerāleļļa	Vakuums
> 500	$> C_{40}$	Gudrons	

2.33. att. Naftas frakcionētās destilācijas shēma.

Lai varētu lietderīgāk izmantot augstās temperatūrās virstošās naftas frakcijas un iegūt vairāk benzīna, izstrādāta metode augstāko alkānu sašķelšanai mazākās molekulās – *naftas krekingi*\*, kurš pamatojas uz naftas augstākās temperatūrās virstošo frakciju karsēšanu augstā temperatūrā bez gaisa piekļuves (alkānu *pirolīze*). Atkarībā no procesa norises apstākļiem izšķir *termisko krekingu*, kas noris 450–500 °C temperatūrā un paaugstinātā spiedienā, un *katalītisko krekingu*, kas norisinās nedaudz zemākā temperatūrā katalizatora  $AlCl_3$  klātienē. Termiskais krekingi notiek pēc radikāļu mehānisma, bet katalītiskajā krekingā saites pārtrūkst heterolītiski. Katalītiskā krekinga benzīns labāk uzglabājams, jo tajā ir mazāk nepiesātināto ogļūdeņražu, kas viegli var oksidēties un polimerizēties.

## 2.7.2. BENZĪNS

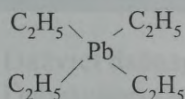
*Benzīns* ir ogļūdeņražu maisījums, kurš sastāv galvenokārt no pentāna, heksāna, heptāna, oktāna un nonāna, kā arī alkāniem ar sazarotu oglekļa atomu virkni.

Alkāni ar nesazarotu oglekļa atomu virkni iekšdedzes dzinējā nesadeg tik labi kā ogļūdeņraži ar sazarotu virkni. Ja benzīnā ir daudz alkānu ar nesazarotu oglekļa atomu virkni, tad notiek priekšlaicīga degmaisījuma eksplozija, t.i., detonācija, kas rada enerģijas zudumus, nelietderīgu degvielas patēriņu un motora papildu nodilumu.

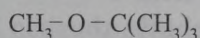
\* No angļu valodas vārda *crack* – sašķelt.

**Oktānskaitlis.** Degvielas detonācijas mērs ir t.s. *oktānskaitlis*. Pieņemts, ka normālajam heptānam, kam piemīt stipra tieksme detonēt, oktānskaitlis ir 0, bet izooktānam (2,2,4-trimetilpentānam), kas sadeg vienmērīgi, oktānskaitlis ir 100. Ja degvielas īpašības atbilst maisījumam, kurā ir 85% izooktāna un 15% *n*-heptāna, tad šī benzīna oktānskaitlis ir 85. Pārdošanā esošā benzīna markas skaitlis aptuveni atbilst tā oktānskaitlim. Iegūstot arvien labāku degvielu, oktānskaitlis var būt lielāks par 100 (2.8. tab.).

Lai paaugstinātu benzīna oktānskaitli, tam pievieno dažādas vielas, kas samazina detonāciju. Dažās valstīs šim nolūkam joprojām izmanto *tetraetilsvinu*. Tetraetilsvinu satur t.s. *etilētais benzīns*. Taču svina savienojumi ir indīgi. Kopā ar izplūdes gāzēm tie nonāk apkārtējā vidē un, nokļūstot organismā, līdzīgi citiem smagajiem metāliem, saistās ar proteīniem (olbaltumvielām). Tagad degvielai pievieno līdz 10% metil-*terc*-butilētera vai citu piedevu, piemēram, aromātiskos oĢĻŪDEŅRAŽUS.



tetraetilsvins

metil-*terc*-butilēteris

### Dažu oĢĻŪDEŅRAŽU un degvielas piedevu oktānskaitļi

2.8. tabula

Savienojuma nosaukums	Oktānskaitlis
<i>n</i> -heptāns	0
<i>n</i> -heksāns	25
<i>n</i> -pentāns	62
Pentēns-1	91
2,2,4-trimetilpentāns	100
Benzols	106
<i>o</i> -ksilols	107
Metanols	107
Etanols	108
<i>terc</i> -butilspirts	113
Metil- <i>terc</i> -butilēteris	116
<i>p</i> -ksilols	116
Toluols	118
Etil- <i>terc</i> -butilēteris	118

Benzīna kvalitāti uzlabo arī ķīmiski, izomerizējot vai alkilējot nesazarotos alkānus un tādā veidā iegūstot sazarotāku oĢĻŪDEŅRAŽU maisījumu.

**Cetānskaitlis.** Ar cetānskaitli raksturo dīzeļdegvielu. Cetānskaitlis 100 atbilst tīram cetānam (heksadekānam), cetānskaitlis 15 atbilst tīram heptametilnonānam.

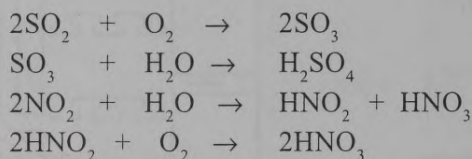
Dīzeļdegvielai atšķirībā no benzīna piemērotāki ir oĢĻŪDEŅRAŽI ar nesazarotu virkni. Tas izskaidrojams ar dīzeļdzinēja un benzīndzinēja atšķirīgu darbības principu. Dīzeļdzinējā degvielu izsmidzina cilindrā pirms kompresijas gājiena beigām, un tai jāaizdegas tajā momentā, kad tā nokļūst cilindrā. Benzīndzinējā turpretī degviela veido maisījumu ar gaisu pirms nokļūšanas cilindrā.

### 2.7.3. NAFTAS UN NAFTAS PRODUKTU IZRAISĪTAIS VIDES PIESĀRŅOJUMS

Daudz ļaunuma un posta dabai nodara cilvēka bezatbildīga un egoistiska rīcība. Sekas bieži vien ir grūti likvidējamas, un šajā darbā jāpatērē daudz līdzekļu.

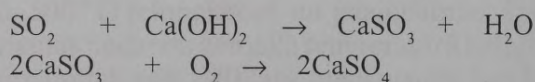
Nereti apkārtējā vide tiek apdraudēta, pārvadājot naftu un tās produktus. Jūras ūdeņos nonākušās naftas daudzums gadā ir apmēram 3,2 miljoni tonnu. Daudz benzīna un eļļu nokļūst ūdens baseinos ar notekūdeņiem. Tādējādi piesārņojums nonāk arī upēs, avotos un pat gruntsūdeņos.

Liela daļa naftas frakciju tiek sadedzinātas, lai iegūtu enerģiju. Līdz ar ūdeni un oglekļa dioksīdu sadegot rodas arī sēra dioksīds un oglekļa monoksīds  $\text{CO}$ , ļoti augstās temperatūrās veidojas arī slāpekļa oksīdi ar dažādu skābekļa saturu  $\text{NO}_x$ . Izplūdes gāzēs ir arī oģlūdeņraži  $\text{C}_m\text{H}_n$ . Videi sevišķi kaitīgi ir sēra un slāpekļa oksīdi, kas atmosfērā veido t.s. "skābo lietu":



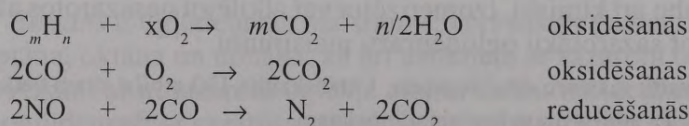
Oglekļa dioksīda tilpumdaļas palielināšanās gaisā var radīt pakāpeniskas klimata izmaiņas – paaugstinās gaisa vidējā temperatūra, veidojas t.s. "siltumnīcas efekts".

Lai novērstu piesārņojumu ar sēra dioksīdu, ko rada dažādi rūpniecības uzņēmumi, no sēra atbrīvo degvielu, reducējot tajā esošos sēra savienojumus, vai arī attīra *dūmgāzes* pēc degvielas sadedzināšanas. Dūmgāzes laiž cauri kalcija hidroksīda šķīdumam un radušos produktu oksidē par kalcija sulfātu (ģipsi):



Šādā veidā modernajās attīrīšanas iekārtās saista 80–90% dūmgāzēs esošā sēra dioksīda.

**Katalizatori.** Autotransporta *izplūdes gāzes* attīra, izmantojot speciālus *katalizatorus*. Katalizatori pārvērš oglekļa monoksīdu, oģlūdeņražus un slāpekļa oksīdus par oglekļa dioksīdu, ūdeni un slāpekli:



Par automašīnu izplūdes gāzu katalizatoriem izmanto platīnu, pallādiju vai rodiju, kas plānā slānītī uzneš uz plāksnišveida keramiska materiāla ar lielu virsmu. Šādus katalizatorus dezaktivē pat vismazākie smago metālu daudzumi, tāpēc tos nedrīkst lietot automašīnās, kuras darbina ar etilēto benzīnu.

### 2.7.4. DABASGĀZE

Dabaspāze ir gāzveida oġlūdenāžu maisijums ar nelielu citu gāzu piejaukumu. Dabaspāzes galvenā sastāvdaļa ir metāns (2.9. tab.).

Dabaspāzes sastāvs, %

2.9. tabula

Sastāvdaļas	Tjumeņas gāze	Holandes gāze	Ziemeļamerikas gāze
Metāns	97,3	82,5	60-90
Etāns	1,1	3,0	5-9
Propāns	0,4	0,5	3-18
Butāns u.c.	0,1	0,3	1-2
Slāpekļis	1,1	12,5	maz
Oġlekļa dioksīds	0,0	1,2	maz

Dažviet dabaspāzē ir arī nedaudz sērūdenāža.

Dabaspāzei sadegot, izdalās daudz siltuma, vairāk nekā sadegot citiem kurināmā veidiem – mazutam, akmeņoġlēm, koksnei, kūdrai (2.10. tab.).

Dažādu kurināmā veidu īpatnējais sadegšanas siltums

2.10. tabula

Kurināmāis	Īpatnējais sadegšanas siltums, kJ/kg
Koksne	15000
Kūdra	17000
Brūnogleš	20000
Akmeņogleš	33000
Antracīts	35000
Dīzeļdegviela	42000
Benzīns	46000
Dabaspāze	50000

Aptuveni 90% dabaspāzes izlieto par enerģijas avotu termoelektrocetrālēs, rūpniecības uzņēmumos un mājsaimniecībā. Pārējos 10% dabaspāzes izmanto par izejvielu ķīmiskajā rūpniecībā. Šajā nolūkā no dabaspāzes izdala metānu, etānu un citus alkānus. No metāna iegūst daudz vērtīgu produktu (sk. 2.2.shēmu).

No naftas un dabaspāzes iegūst aptuveni 90% organisko savienojumu. Šīs izejvielas ir lētas, viegli transportējamas un pārstrādājamas. Taču prognozes rāda, ka naftas un dabaspāzes krājumu varētu pietikt tikai dažiem gadu desmitiem, ja to patēriņa tempi būs pašreizējie.

### 2.7.5. AKMEŅOGLES

Akmeņogleš veidojušās līdzīgi naftai – no augu atliekām pirms daudziem miljoniem gadu dziļos Zemes slāņos bez gaisa piekļuves augstā spiedienā un temperatūrā. Atkarībā no tā, cik augsta bijusi temperatūra un cik liels bijis spiediens,

ir izveidojušās brūnogles, akmeņogles un antracīts, kuru sastāvs ir atšķirīgs (2.11. tab.).

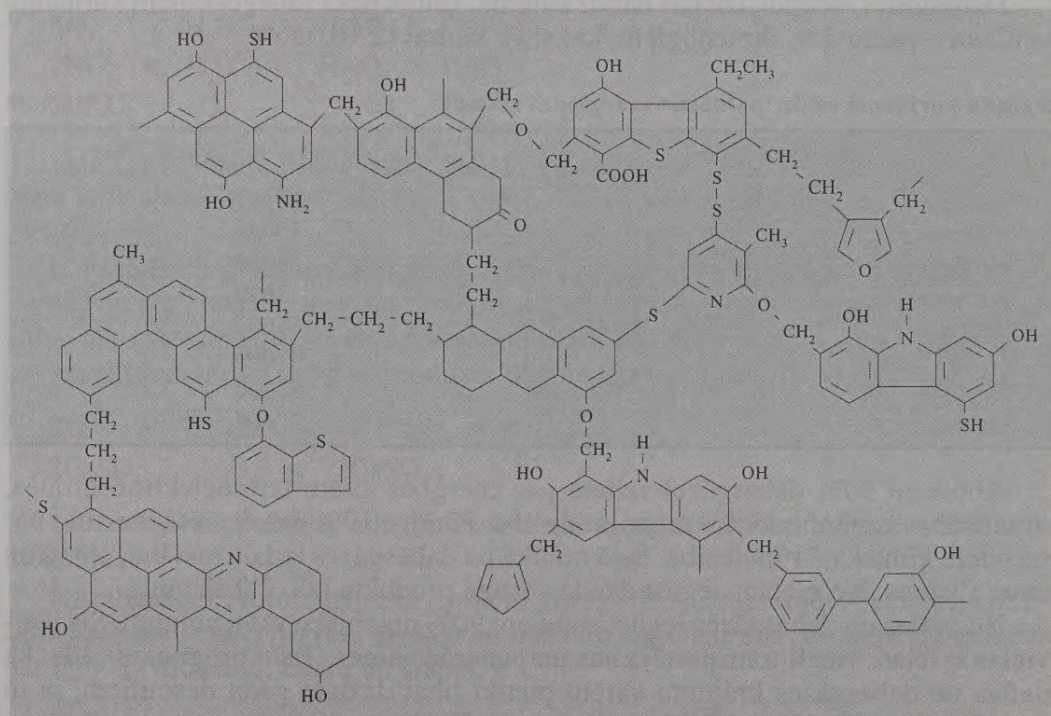
**Dažādu akmeņogļu šķirņu elementanalizes dati, masas daļās %**

2.11. tabula

Akmeņogļu šķirne	C	H	O	N	S
Brūnogles	68	5,3	25,2	1,0	0,5
Akmeņogles	83	5,0	9,4	1,6	1,0
Antracīts	92	3,8	1,3	2,0	0,9

*Piezīme.* Akmeņogļu paraugi iepriekš atbrīvoti no ūdens un neorganiskajiem sāļiem.

Akmeņogles nav vienkāršs oĢĻŪDENĀŽU maisījums, bet gan lielmolekulārs dabas veidojums, kurš sastāv no savstarpēji vāji saistītām policiklisku savienojumu kārtām. Akmeņogļu struktūrā ietilpst benzola gredzeni un citi cikli, kuros līdz ar oglekli un ūdeņradi var būt arī skābeklis, slāpeklis un sērs:



Akmeņogļu veidošanās procesā izdalās metāns, kas vienmēr atrodas akmeņogļu raktuvju gaisā. To stingri ievēro, ierīkojot šahtas un lietojot raktuvēs tehniku, jo metāna un gaisa maisījums viegli eksplodē saskarē ar atklātu liesmu vai dzirksteli.

**Akmeņogļu pārstrāde.** Akmeņogļu pārstrādi veic termiski. Karsējot akmeņogles, to struktūra pamazām noārdās, veidojot vienkāršākas struktūras savienojumus. Akmeņogļu termiskai pārstrādei ir vairākas metodes.

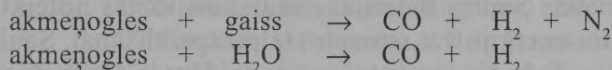
**Koksēšana.** Akmeņogļu lielāko daļu pirolizē, t.i., karsē aptuveni 1200 °C temperatūrā bez gaisa piekļuves. Rūpniecībā šo procesu sauc par **koksēšanu**. Galvenie koksēšanas produkti ir **kokss**, **akmeņogļu darva** un **akmeņogļu gāze**.

**Kokss** ir praktiski tīrs ogleklis. To izmanto čuguna un tērauda ieguvē no dzelzsrūdas, kā arī par kurināmo.

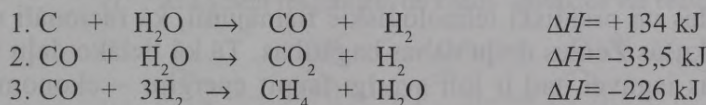
No **akmeņogļu darvas**, to fracionēti destilējot, iegūst benzolu, toluolu, naftalīnu, antracēnu un citus savienojumus, to skaitā skābekli, slāpekli un sēru saturošus aromātiskos savienojumus (fēnolu, pīridīnu, tiofēnu). No akmeņogļu darvas ir izdalīts vairāk nekā 300 savienojumu.

**Akmeņogļu gāze** ir vairāku gāzu ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $C_2H_6$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$  u.c.) maisījums. Akmeņogļu gāzi nav ieteicams izmantot par kurināmo, jo tā satur slāpekļa un sēra savienojumus, kas sadegot piesārņo gaisu. No šīs gāzes, laižot to cauri sērskābes šķīdumam, izdala amonjaku amonija sulfāta veidā. Amonija sulfātu izlieto par slāpekļa mēslojumu. Akmeņogļu gāzi izmanto arī par izejvielu ķīmiskajā rūpniecībā.

**Gazifikācija.** Akmeņogļu gazifikāciju veic, lai iegūtu metānu. Augstā temperatūrā (1000 °C) gaisa un ūdens tvaika iedarbībā akmeņogles var pilnīgi pārvērst gāzveida produktos:  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  un  $CH_4$ . Šādi iedarbojas arī uz koksu. Vispirms akmeņogles pārvērš par oglekļa monoksīda, ūdeņraža un slāpekļa maisījumu (gaisā esošais slāpeklis reakcijā izdalās neizmainīts):

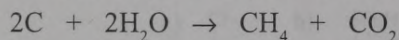


Tālāk oglekļa monoksīda un ūdeņraža maisījumu izmanto, lai iegūtu metānu, kuram ir trīs reizes augstāks sadegšanas siltums nekā  $CO$  un  $H_2$  maisījumam, ko iegūst akmeņogļu gazifikācijā. Pēc šādas metodes metānu iegūst ASV katalizatora  $KOH$  vai  $K_2CO_3$  klātienē 700 °C temperatūrā. Metodei ir trīs stadijas. Tās enerģētiskā bilance ir ekonomiski izdevīga, jo visā procesā summāri ir jāpievada tikai 8,5 kJ enerģijas, lai iegūtu 1 molu metāna:



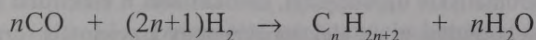
Lai process sekmīgi norisinātos, pirmajā stadijā saražotā  $CO$  daudzumam jābūt vienādam ar  $CO$  daudzumu, kas nepieciešams otrajā un trešajā stadijā.

Metāna ieguves kopējā shēma:



Enerģētiskā bilance:  $\Delta H = 2(+134) - 33,5 - 226 = -8,5 \text{ kJ}$  (uz 1 molu  $CH_4$ ).

**Sašķidrināšana.** Akmeņogļu gazifikācijā iegūtās gāzes  $CO$  un  $H_2$  paaugstinātā temperatūrā un spiedienā katalizatoru dzelzs un kobalta klātienē veido ogļūdeņražu maisījumu:



Tādā veidā no akmeņoglēm iegūst šķidro degvielu. Šķēļoties akmeņogļu makromolekulām, rodas naftas frakcijām līdzīgs maisījums. Tomēr pagaidām šāda

degvielas ieguves metode nav konkurētspējīga ar naftas pārstrādi. Pašreiz vienīgi Dienvidāfrikā lielāko daļu šķidrās degvielas iegūst no oglekļa monoksīda un ūdeņraža.

Akmeņogļu krājumi pasaulē daudzkārt pārsniedz naftas un dabasgāzes krājumus. Akmeņogles ir perspektīvs degvielas un citu ķīmisko vielu ieguves avots. Akmeņogļu krājumi, paredzot to patēriņa strauju palielināšanos, varētu pietikt apmēram 300 gadiem.

### 2.7.6. ALTERNATĪVIE ENERĢIJAS AVOTI

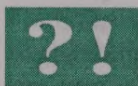
Bez Zemes dziļu bagātībām pazīstamas arī citas dabas bagātības, no kurām var iegūt enerģiju, – *ūdens*, *biomasa* (koksne, salmi), *kūdra*, *urāns*, kā arī *vējš* un *Saule*. *Ūdens* un *vēja* izmantošana ir ierobežota atrašanās vietas un laika apstākļu ziņā. *Biomasa*s plaša izmantošana var radīt ekoloģiskas problēmas. *Kodolreakciju enerģijas* ieguve un izmantošana saistīta ar radioaktīviem atkritumiem, un pašreiz nav zināmas drošas metodes, kas pasargātu dabu un cilvēku no iespējamo avāriju sekām. Urāna raktuvju krājumi varētu kalpot cilvēcei vēl dažus simtus gadu.

Nākotnē perspektīva varētu būt *Saules enerģija*. To var pārvērst siltuma enerģijā un elektriskajā enerģijā. Eksperimentālos braucienus veikušas pirmās automašīnas, kuras darbina jumtā iebūvētās Saules baterijas. Saulainās vietās noteiktos zemeslodes platuma grādos Saules enerģiju var izmantot telpu apsildīšanai. Saules enerģija ir ekoloģiski tīra enerģija. Taču tās izmantošana pagaidām ir dārga, jo vēl ir problēmas ar šīs enerģijas efektīvu uztveršanu un uzkrāšanu. Pašreizējās Saules baterijas aizņem lielu platību.

Pasaulē ir pazīstamas pirmās automašīnas un lidmašīnas, kurās benzīna vietā lieto *ūdeņradi*. Ūdeņradi iegūst no metālu hidrīdiem. Taču ūdeņradi var iegūt arī, ar Saules enerģiju sadalot ūdeni. Ūdeņradim sadegot, atkal rodas ūdens. Tātad ūdeņradis ir arī ekoloģiski tīrs enerģijas ieguves avots.

Tiek meklētas metodes un praktiski tehnoloģiskie risinājumi, kā racionāli un taupīgi izmantot vēl atlikušās Zemes dziļu dabas bagātības. Tā kā lielāko daļu šo izejvielu izlieto enerģijas ieguvei, tad ir ļoti svarīgi taupīt enerģiju – ekonomēt benzīna patēriņu automašīnās, elektrības patēriņu uzņēmumos un dzīvojamās mājās, novērst ražošanas un transportēšanas zudumus. Termoelektrocentrālēs vidēji 50% enerģijas tiek pārvērsta siltumā, 35% – elektrībā, bet 15% aiziet zudumā. Bez tam samērā lieli zudumi rodas ceļā līdz patērētājam.

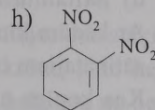
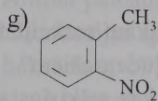
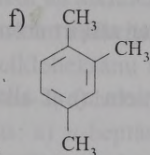
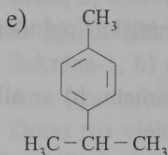
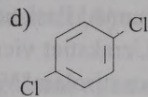
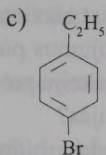
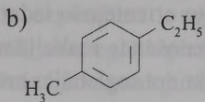
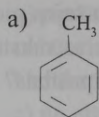
Taupīt enerģiju nozīmē saudzēt vidi.



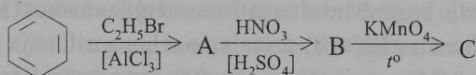
### JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

1. Ko sauc par arēniem?
2. Formulējiet jēdzienus: a) aromātiskie ogļūdeņraži, delokalizēta  $\pi$  elektronu sistēma, naftas krekings; b) elektrondonors un elektronakceptors aizvietotājs; *orto-*, *meta-* un *para-* stāvoklis, kancerogēns savienojums; c) elektrofilis reaģents, pirmā un otrā veida aizvietotāji, akmeņogļu koksēšana!

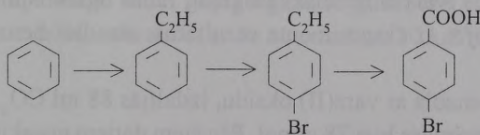
3. Nosauciet šādus savienojumus!



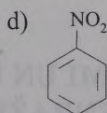
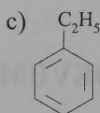
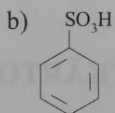
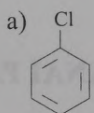
4. Uzrakstiet visu arēnu a)  $C_8H_{10}$ , b)  $C_9H_{12}$  struktūrformulas! Nosauciet tos!
5. Uzrakstiet struktūrformulas visiem izomēriem a) dibrombenzoliem un b) tri-brombenzoliem! Nosauciet tos!
6. Kāpēc benzols deg ar kūpošu liesmu?
7. Vai degošu benzolu var dzēst ar ūdeni, ja zināms, ka tā blīvums ir 0,87 g/ml?
8. Kā hlors reaģē ar toluolu a) istabas temperatūrā un katalizatora  $AlCl_3$  klātienē, b) paaugstinātā temperatūrā apgaismojot? Uzrakstiet šo reakciju vienādojumus! Uzrakstiet analogisku reakciju vienādojumus, toluola vietā ņemot etilbenzolu, ja zināms, ka sānvirknes (alkilgrupas) reaģētspēju paaugstina benzola gredzens!
- 9.\* Uzrakstiet savienojumu A, B un C struktūrformulas šādā reakciju shēmā:



- 10.\* Oksidējot ogļūdeņradi  $C_9H_{12}$ , rodas benzoltrikarbonskābe  $C_6H_3(\text{COOH})_3$ , bet, to bromējot katalizatora  $FeBr_3$  klātienē, veidojas tikai viena brombenzoltrikarbonskābe  $C_6H_2\text{Br}(\text{COOH})_3$ . Kāda ir šī ogļūdeņraža struktūra?
- 11.\* Ar kādiem reaģentiem un kādos apstākļos var realizēt šādas pārvērtības:



12.\* Kādi izomēri rodas, nitrējot šādus savienojumus:



Kurš no savienojumiem nitrējas vieglāk par benzolu? Nosauciet reakciju produktus!

- 13.\* Izmantojot par izejvielu benzolu, uzrakstiet iegūšanas reakciju vienādojumus šādiem savienojumiem: a) *p*-bromnitrobenzolam, b) *m*-bromnitrobenzolam, c) *o*-hlorbenzozkābei, d) *m*-brombenzozkābei, e)\* 3,4-dihlorbenzozkābei!

14. Uzrakstiet toluola, nitrobenzola un brombenzola sulfurēšanas reakciju vienādojumus! Paskaidrojiet aizvietotāju orientējošo iedarbību šajos piemēros!
15. Uzrakstiet vienādojumus pievienošanas reakcijām, kuras raksturīgas benzolam un stirolam! Vai reakciju produktiem saglabājas arēnu īpašības? Kādos apstākļos norisinās šīs reakcijas?
16. Kādi produkti rodas, hidrogenējot a) benzolu, b) toluolu, c) etilbenzolu, d)\* naftalīnu?
17. Ar kādām ķīmiskām reakcijām var atšķirt aromātiskos oĢļūdeņražus no nepiesātinātajiem oĢļūdeņražiem?
18. Kas kopīgs un kas atšķirīgs arēniem a) ar alkēniem, b) ar alkadiēniem, c) ar alkāniem?
19. Kur izmanto naftu? Kādas ir naftas izmantošanas perspektīvas?
20. Kur izmanto dabasgāzi? Kāpēc rūpīgi jāpārbauda dabasgāzes ventiļu blīves telpās?
21. Kas ir "balonu gāze"? Kāpēc tai pievieno merkaptānus (R-SH), kuriem ir asa, nepatīkama smaka?
22. Kas ir etilētais benzīns? Kādu vides piesārņojumu rada šis benzīns?
23. Kas ir automašīnu izplūdes gāzu katalizatori, un kā tie darbojas?
24. Salīdziniet naftu un akmeņogles kā ķīmiskās rūpniecības izejvielas!
25. Nosauciet svarīgākos oĢļūdeņražus, kurus iegūst no naftas!
26. Nosauciet un raksturojiet akmeņogļu pārstrādes metodes!
27. Kādu vides piesārņojumu rada akmeņogļu izmantošana par kurināmo un to ķīmiskā pārstrāde?
28. Nosauciet Zemes dziļu bagātībām alternatīvus enerģijas avotus! Kuru jūs uzskatāt par labāko a) benzīna aizstājēju, b) dzīvojamo telpu apsildītāju nākotnē?
29. Paskaidrojiet, kā enerģijas racionāla un taupīga izmantošana ietekmē apkārtējo vidi!
30. 7,8 g benzola reaģē ar 32 g broma alumīnija bromīda klātienē. Kādi savienojumi rodas, ja viss broms izreaģē?
31. Istabas temperatūrā iztvaicējot 0,1 ml benzola ( $\rho = 0,87 \text{ g/ml}$ ), ieguva 28 ml benzola tvaiku. Šos tvaikus termiski sašķeļot, radās ogleklis un izdalījās 81 ml ūdeņraža. Izmantojot šī eksperimenta rezultātus, atrodi benzola molekulformulu!
32. Oksidējot 15 ml benzola ar vara(II) oksīdu, izdalījās 88 ml  $\text{CO}_2$ . Eksperimentāli noteiktā benzola molmasa bija 78 g/mol. Pēc šiem datiem nosakiet benzola molekulformulu!



## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI ATKĀRTOŠANAI PAR TĒMU "OĢĻŪDEŅRAŽI"

1. Kur oĢļūdeņraži ir sastopami dabā?
2. Attēlojiet iespējamās oglekļa atoma hibridizēto un nehibridizēto elektronu orbitāļu formas un to izvietojumu telpā!
3. Uzrakstiet savienojumu  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  struktūrformulas! Pie kādām homoloģu rindām pieder šie savienojumi? Nosauciet tos!

4. Shematiski attēlojiet ogļūdeņražu iedalījumu, izmantojot divus iedalījuma veidus: a) piesātinātie, nepiesātinātie un aromātiskie ogļūdeņraži, b) acikliskie (ar virknes uzbūvi) un cikliskie ogļūdeņraži!
5. Uzrakstiet reakciju vienādojumus brometāna iegūšanai a) no etāna, b) no etēna, c) no etīna!
6. Miniet kopīgās un atšķirīgās fizikālās un ķīmiskās īpašības a) alkāniem un alkēniem, b) alkēniem un alkīniem! Atbildi pamatojiet!
7. Ar kādām ķīmiskām reakcijām laboratorijas apstākļos var atšķirt a) heksānu no heksēna-1, b) cikloheksānu no heksēna-1, c) heksēnu-1 no heksīna-1, d) heksīnu-1 no heksīna-2, e) heksēnu-1 no benzola, f) heksānu no benzola?
- 8.\* Dotas trīs vielas: a) *n*-heptāns, heptēns-1 un heptīns-1, b) 2,2-dimetilpropāns, pentēns-2 un pentīns-1. Ar kādiem reaģentiem var identificēt šīs vielas? Uzrakstiet attiecīgo reakciju vienādojumus!
- 9.\* Uzrakstiet vienādojumus reakcijām, kurās propēns reaģē a) ar kālija permanganātu, b) ar hlorūdeņradi un c) ar hloru! Kādos apstākļos norisinās šīs reakcijas? Kā ar šiem reaģentiem reaģē toluols? Uzrakstiet attiecīgo reakciju vienādojumus!
- 10.\* Kurš savienojums bromējas vieglāk: a) cikloheksāns vai benzols; b) heksēns-2 vai benzols; c) toluols vai brombenzols; d) nitrobenzols vai benzols? Uzrakstiet reakciju vienādojumus un nosauciet reakciju produktus!
- 11.\* Vai pēc bromūdens atkrāsošanās var atšķirt a) oktānu no toluola; b) oktānu no benzola; c) oktēnu-2 no oktēna-1; d) cikloheksēnu no benzola? Uzrakstiet notiekošo reakciju vienādojumus un nosauciet reakciju produktus!
12. Kāpēc broms benzīnā šķīst labi, bet kālija bromīds benzīnā nešķīst?
13. Cik litru gaisa nepieciešams 100 km garam ceļa posmam, kurā automašīna patērē 10 litru benzīna? Par benzīnu pieņem 2,2,4-trimetilpentānu ( $\rho=0,692$  g/ml). Uzskatīt, ka notiek benzīna sadegšana par oglekļa dioksīdu un ūdeni.
14. Braucot ar ātrumu 100 km/h, automašīnas motors vienā minūtē patērē 2 m<sup>3</sup> degvielas un gaisa maisījuma. Veidojas apmēram tikpat liels tilpums izplūdes gāzu, kas sastāv no 73% N<sub>2</sub>, 13% H<sub>2</sub>O, 10,5% CO<sub>2</sub>, 0,5% H<sub>2</sub>, 1% O<sub>2</sub> un 2% apkārtējai videi kaitīgo gāzu (ogļūdeņraži, CO un NO<sub>x</sub>). Cik litru kaitīgo gāzu izdalās, nobraucot ar šo automašīnu 20 km (ātrums nemainīgs)?

### 3. HALOGĒNOGLŪDEŅRAŽI

*Halogēnogļūdeņraži dabā ir sastopami reti. Taču tos var viegli iegūt no ogļūdeņražiem, tāpēc sintētiskie halogēnogļūdeņraži ir pieejami reaģenti. Daudzi no tiem ir vērtīgi šķīdinātāji, tīrīšanas līdzekļi, izejvielas dažādu citu organisko savienojumu iegūšanai.*

*Halogēnogļūdeņraži nereti ir ar izteiktu bioloģisko iedarbību. Starp tiem ir preparāti dažādu kaitēkļu (kukaiņu, grauzēju) iznīcināšanai.*

Aizvietojot ogļūdeņraža molekulā vienu vai vairākus ūdeņraža atomus ar funkcionālajām grupām ( $-\text{Cl}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$  u.c.), iegūst **ogļūdeņražu atvasinājumus**. Visus ogļūdeņražus var apzīmēt ar *vispārīgo formulu*



Aizvietojot ūdeņraža atomu ar funkcionālo grupu X, iegūst **ogļūdeņražu atvasinājumu vispārīgo formulu**

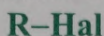


kur R – ogļūdeņraža atlikums, X – funkcionālā grupa.

Tātad ogļūdeņražu atvasinājumi sastāv no ogļūdeņraža atlikuma un vienas vai vairākām funkcionālajām grupām. Ja molekulā ir viena funkcionālā grupa, tad ogļūdeņraža atlikums ir *vienvērtīgs*, piemēram,  $\text{CH}_3-$ , ja molekulā ir divas funkcionālās grupas, tad – *divvērtīgs*, piemēram,  $-\text{CH}_2-$ .

**Ogļūdeņražu atvasinājumus, kuros ogļūdeņraža atlikums ir saistīts ar halogēna atomu, sauc par halogēnogļūdeņražiem.**

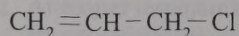
Halogēnogļūdeņražu *vispārīgā formula* ir



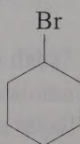
Halogēnogļūdeņražu *funkcionālā grupa* ir **halogēna atoms**. Halogēnogļūdeņražu molekulā ogļūdeņraža atlikumi var būt dažādi, kā arī halogēnu atomi molekulā var būt vairāki un arī dažādi, piemēram:



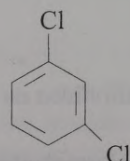
jodmetāns



3-hlorpropēns



bromcikloheksāns



1,3-dihlorbenzols

### 3.1. HALOGĒNALKĀNI

Vienkāršākie halogēnogļūdenraži ir *halogēnalkāni*, kuru molekulās halogēna atoms ir saistīts ar alkānu atlikumu – alkilgrupu. Halogēnalkānu molekulās var būt viens vai vairāki halogēna atomi.

Halogēnalkānus var iegūt no alkāniem, alkēniem un alkīniem, piemēram, etānam reaģējot ar hloru spīgtā apgaismojumā un paaugstinātā temperatūrā, rodas etāna hloratvasinājumu maisījums (sk. 43. lpp.) ar dažādu hlora atomu skaitu molekulā. Katru komponentu atsevišķi var iegūt, maisījumu sadalot hromatogrāfiski. Etāna hloratvasinājumus var iegūt arī no etēna (sk. 56. lpp.) un etīna (sk. 70. lpp.).

#### 3.1.1. HALOGĒNALKĀNU NOMENKLATŪRA UN IZOMĒRIJA

Saskaņā ar IUPAC nomenklatūru halogēnalkānu nosaukumus veido, par pamatu ņemot alkāna oglekļa atomu virkni un uzskatot halogēna atomu par aizvietotāju (1-hlorpropāns, 2-brombutāns). Biežāk lietotos halogēnalkānus nosauc arī pēc cita principa – kā alkilhalogenīdus (metilhlorīds, etilbromīds).

Atkarībā no tā, pie kāda oglekļa atoma (pirmējā, otrējā vai trešējā) atrodas halogēna atoms, halogēnalkānus iedala *pirmējos*, *otrējos* un *trešējos halogēnalkānos* (3.1. tab.).

Halogēnalkānu rindā iespējami oglekļa *virtnes izomēri* un izomēri atkarībā no halogēna atoma atrašanās vietas – *vietas izomēri*.

#### Halogēnalkānu nomenklatūra

3.1. tabula

Struktūrformula	Nosaukums	Halogēnalkāna veids
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$	hloretāns (etilhlorīds)	pirmējais
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$	1-hlorpropāns ( <i>n</i> -propilhlorīds)	pirmējais
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-hlorpropāns (izopropilhlorīds)	otrējais
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$	1-hlorbutāns ( <i>n</i> -butilhlorīds)	pirmējais
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1-hlor-2-metilpropāns (izobutilhlorīds)	pirmējais
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-hlorbutāns ( <i>sec</i> -butilhlorīds)	otrējais
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{-C-Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-hlor-2-metilpropāns ( <i>terc</i> -butilhlorīds)	trešējais

Halogēnalkāniem un turpmāk visiem citiem alkānu atvasinājumiem var uzrakstīt homologu rindu, kuras *vispārīgā formula* ir  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-X}$ , kur X – attiecīgās savienojumu klases funkcionālā grupa.

## 3.1.2. HALOGĒNALKĀNU FIZIKĀLĀS ĪPAŠĪBAS

Pirmie halogēnalkānu homologu rindas pārstāvji parastajos apstākļos ir gāzveida vielas, tālākie – bezkrāsas šķidrums un cietas vielas. Halogēnalkānu kušanas un viršanas temperatūras paaugstinās, palielinoties halogēna atommasai, kā arī pieaugot halogēna atomu skaitam (3.2. tab.).

Halogēnalkānu kušanas un viršanas temperatūras

3.2. tabula

Strukturformula	Nosaukums	Kušanas temperatūra, °C	Viršanas temperatūra, °C
CH <sub>3</sub> -F	fluormetāns	-142	-79
CH <sub>3</sub> -Cl	hlormetāns	-98	-24
CH <sub>3</sub> -Br	brommetāns	-94	4
CH <sub>3</sub> -I	jodmetāns	-67	43
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	hloretāns	-139	12
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	1-hlorpropāns	-123	47
CH <sub>3</sub> - $\begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$ -CH <sub>3</sub>	2-hlorpropāns	-117	35
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	dihlormetāns	-97	40
CHCl <sub>3</sub>	trihlormetāns	-64	61
CCl <sub>4</sub>	tetrahlormetāns	-23	77

Halogēnalkāni nešķīst ūdenī, bet labi šķīst organiskajos šķīdinātājos. Tiem ir raksturīga saldena smarža. Daudzi no šiem savienojumiem ir toksiski.

Monohloralkānu (alkānu ar vienu halogēna atomu molekulā) blīvums ir mazāks par ūdens blīvumu, bet bromalkānu un jodalkānu blīvums – lielāks par ūdens blīvumu. Arī dihloralkānu un polihloralkānu, piemēram, CHCl<sub>3</sub> (ρ=1,5 g/ml), CCl<sub>4</sub> (ρ =1,6 g/ml) blīvums ir lielāks par ūdens blīvumu.

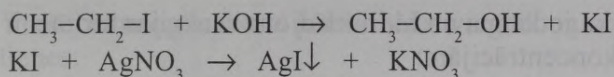
## 3.1.3. HALOGĒNALKĀNU ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

Halogēnalkānu molekulās starp oglekļa atomu un halogēna atomu ir *polāra kovalentā saite* C–Hal, kas nosaka šo savienojumu samērā augsto reaģētspēju.

## Aizvietošanas reakcijas

Halogēnalkāniem ir raksturīgas aizvietošanas reakcijas, kurās halogēna atoms aizvietojas ar dažādiem citiem atomiem un atomu grupām. Tāpēc šos savienojumus var izmantot daudzu citu oļūdeņražu atvasinājumu iegūšanai.

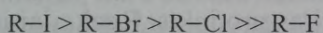
Piemēram, var veikt šādu eksperimentu. Jodētānam pielej kālija hidroksīda šķīdumu pārākumā un maisot karsē 1 – 2 stundas. Pēc tam atdestilē neizreaģējušo jodētānu un savāc frakciju, kuras viršanas temperatūra ir 78 °C. Atlikumu pēc destilācijas paskābina ar atšķaidītu slāpekļskābi. Pievienojot sudraba nitrāta šķīdumu, rodas dzeltenas nogulsnes – sudraba jodīds. Tātad reakcijā no jodētāna molekulas ir atšķēlies jodīdjons:



Lai gan joda atomam ir tāda pati elektronegativitāte kā ogleklim un saitei C-I vajadzētu būt nepolārai, tomēr labās **polarizējamības** dēļ saitei C-I ir polārs raksturs. Tas atvieglo jodētāna reakciju ar nukleofilo reaģentu - hidroksīdjonu. Ir notikusi joda atoma aizvietošanās ar hidroksilgrupu. Šāda tipa reakcijas sauc par **nukleofilās\* aizvietošanas reakcijām**.

**Polarizējamība.** Ja salīdzina savā starpā hloralkānu un jodalkānu reaģētspēju, tad izrādās, ka jodalkāni reaģē daudz vieglāk. To var izskaidrot ar saites C-Cl un C-I dažādu polarizējamību.

Ar jēdzienu "**polarizējamība**" raksturo saites elektronu mākoņa spēju deformēties ārējās iedarbības rezultātā, piemēram, tuvojoties elektriski lādētām daļiņām. Halogēnalkānu rindā polarizējamība pieaug, palielinoties halogēna atoma rādiusam, un tā izpaužas reakcijās ar jonu tipa reaģentiem. Vislielākā polarizējamība ir saitei C-I:



Saites polarizējamība ne vienmēr sakrīt ar saites polaritāti, ko nosaka atomu elektronegativitātes. Salīdzinot saišu C-Hal enerģiju, redzams, ka saite starp oglekli un jodu ir visvājākā, tāpēc arī tā visvieglāk pārtrūkst. Saites C-Hal garums pieaug, palielinoties halogēna atoma rādiusam (3.3. tab.).

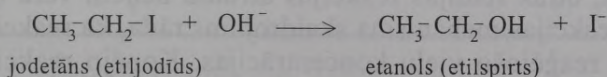
#### C-Hal saites enerģija un garums

3.3. tabula

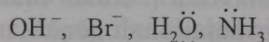
C-Hal saite	Saites enerģija, kJ/mol	C-Hal saites vidējais garums, pm
C-F	448,0	136
C-Cl	279,0	176
C-Br	226,2	191
C-I	191,1	212

**Nukleofilās aizvietošanas reakciju mehānisms.** Halogēnalkānu reakcijās ar sārmu ūdens šķīdumā vai dažkārt vienkārši ar ūdeni veidojas spirti. To sauc par **halogēnalkānu hidrolīzi**.

Jodētāna (etiljodīda) hidrolīzes reakcijā, kas notiek ūdens šķīdumā bāziskā vidē, **nukleofila reāģents** ir hidroksīdjons  $\text{OH}^-$ :



**Nukleofilie reāģenti.** Reāģentus, kuriem ir tieksme uz molekulas vietu ar samazinātu elektronu blīvumu, sauc par **nukleofiliem reāģentiem**. Tie var būt negatīvi joni (anjoni) vai neitrālas molekulas, kurās ir atomi ar nedalītu elektronu pāri:



\* No latīņu valodas vārdiem *nucleus* – kodols + *phileo* – mīlu.

Eksperimentāli ir noteikts, ka jodētāna un hidroksīdiona reakcijas ātrums ir atkarīgs no abu reaģējošo vielu koncentrācijām:

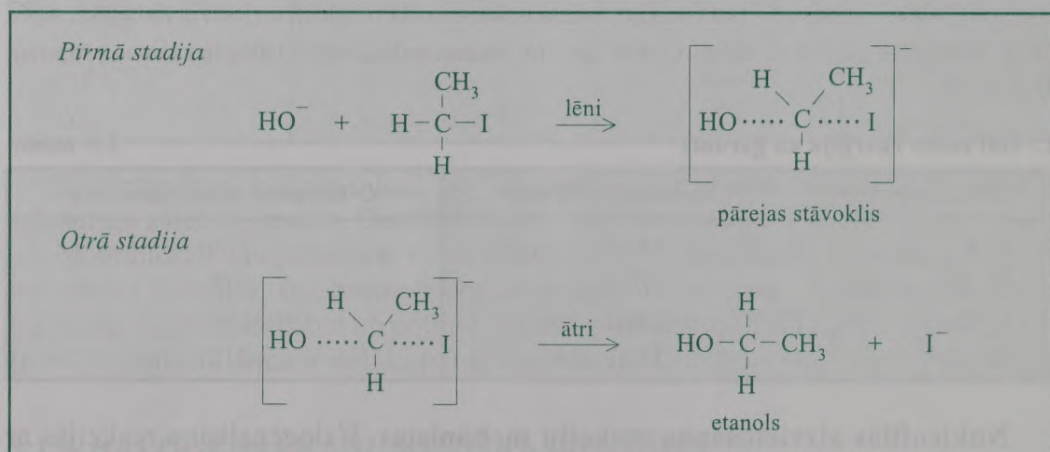
$$v = k[C_2H_5I][OH^-],$$

kur  $v$  – reakcijas ātrums,  $k$  – konstante, [reaģējošā viela] – reaģējošās vielas koncentrācija, mol/l.

Reakcijas, kuru ātruma izteiksmē ietilpst divu reaģējošo vielu koncentrācijas, sauc par **bimolekulārām reakcijām**.

*Bimolekulāro reakciju mehānisms.* Reakcijai sākoties, hidroksīdions tuvojas jodētāna molekulai no tās puses, kas ir enerģētiski visizdevīgākā, t.i., no joda atomam pretējās puses, jo tad atgrūšanās spēki starp abu reaģējošo vielu molekulām ir vismazākie.

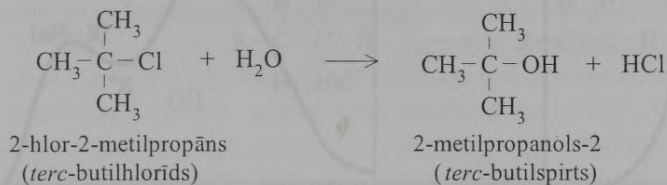
Veidojas *pārejas stāvoklis*, kurā hidroksīdions ir jau daļēji saistījies ar oglekļa atomu un joda atoms vēl nav pilnīgi atšķēlies. Šāds pārejas stāvoklis pastāv tikai īsu brīdi. Atšķeļot jodīdjonu, ātri izveidojas reakcijas produkts. Reakcijai ir divas stadijas:



Reakcijas mehānisma abas stadijas atšķiras ar reakcijas ātrumu. Pirmā stadija noris lēnāk nekā otrā, jo pirmajā stadijā abas reaģējošās vielas ir stabilas, turpretī otrajā stadijā nestabilais pārejas stāvoklis ātri pārvēršas reakcijas produktā. Aprēķinot kopējo reakcijas ātrumu, otrās stadijas reakcijas ātrumu neņem vērā (sk. reakcijas ātruma izteiksmi). Reakcijas mehānisma skaidrojums rāda, ka reakcijas ātruma izteiksmē ietilpst abu reaģējošo vielu koncentrācijas. Kopējo reakcijas ātrumu nosaka reakcijas pirmā stadija.

Pēc bimolekulārās reakcijas mehānisma nukleofilā aizvietošanās notiek tad, ja ir pietiekami spēcīgs nukleofīlais reaģents un nav telpisku traucējumu nukleofilā reaģenta piekļūšanai pie oglekļa atoma, veidojot pārejas stāvokli. Parasti nukleofīlais reaģents var brīvi piekļūt pie pirmējā C atoma (pirmējais halogēnalkāns). Piekļūšana ir apgrūtināta, ja reaģē otrējais halogēnalkāns, bet nav iespējama pie trešējā C atoma. Tāpēc trešējie halogēnalkāni reaģē pēc cita nukleofilās aizvietošanas mehānisma.

Trešjie halogēnalkāni hidrolizējas vieglāk un reakcija ar ūdeni noris bez sārma klātienēs:

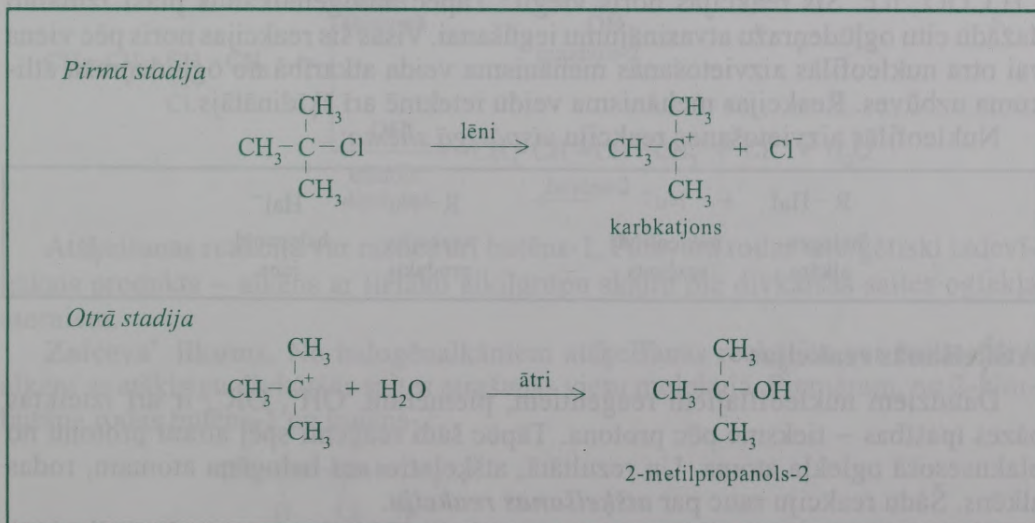


Trešjo halogēnalkānu hidrolīzes ātrums ir atkarīgs tikai no vienas vielas – halogēnalkāna koncentrācijas:

$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}]$$

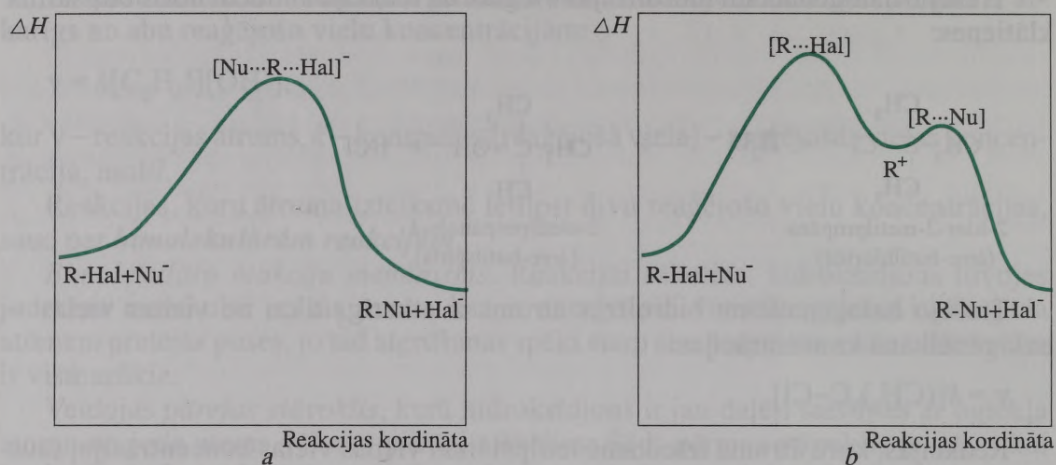
Reakcijas, kuru ātruma izteiksmē ietilpst tikai vienas vielas koncentrācija, sauc par **monomolekulārām reakcijām**.

*Monomolekulāro reakciju mehānisms.* Trešējais halogēnalkāns – terc-butilhlorīds vispirms disociē jonus, veidojot karbkatjonu (terc-butilkatjonu) un hlorīdjonu. Karbkatjons ir ar lielu reaģētspēju. Tas strauji reaģē ar ūdens molekulu, veidojot reakcijas produktu 2-metilpropanolu-2:



Reakcijas entalpijas diagrammā (3.1. att.) redzams, ka pēc monomolekulārās reakcijas mehānisma veidojas divi starpstāvokļi  $[\text{R}\cdots\text{Hal}]$  un  $[\text{R}\cdots\text{Nu}]$ , kuri ir ar lielāku enerģiju un līdz ar to mazāk stabili nekā starpprodukts – karbkatjons  $\text{R}^+$ . Trešjo karbkatjonu stabilitāti nosaka trīs alkilgrupu  $+I$  efekti. Ar to arī ir izskaidrojams, kāpēc trešjo halogēnalkānu nukleofilās aizvietošanas reakcijas noris viegli.

Kopējais reakcijas ātrums praktiski ir atkarīgs tikai no lēnākās reakcijas ātruma. Tātad reakcijas ātrumu nosaka tikai halogēnalkāna koncentrācija (sk. reakcijas ātruma izteiksmi).

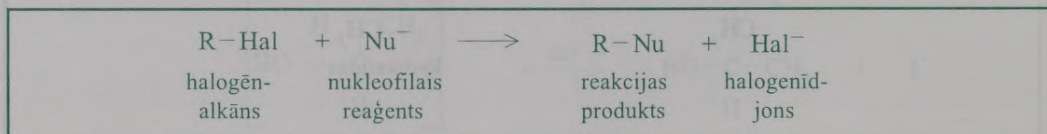


3.1. att. Nukleofilās aizvietošanas reakciju entalpijas diagrammas:

*a* – bimolekulārā reakcija, *b* – monomolekulārā reakcija.

Halogēnalkāni reaģē arī ar citiem nukleofilajiem reaģentiem:  $NH_3$ ,  $OR^-$ ,  $CH_3COO^-$  u.c. Šīs reakcijas noris viegli. Tāpēc halogēnalkānus plaši izmanto dažādu citu ogļūdeņražu atvasinājumu iegūšanai. Visas šīs reakcijas noris pēc viena vai otra nukleofilās aizvietošanas mehānisma veida atkarībā no ogļūdeņraža atlikuma uzbūves. Reakcijas mehānisma veidu ietekmē arī šķīdinātājs.

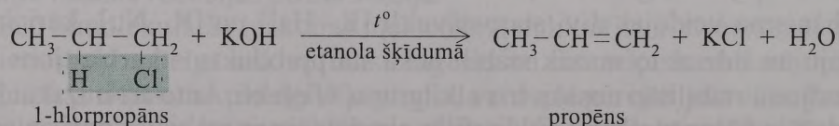
Nukleofilās aizvietošanas reakciju *vispārīgā shēma*:



### Atšķelšanas reakcijas

Daudziem nukleofilajiem reaģentiem, piemēram,  $OH^-$ ,  $OR^-$ , ir arī izteiktas bāzes īpašības – tieksme pēc protona. Tāpēc šādi reaģenti spēj atraut protonu no blakusešošā oglekļa atoma. Un rezultātā, atšķeļoties arī halogēna atomam, rodas alkēns. Šādu reakciju sauc par *atšķelšanas reakciju*.

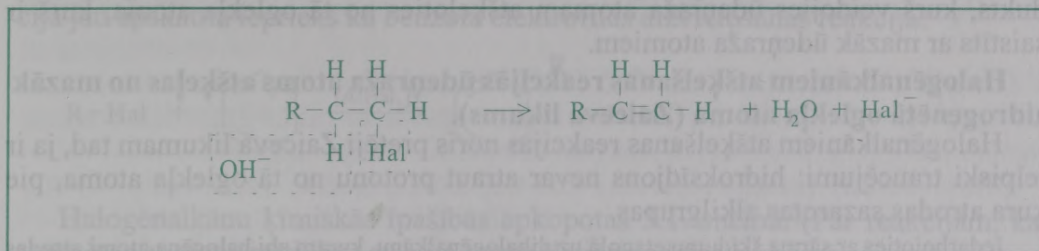
Piemēram, reaģējot 1-hlorpropānam ar kālija hidroksīdu etanola (etilspirta) šķīdumā, veidojas propēns:



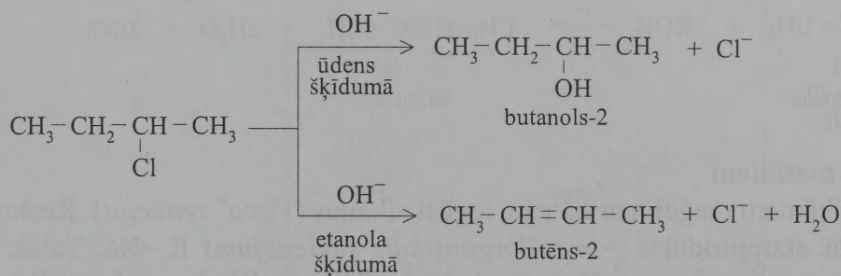
Šajā reakcijā formāli atšķeļas hlorūdeņradis, kuru saista kālija hidroksīds.

**Reakcijas mehānisms.** Hidroksīdjons atrauj no halogēnalkāna molekulas protonu, veidojot ūdens molekulu. Vienlaikus atšķeļas halogenīdjons  $Hal^-$ .

Atšķelšanas reakcijas shēma:

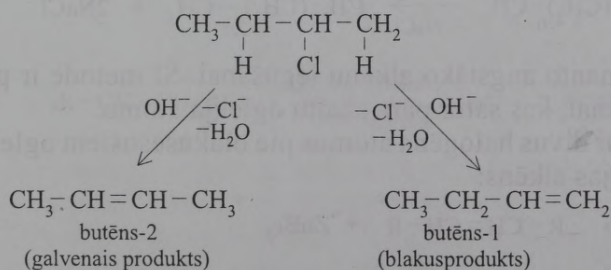


Kā redzams no iepriekšējo reakciju piemēriem, halogēnalkāna reakcijā ar sārmu var notikt gan aizvietošanas reakcija, gan atšķelšanas reakcija. Aizvietošanas reakcija un atšķelšanas reakcija ir **konkurējošas reakcijas**. Atšķelšanas reakciju veicina paaugstināta temperatūra, un tā noris vieglāk ar trešējiem halogēnalkāniem. Reakciju iespējams novirzīt vēlāmā virzienā, izvēloties piemērotus reakcijas apstākļus – šķīdinātāju, temperatūru. Lai halogēnalkāna reakcijā ar sārmu iegūtu spirtu, tā jārealizē *ūdens šķīdumā*, turpretī, ja vēlamais produkts ir alkēns, reakcijai jānoris neūdens vidē, piemēram, *etanola šķīdumā*:



Atšķelšanas reakcijā var rasties arī butēns-1. Pārsvārā rodas enerģētiski izdevīgākais produkts – alkēns ar lielāko alkilgrupu skaitu pie divkārtšās saites oglekļa atomiem.

**Zaiceva\* likums.** No halogēnalkāniem atšķelšanas reakcijās var rasties divi alkēni ar atšķirīgu divkārtšās saites atrašanās vietu molekulā. Piemēram, no 2-hlorbutāna rodas butēns-1 un butēns-2:



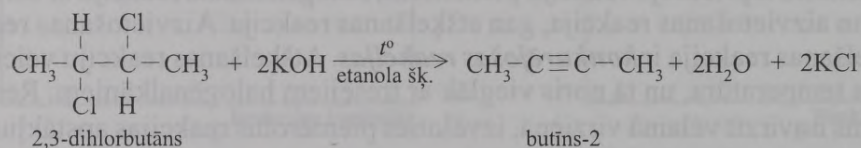
\* **Aleksandrs Zaicevs** (1841–1910), krievu ķīmiķis organīķis, pilnveidojis organiskās sintēzes metodes un organisko savienojumu uzbūves teoriju.

Enerģētiski izdevīgāka ir butēna-2 rašanās, tāpēc tas ir galvenais reakcijas produkts, kurš veidojies ūdeņražā atomam atšķēloties no tā oglekļa atoma, kurš ir saistīts ar mazāk ūdeņražā atomiem.

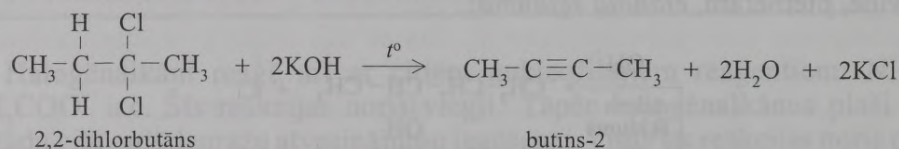
### Halogēnalkāniem atšķelšanas reakcijās ūdeņražā atoms atšķēlas no mazāk hidrogenētā oglekļa atoma (Zaiceva likums).

Halogēnalkāniem atšķelšanas reakcijas noris pretēji Zaiceva likumam tad, ja ir telpiski traucējumi: hidroksīdjons nevar atraut protonu no tā oglekļa atoma, pie kura atrodas sazarotas alkilgrupas.

Iedarbojoties ar sārma šķīdumu etanolā uz dihalogēnalkānu, kuram abi halogēna atomi atrodas pie blakusesošiem oglekļa atomiem, veidojas alkīns. Atšķelšanās notiek pēc Zaiceva likuma:

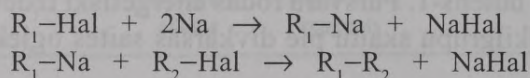


Viegli iedomāties, ka butīnu-2 var iegūt arī no 2,2-dihlorbutāna:

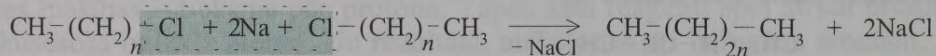


### Reakcijas ar metāliem

Halogēnalkāniem reaģējot ar nātriju, iegūst alkānus (*Virca\* reakcija*). Reakcijā vispirms rodas starpprodukts – *metālorganiskais savienojums*  $\text{R}_1\text{-Na}$ . Tālāk šis nātrijorganiskais savienojums reaģē ar otra halogēnalkāna molekulu, veidojot alkānu:

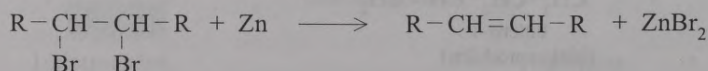


Ja abas halogēnalkāna molekulas ir ar vienādu oglekļa atomu skaitu, tad reakcijā iegūtais alkāns ir ar divreiz garāku oglekļa atomu virkni nekā izejviela, piemēram:



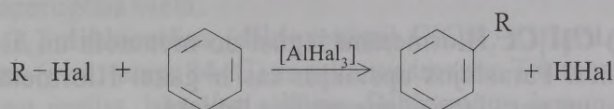
Virca reakciju praktiski izmanto augstāko alkānu iegūšanai. Šī metode ir piemērota tikai tādu alkānu iegūšanai, kas satur pāra skaitu oglekļa atomu.

Ja dihalogēnalkāns, kas satur divus halogēna atomus pie blakusesošiem oglekļa atomiem, reaģē ar cinku, veidojas alkēns:



Šarls Ādolfs Vircs (1817–1884), franču ķīmiķis, J.Lībīga skolnieks, izstrādājis universālu oglekļa ūdeņražū sintēzes metodi, pētījis un sintezējis daudzus organiskos savienojumus.

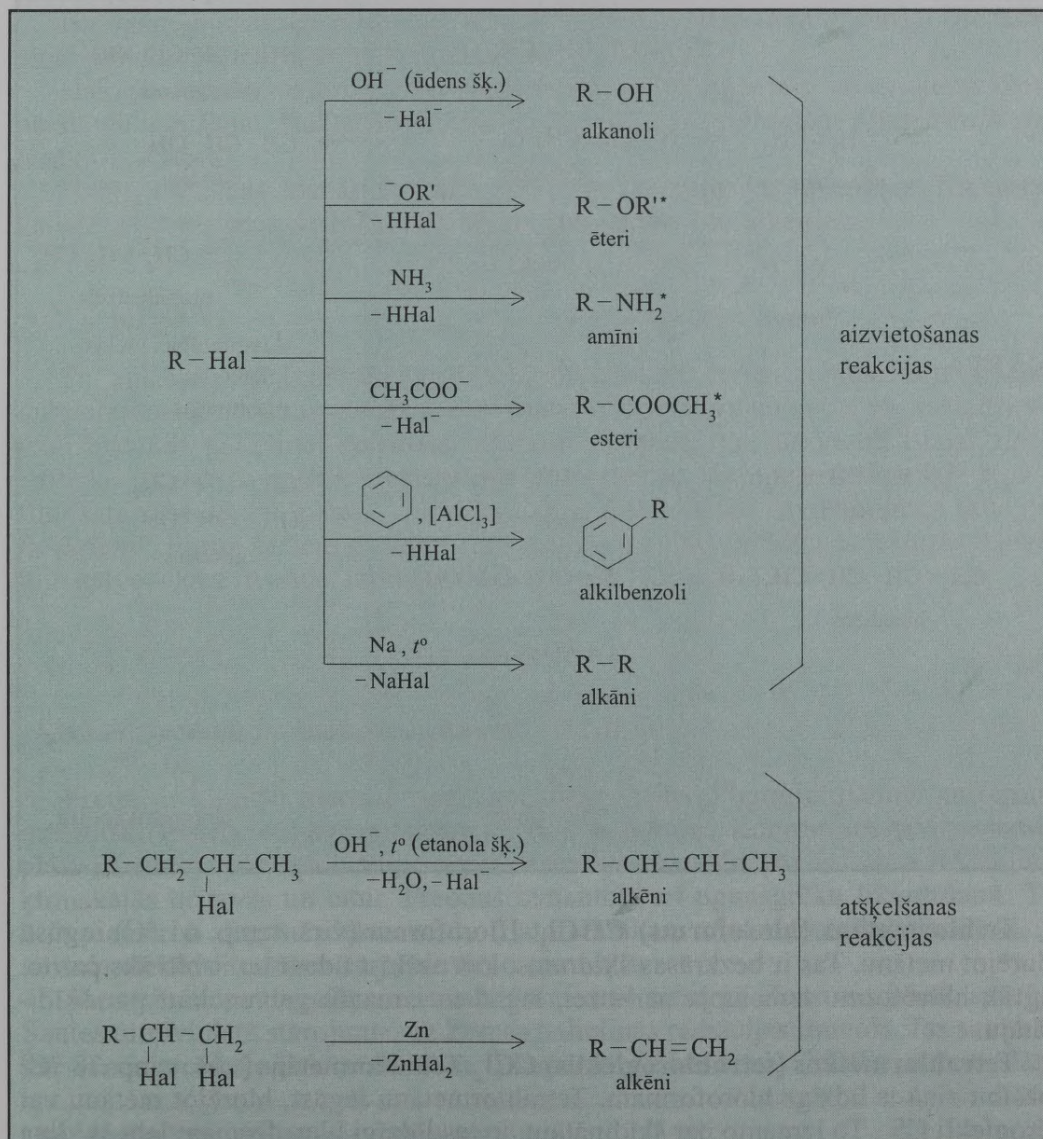
Halogēnalkānus izmanto arī benzola homologu iegūšanai no benzola. Šī reakcija jau apskatīta iepriekš kā benzola elektrophilās aizvietošanas reakcija:



Halogēnalkānu ķīmiskās īpašības apkopotas 3.1. shēmā. (Par reakcijām, kas atzīmētas ar zvaigznīti, būs stāstīts turpmākajās nodaļās.)

### Halogēnalkānu ķīmiskās īpašības

3.1. shēma



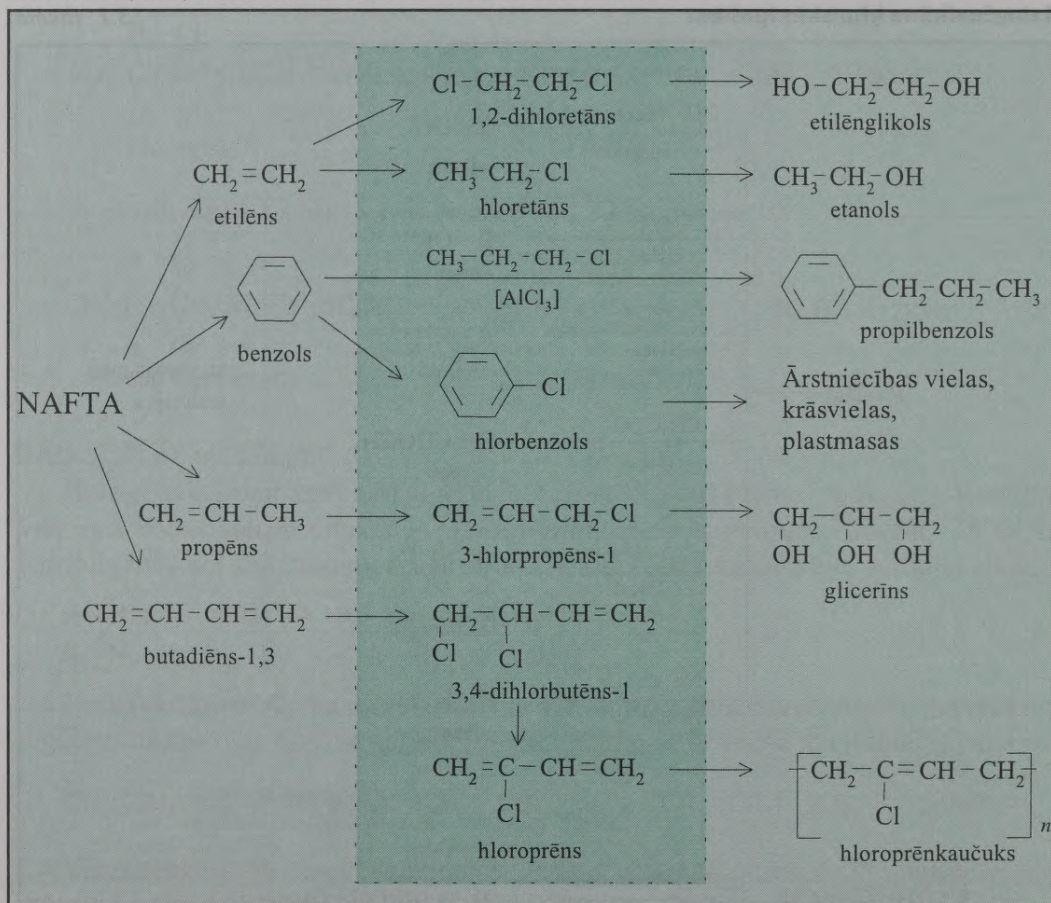
### 3.1.4. HALOGĒNOĢĻŪDENĀŽU SVARĪGĀKIE PĀRSTĀVJI UN TO IZMANTOŠĀNA

**Hlormetāns (metilhlorīds)  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .** Hlormetānu iegūst no metanola un hlorūdeņraža vai arī hlorējot metānu. Parastajos apstākļos tas ir gāze. Hlormetānu izmanto par metilējošu reaģentu un par vietējās anestēzijas līdzekli.

**Dihlormetāns (metilēnhlorīds)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .** Dihlormetānu (virš. temp.  $41\text{ }^\circ\text{C}$ ) iegūst, hlorējot metānu. To izmanto par šķīdinātāju, kā arī par dzesējošu vielu.

Halogēnoģļūdeņraži – organiskās sintēzes starpprodukti

3.2. shēma



**Trihlormetāns (hloroforms)  $\text{CHCl}_3$ .** Hloroformu (virš. temp.  $61\text{ }^\circ\text{C}$ ) iegūst, hlorējot metānu. Tas ir bezkrāsas šķidrums, kas nešķīst ūdenī un ir blīvāks par to. Agrāk hloroformu izmantoja narkozei, tagad to izmanto galvenokārt par šķīdinātāju.

**Tetrahlormetāns (tetrahlorglekklis)  $\text{CCl}_4$ .** Tetrahlormetāns (virš. temp.  $78\text{ }^\circ\text{C}$ ) īpašību ziņā ir līdzīgs hloroformam. Tetrahlormetānu iegūst, hlorējot metānu vai sēroglekli  $\text{CS}_2$ . To izmanto par šķīdinātāju, jo tas līdzīgi hloroformam labi šķīdina

taukus un eļļas. Tetrahlorometāna tvaiki ir smagi. Ieelpojot tetrahlorometāna tvaikus lielākos daudzumos, tie uzkrājas aknu un nieru taukaudos. Tetrahlorometāns ir indīga, kancerogēna viela.

**1,2-dihloreitāns (dihloreitāns)  $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ .** Dihloreitāns ir bezkrāsas šķidrums (virš. temp.  $84\text{ }^\circ\text{C}$ ) ar saldeni smaržu. Tas maz šķīst ūdenī. Rūpniecībā dihloretānu iegūst, hlorējot etilēnu. Dihloreitānu izmanto par šķīdinātāju un izejvielu organiskajā sintēzē. Dihloreitānam piemīt narkotiska iedarbība. Šis savienojums ir *indīgs*, jo rada smagus aknu bojājumus.

**1,1,2-tetrahloreitāns (perhloreitāns)  $\text{Cl}_2\text{C=CCl}_2$ .** To iegūst, pirolizējot polihloralkānus. Tetrahloreitāns ir ļoti labs šķīdinātājs tauku traipu tīrīšanai, un to izmanto ķīmiskajās tīrītavās.

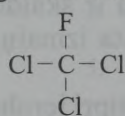
Halogēnogļūdenāraži ir bioloģiski aktīvas vielas, starp tiem ir vērtīgi preparāti cīņai pret kaitēkļiem (par insekticīdiem sk. 371. lpp.).

Halogēnogļūdenāražus izmanto daudzu dažādu citu organisko savienojumu klašu pārstāvju iegūšanai. Halogēnogļūdenāraži ir *svarīgi starpprodukti organiskajā sintēzē* (3.2. shēma).

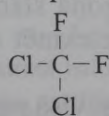
Halogēnalkānus biežāk izmanto sintēzēm laboratorijas apstākļos. Ražošanā halogēnalkānus cenšas aizstāt ar lētākām izejvielām – ar alkēniem.

## 3.2. FREONI

Par aukstumnesējiem saldējamās iekārtās izmanto savienojumus, kuru viršanas temperatūras ir nedaudz zemākas par istabas temperatūru un kuras var sašķīdināt, tikai nedaudz palielinot spiedienu. Pazeminot spiedienu, šīs vielas tikpat viegli iztvaiko un pazemina apkārtējās vides temperatūru. Vispiemērotākie šajā ziņā ir fluorsaturošie alkāni, parasti fluorhloralkāni. Tehnikā šos savienojumus sauc par *freoniem*\*. Pirms dažiem gadiem ledusskapjos un citās saldēšanas iekārtās izmantoja galvenokārt freonus. Izplatītākie ir freoni R-11 un R-12:



fluortrihlorometāns  
(R-11)



difluordihlorometāns  
(R-12)

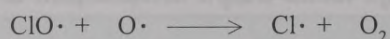
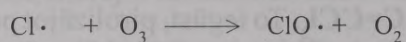
Freoni ir ķīmiski inertas, viegli gaistošas vielas. Fluorhloralkānus to termodinamisko īpašību dēļ izmantoja arī aerosolu baloniņos. Bez tam šos savienojumus plaši izmantoja par šķīdinātājiem citās tehnikas nozarēs, par tīrīšanas līdzekļiem ķīmiskajās tīrītavās un citur. Freonus izmantoja arī ugunsgrēku likvidēšanā. Tie bija piemēroti degošu elektroierīču (datortehnikas, telefoncentrāļu) dzēšanai, jo nevada elektrisko strāvu un nepiesārņo aparāturu.

Samazinoties atmosfēras ozona slānim, kas aizsargā Zemi no pārāk spēcīga Saules ultravioletā starojuma, uz Zemes palielinās radiācijas līmenis. Tas savukārt var izraisīt onkoloģiskās slimības, piemēram, ādas vēzi. Tālāka ozona slāņa

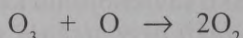
\* No latīņu valodas vārda *frigor* – aukstums.

noārdīšanās var apdraudēt dzīvību uz Zemes. Tāpēc šī problēma pēdējos 20 gados ir daudzu pasaules zinātnieku uzmanības centrā.

Tika izvirzīta hipotēze, ka galvenie ozona slāņa noārdīšanās izraisītāji ir freoni. Fluorhloralkāni, kas parastajos apstākļos ir stabili, nonākot atmosfēras augšējos slāņos, ultravioletā starojuma iedarbībā var sašķelties radikāļos. Rodas hlora radikāļi, kas ierosina ozona molekulu sadalīšanās ķēdes reakciju:



Šī ķēdes reakcija parāda, ka pat nelieli freona daudzumi var radīt liela ozona daudzuma sadalīšanos. Summārā ozona sadalīšanās reakcija ir šāda:



1995.gadā ir piešķirta Nobela prēmija ķīmijā par ozona veidošanās un sadalīšanās pētījumiem (vācu meteorologam P.Krucenam, amerikāņu fizikālķīmiķim M.Molinam un amerikāņu ķīmiķim F.Roulendam). Veiktie atmosfēras pētījumi rāda, ka ozona sadalīšanās mehānisms ir sarežģītāks un viennozīmīga skaidrojuma vēl nav.

Gāzveida vielas, kas izdalās cilvēku saimnieciskās darbības rezultātā un kas sasilda atmosfēras zemākos slāņus (rada t.s. siltumnīcas efektu), augšējos slāņos (stratosfērā) strauji atdziest un veicina polāru "mākoņu" veidošanos. Šādā veidā ozona "caurumi" rodas virs Antarktīdas. Ozona sadalīšanās notiek uz šo mākoņu daļiņu virsmas.

Pie gāzēm, kas rada kaitīgo siltumnīcas efektu, pieder arī fluorhloralkāni. To ietekme konstatēta jau ļoti mazās koncentrācijās. Freoni rada līdz 17% no kopējā siltumnīcas efekta (oglekļa dioksīds – 50%, metāns – 20%). Pagaidām nav vienota uzskata par to, cik lielā mērā freoni ir kaitīgi ozona slānim. Taču ir skaidrs, ka freoni veicina ozona slāņa noārdīšanos un var ietekmēt arī klimata izmaiņas uz Zemes.

Lai novērstu ozona slāņa tālāku samazināšanos, visā pasaulē ir stipri ierobežota un pat aizliegta freonu ražošana un izmantošana. Saldējamās iekārtās izmanto citus aukstumnesējus – amonjaku, ogļūdeņražus. Perspektīvs ir propāna un butāna maisījums, kuru izmanto aerosolu baloniņos. Propāna un butāna maisījums ir ekonomiski izdevīgs, jo rodas kā blakusprodukts minerāleļļu rafinēšanas procesā.

## KOPSAVILKUMS

Halogēnogļūdeņražu molekulā ir viens vai vairāki halogēna atomi. Monohalogēnalkānu molekulās ir *polāra saite* C–Hal, tādēļ tie viegli stājas *aizvietošanas reakcijās* ar OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O u.c. Halogēnu aizvietošanās spēja samazinās rindā I>Br>Cl>>F. Tā pamatā ir C–Hal saites *polarizējamības* samazināšanās, samazinoties halogēna atoma rādiusam halogēnu rindā. Halogēnalkāniem raksturīgās

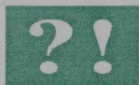
aizvietošanas reakcijas notiek pēc *nukleofilās aizvietošanas mehānisma*. Atkarībā no alkilgrupas struktūras reakcija notiek pēc bimolekulārā vai monomolekulārā reakcijas mehānisma.

Nukleofilās aizvietošanas reakcijai konkurējoša reakcija ir *atšķelšanas reakcija*. Reakcijas virzība atkarīga no izejvielu telpiskās struktūras, temperatūras un šķīdinātāja.

Dihalogēnalkānu reakcijā ar cinku iegūst alkēnus. Halogēnalkānu reakcijā ar nātriju (*Virca reakcija*) iegūst alkānus ar divreiz garāku oglekļa atomu virkni. Virca sintēzi izmanto augstāko alkānu iegūšanai.

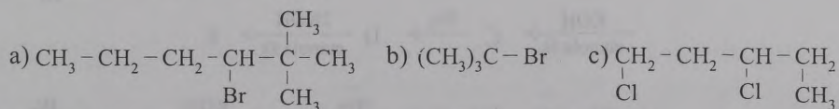
Hloroforms un tetrahlorometāns ir labi šķīdinātāji. Fluoru un hloru saturošos ogļūdeņražus sauc par freoniem. Tos agrāk plaši izmantoja dzesēšanas iekārtās un citur. Atmosfēras piesārņojuma dēļ to lietošana tiek stipri ierobežota.

Halogēnalkāni ir vērtīgas izejvielas citu organisko savienojumu iegūšanai laboratorijā.



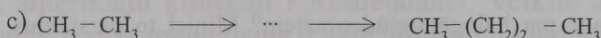
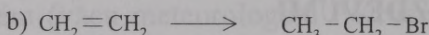
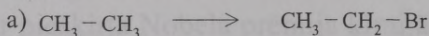
### JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

- Ko sauc par halogēnogļūdeņražiem? Miniet to pārstāvjus, kuru molekulā ir a) viens hlora atoms, b) divi bromā atomi, c) alkāna atlikums, d) cikloalkāna atlikums, e) benzola gredzens, f) alkēna atlikums!
- Uzrakstiet struktūrformulas visiem iespējamiem izomēriem ar sastāvu  $C_5H_{11}Br$  un nosauciet tos! Norādiet to piederību pie pirmējiem, otrējiem vai trešējiem halogēnalkāniem!
- Atrodiet 3.1. tabulā savienojumus, kuri savā starpā ir homologi un kuri - izomēri!
- Nosauciet šādus savienojumus:

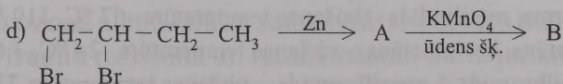
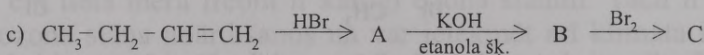
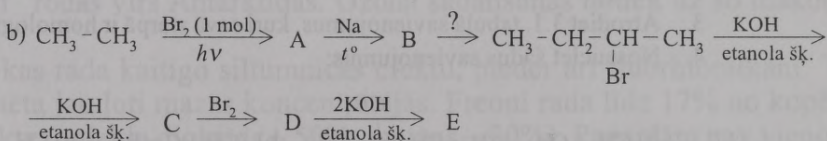
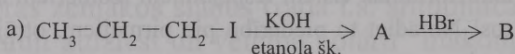


- Kura ir katram halogēnalkānam atbilstošā viršanas vai kušanas temperatūra?
  - jodoforms, metiljodīds – kušanas temperatūra  $-67^\circ\text{C}$ ,  $119^\circ\text{C}$ ;
  - hlormetāns, brommetāns – viršanas temperatūra  $-24^\circ\text{C}$ ,  $3,6^\circ\text{C}$ ;
  - n*-propilbromīds, *i*-propilbromīds – viršanas temperatūra  $71^\circ\text{C}$ ,  $59^\circ\text{C}$ .
- Kāpēc hidroksīdjons reaģē ar halogēnalkāniem, bet nereaģē ar alkāniem?
- Pēc kāda mehānisma halogēnalkāni reaģē ar sārmu ūdens šķīdumā? Nosakiet nukleofilās aizvietošanas reakcijas mehānisma veidu savienojumu a) propilhlorīda, b) izobutilbromīda, c) *terc*-butilbromīda, d) 5-hlor-2,2-dimetilpentāna hidrolīzes reakcijām!
- \* Uzrakstiet iespējamo savienojumu formulas, kuri rodas, sārmam reaģējot a) ar 2-brompropānu, b) ar 2-brom-3-metilbutānu; c) ar 2-brom-3,3-dimetilbutānu! Norādiet piemērotu šķīdinātāju katrai reakcijai! Kuru reakciju norisi veicina paaugstināta temperatūra?
- Atšķeļot hlorūdeņradi no 3-hlor-3-metilheksāna, var rasties dažādi alkēni. Uzrakstiet iespējamo reakcijas produktu struktūrformulas un nosauciet tos!

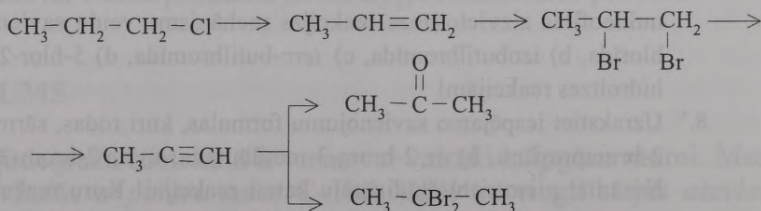
- 10.\* Hloretēns (vinilhlorīds) ir izejviela vērtīga polimēra – polivinilhlorīda iegūšanai. Agrāk hloretēna ražošanai izmantoja etīnu, taču šī izejviela ir dārga. Kādu lētāku metodi vinilhlorīda iegūšanai varat piedāvāt? Uzrakstiet attiecīgo reakciju vienādojumus!
11. Kādi ogļūdeņraži rodas, cinkam reaģējot a) ar 2,3-dibrompentānu, b) ar 2,3-dibrom-2-metilpentānu?
12. Izmantojot Virca reakciju, uzrakstiet vienādojumus reakcijām, kurās iegūst a) etānu, b) butānu, c) 2,3-dimetilbutānu, d) 2,5-dimetilheksānu!
13. Kādi ogļūdeņraži veidojas, nātrijam reaģējot a) ar metiljodīdu, b) ar izobutiljodīdu, c) ar izopropiljodīdu, d) ar *sec*-butilbromīdu, e)\* ar metilbromīda un *i*-propilbromīda maisījumu?
14. Uzrakstiet vienādojumus reakcijām, kurās no brompropāna var iegūt a) propēnu, b) heksānu, c) propilbenzolu!
15. Kādi reaģenti nepieciešami šādām reakcijām:



16. Uzrakstiet savienojumu formulas un nosauciet savienojumus, kuri rodas šādu pārvērtību rezultātā:



- 17.\* Kādi reaģenti jāizmanto, lai realizētu šādu pārvērtību virkni:

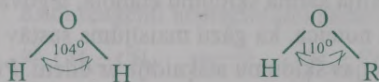


18. Kur izmanto halogēnalkānus?
- 19.\* Kādu ķīmisku pārvērtību rezultātā no butēna-1 var iegūt butēnu-2?

20. Tetrahlorometānu agrāk izmantoja ugunsdzēsamajos aparātos. Tagad tas aizliegts, jo ugunsgrēka laikā uz sakarsēta metāla virsmas ūdens iedarbībā var veidoties indīga viela fosgēns  $\text{COCl}_2$ . Uzrakstiet fosgēna rašanās reakcijas vienādojumu un paskaidrojiet tās norises mehānismu! (Veidojas nestabils starpprodukts, kas, atšķeļot ūdens molekulu, veido fosgēnu.)
21. Pilnīgi halogenētie alkāni nedeg, tāpēc tos var izmantot ugunsgrēku dzēšanai. No tetrahlorometāna ugunsgrēka dzēšanā veidojas indīga viela - fosgēns, tāpēc tā vietā izmantoja dibromfluorhlorometānu. Kāpēc arī šī savienojuma izmantošana ugunsgrēka dzēšanai tagad ir aizliegta?
22. Karsējot 15,7 g 2-hlorpropāna un 80 ml 5M nātrija sārma ūdens šķīduma maisījumu, tas pakāpeniski kļuva dzidr. Cik lielu propanola-2 masu ieguva, ja zināms, ka reakcijā izdalījās arī 448 ml gāzveida vielas? Aprēķiniet abu reakcijas produktu daudzumu attiecību! Pieņemt, ka 2-hlorpropāns izreaģē pilnīgi.
23. Reaģējot hloralkānam ar kālija sārma šķīdumu etanolā, ieguva gāzu maisījumu. Ar hromatogrāfijas metodi noteica, ka gāzu maisījums sastāv no 85% butēna-2 un 15% butēna-1. Pēc reakcijas šķīdumu atšķaidīja ar ūdeni. Pievienojot  $\text{AgNO}_3$  šķīdumu, izgulsnējās 2,87 g  $\text{AgCl}$ . Uzrakstiet attiecīgo reakciju vienādojumus! Cik lielu masu butēna-1 un butēna-2 ieguva?
24. Savienojuma sastāvā ir 39,74% C, 7,28% H, 52,98% Br. Nosakiet šī savienojuma struktūrformulu, ja zināms, ka reakcijā ar nātriju tas veido alkānu, kura molekulā ir četri trešējie oglekļa atomi!

## 4. SPIRTI, ĒTERI UN FENOLI

Spirta molekulai ir līdzība gan ar ogļūdeņradi, gan ūdeni. Tāpēc spirtus var uzskatīt ne tikai par ogļūdeņražu atvasinājumiem, bet arī par ūdens analogiem, un tiem sagaidāma atbilstoša līdzība arī īpašībās.

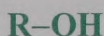


Skābekli saturošie ogļūdeņražu atvasinājumi būtiski atšķiras no ogļūdeņražiem. Spirti, ēteri un fenoli ir saistīti ar dzīvo pasauli un tās pārvērtībām, turpretī ogļūdeņraži kā inerti organisko vielu pārvērtību produkti veido Zemes iegulas – akmeņogles, naftu un dabasgāzi.

Spirtu un fenolu vidū ir daudzas bioloģiski aktīvas vielas. Specifiska ir metilspirta fizioloģiskā iedarbība, kas var izraisīt aklumu vai pat nāvi. Etilspirtam piemīt narkotiskām vielām līdzīga iedarbība. Holesterolīns, kas pēc struktūras pieskaitāms spirtiem, var izraisīt asinsvadu slimības. Pie spirtiem pieder A vitamīns, bet pie fenoliem – E vitamīns.

**Ogļūdeņražu atvasinājumus, kuros ogļūdeņraža atlikums ir saistīts ar hidroksilgrupu –OH, sauc par spirtiem.**

Spirtu vispārīgā formula ir



Spirtu molekulās ogļūdeņraža atlikums ir taisna vai sazarota oglekļa atomu virkne vai oglekļa atomu cikls. Ogļūdeņraža atlikumā var būt arī divkāršās un trīskāršās saites. Visus šos savienojumus vieno *funkcionālā grupa* –OH, kas nosaka to kopīgās fizikālās un ķīmiskās īpašības.

Tomēr viena veida ogļūdeņražu hidroksilatvasinājumiem, kuri formāli būtu jāpieskaita pie spirtiem, īpašības ir atšķirīgas, tāpēc tos izdala atsevišķā savienojumu klasē. Šie savienojumi ir arēnu atvasinājumi, kuru molekulās hidroksilgrupa ir tieši saistīta ar benzola gredzenu. Tos sauc par fenoliem.

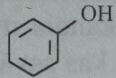
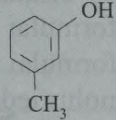
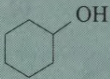
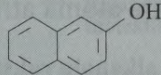
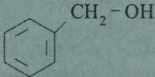
Ogļūdeņražu hidroksilatvasinājumus iedala spirtos un fenolos.

Spirtu un fenolu *funkcionālā grupa* ir **hidroksilgrupa** –OH.

Daži spirtu un fenolu pārstāvji doti 4.1. tabulā. Ja ogļūdeņražu hidroksilatvasinājuma molekulā ir benzola gredzens, kas nav tieši saistīts ar hidroksilgrupu, tad to sauc par *aromātisko spirtu*.

## Ogļūdeņražu hidroksilatvasinājumi

4.1. tabula

Spirti		Fenoli	
veids	struktūrformula	veids	struktūrformula
Piesātinātais spirts	$\text{CH}_3\text{-OH}$	Benzola atvasinājums	
Nepiesātinātais spirts	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-OH}$	Benzola atvasinājums	
Cikliskais spirts		Naftalina atvasinājums	
Aromātiskais spirts			

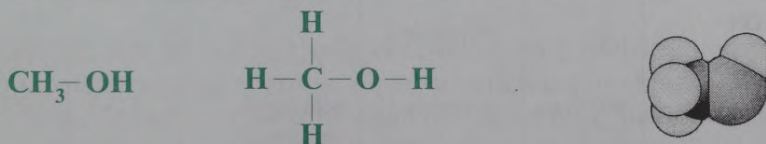
Spirtu un fenolu molekulās var būt viena vai vairākas hidroksilgrupas. Atkarībā no hidroksilgrupu skaita spirtus iedala *vienvērtīgos*, *divvērtīgos* un *daudzvērtīgos spirtos*. Līdzīgi iedala arī fenolus.

Ja spirtu un fenolu molekulās hidroksilgrupas ūdeņradi aizvieto ar ogļūdeņraža atlikumu, tad iegūst *ēterus*.

## 4.1. ALKANOLI

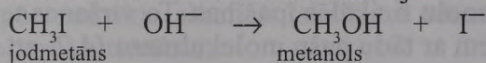
Alkānu hidroksilatvasinājumus sauc par *alkanoliem*.

Alkanoli ir vienkāršākie spirti. To molekulās ir viena hidroksilgrupa. Vienkāršākais alkanolu pārstāvis ir *metanols* jeb *metilspirts* (4.1. att.).



4.1. att. Metanola molekulas uzbūve.

Sajaucot jodmetānu ar kālija hidroksīda ūdens šķīdumu, iegūst neviendabīgu maisījumu, kurš karsējot kļūst dzidrs. Rodas ūdenī šķīstošs savienojums metanols. Ar sudraba nitrātu šķīdumā var konstatēt jodīdjonus. Pārbaudot vides pH pirms un pēc reakcijas, var pārliecināties par hidroksīdjonu koncentrācijas samazināšanos. Notikusi šāda aizvietošanas reakcija:



## 4.1.1. ALKANOLU NOMENKLATŪRA UN IZOMĒRIJA

Alkanolu nosaukumus atvasina no alkānu nosaukumiem ar izskaņu *-ols*, norādot, pie kura oglekļa atoma atrodas  $-OH$  grupa. Atsevišķiem savienojumiem lieto arī triviālos nosaukumus.

Ja alkanola molekulā ir trīs vai vairāki oglekļa atomi, tad iespējami vairāki izomēri, kas savā starpā atšķiras ar  $-OH$  grupas atrašanās vietu molekulā (*vietas izomērija*). Alkanoliem pastāv arī oglekļa atomu *virknes izomērija*. Piemēram, molekulformulai  $C_3H_7OH$  atbilst 2 alkanoli, molekulformulai  $C_5H_9OH$  – 8, bet molekulformulai  $C_6H_{11}OH$  – 17 alkanoli ar dažādu struktūru.

Alkanolus iedala *pirmējos*, *otrējos* un *trešējos alkanolos* atkarībā no tā, pie kura oglekļa atoma atrodas  $-OH$  grupa (4.2. tab.).

Dažu alkanolu raksturojums

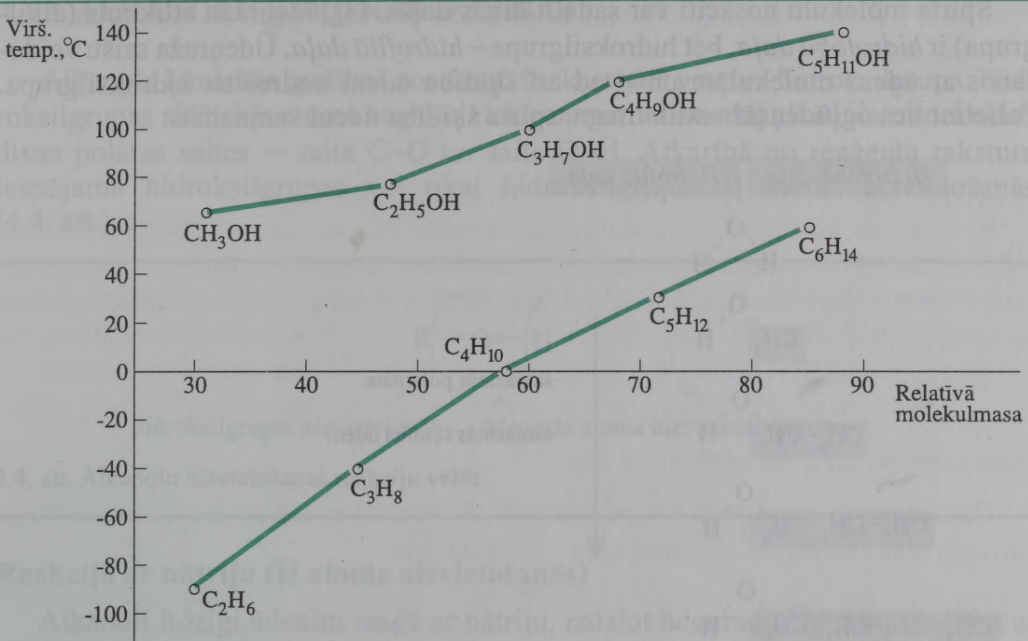
4.2. tabula

Formula	Struktūrformula	Veids	Nosaukums pēc IUPAC nomenklatūras	Triviālais nosaukums	Viršanas temperatūra, °C	Šķīdība, g/100 g ūdens
$CH_3OH$	$CH_3-OH$	pirmējais	metanols	metilspirts	65	$\infty$
$C_2H_5OH$	$CH_3-CH_2-OH$	pirmējais	etanols	etilspirts	78	$\infty$
$C_3H_7OH$	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	pirmējais	propanols-1	propilspirts	97	$\infty$
$C_3H_7OH$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ CH-OH \\ / \\ CH_3 \end{array}$	otrējais	propanols-2	izopropilspirts	82	$\infty$
$C_4H_9OH$	$CH_3-(CH_2)_3-OH$	pirmējais	butanols-1	butilspirts	118	8
$C_4H_9OH$	$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2-OH \\   \\ CH_3 \end{array}$	pirmējais	2-metilpropanols-1	izobutilspirts	108	10
$C_4H_9OH$	$\begin{array}{c} CH_3-CH_2-CH-CH_3 \\   \\ OH \end{array}$	otrējais	butanols-2	sec-butilspirts	100	12,5
$C_4H_9OH$	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3-C-OH \\   \\ CH_3 \end{array}$	trešējais	2-metilpropanols-2	terc-butilspirts	82	$\infty$
$C_5H_{11}OH$	$CH_3-(CH_2)_4-OH$	pirmējais	pentanols-1	pentilspirts, amilspirts	138	2,7
$C_6H_{13}OH$	$CH_3-(CH_2)_5-OH$	pirmējais	heksanols-1	heksilspirts	157	0,6

## 4.1.2. ALKANOLU FIZIKĀLĀS ĪPAŠĪBAS

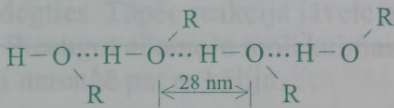
Zemākie alkanoli (līdz  $C_{12}$ ) istabas temperatūrā ir bezkrāsaini šķidrums, tālākie alkanoli ir bezkrāsainas, cietas vielas. To blīvums ir mazāks par 1 g/ml.

Hidroksilgrupas klātie ietekmē alkanolu fizikālās īpašības. To viršanas temperatūras ir daudz augstākas nekā alkāniem ar tādu pašu molekulmasu (4.2. att.).



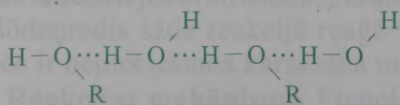
4.2. att. Alkānu un alkanolu viršanas temperatūru salīdzinājums.

Alkanoliem paaugstināto viršanas temperatūru cēlonis ir saites O–H *polaritāte*. Tā rezultātā starp alkanola molekulām veidojas *ūdeņraža saites* un norisinās šo molekulu asociācija. Starpmolekulārās ūdeņraža saites var konstatēt spektroskopiski un ar rentgenstruktūranalīzi. Attālums starp blakusesošo molekulu skābekļa atomiem ir aptuveni 28 nm. Ja pieņemtu, ka asociācija nenorisinās, tad šim attālumam būtu jābūt lielākam (35 nm):



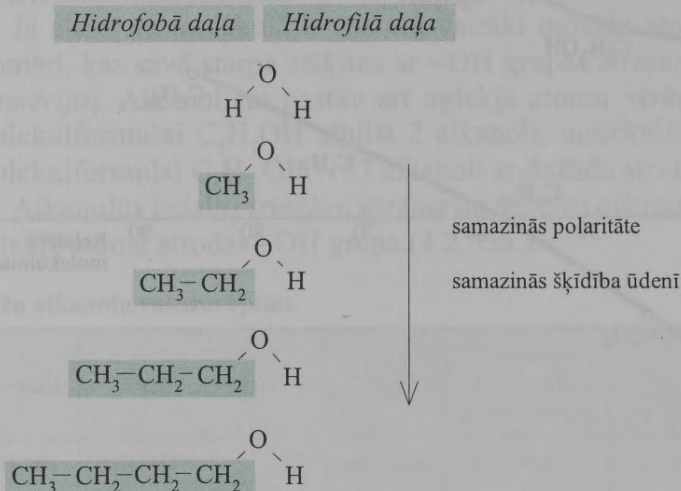
Šķīdumam iztvaikojot, ūdeņraža saites starp molekulām pārtrūkst. Šim procesam jāpatērē papildu enerģija, tāpēc arī viršana notiek augstākā temperatūrā nekā alkāniem. Homologu rindā, pieaugot molekulmasai, alkanolu viršanas temperatūras paaugstinās līdzīgi kā alkāniem. Alkanoliem ar sazarotu oglekļa atomu virkni viršanas temperatūras ir zemākas nekā alkanoliem ar nesazarotu virkni (sk. 4.2. tab.).

Alkanolu molekulas var veidot ūdeņraža saites ne tikai savā starpā, bet arī ar ūdens molekulām:



Tāpēc zemākie alkanoli labi šķīst ūdenī. Metanols un etanols sajaucas ar ūdeni jebkurās attiecībās.

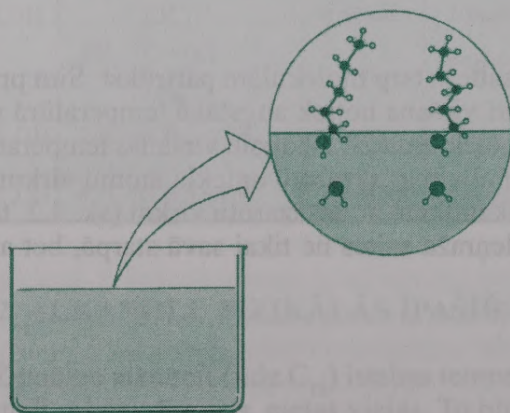
Spirta molekulu nosacīti var sadalīt divās daļās. Ogļūdeņraža atlikums (alkil-grupa) ir *hidrofobā daļa*, bet hidroksilgrupa – *hidrofilā daļa*. Ūdeņraža saišu veidošanās ar ūdens molekulām un tātad arī šķīdību ūdenī nodrošina hidroksilgrupa. Palielinoties ogļūdeņraža atlikumam, spirta šķīdība ūdenī samazinās:



Ja varētu apskatīt pentanola ūdens šķīdumu pietiekamā palielinājumā, tad tā virsējā slānī esošās pentanola molekulas izskatītos šādi: –OH grupa "iegrimst" ūdenī, bet ogļūdeņraža atlikums "atgrūžas" no ūdens (4.3. att.).

Tā kā pentanola hidrofobā daļa ir relatīvi liela, pentanola šķīdība ūdenī ir maza (2,7 g/100 g ūdens).

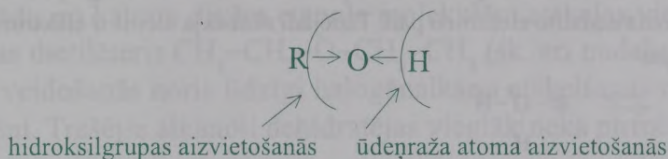
Alkanoli ir labi šķīdinātāji. Polārās –OH grupas dēļ alkanolos šķīst polāras vielas, bet nepolārais ogļūdeņraža atlikums nodrošina nepolāru vielu šķīdību. Tāpēc, piemēram, etanolā šķīst gan ūdens, gan benzols.



4.3. att. Pentanola molekulu orientācija ūdens šķīduma virsējā slānī.

### 4.1.3. ALKANOLU ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

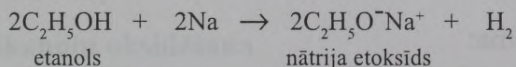
Alkanolu ķīmiskās īpašības nosaka to funkcionālā grupa – hidroksilgrupa. Hidroksilgrupas skābekļa atoma augstās elektronegativitātes dēļ alkanola molekulā ir divas polāras saites – saite C–O un saite O–H. Atkarībā no reaģenta rakstura iespējama hidroksilgrupas vai tikai hidroksilgrupas H atoma aizvietošanās (4.4. att.).



4.4. att. Alkanolu aizvietošanas reakciju veidi.

#### Reakcija ar nātriju (H atoma aizvietošanās)

Alkanoli līdzīgi ūdenim reaģē ar nātriju, izdalot ūdeņradi. Ūdenim reaģējot ar nātriju, veidojas nātrija hidroksīds. Alkanoliem reaģējot ar nātriju, rodas *alkoksīdi*, ko sauc arī par *alkoholātiem*. Etanolam reaģējot ar nātriju, veidojas *nātrija etoksīds* jeb *nātrija etilāts*:

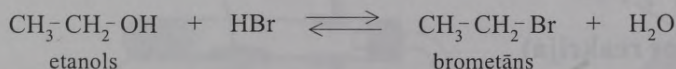


Alkanoli ir vājākas skābes nekā ūdens ( $pK_a = 16\text{--}18$ ), tāpēc tie ar nātriju reaģē lēnāk, taču arī šajā reakcijā izdalās ievērojams siltuma daudzums. Nātrija un etanola saskares vietā var veidoties gaisa un ūdeņraža eksplozīvais maisījums. Nātrijs var aizdegties. Tāpēc reakcija jāveic ar maziem nātrija gabaliņiem platā traukā.

Pieaugot alkanolu molekulmasai, to skābes raksturs pavājinās. Augstākie alkanoli nereaģē pat ar kāliju.

#### Reakcija ar halogēnūdeņradi (–OH grupas aizvietošanās)

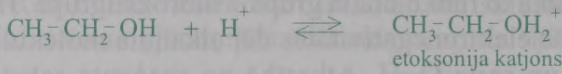
Alkanoliem reaģējot ar halogēnūdeņražiem, rodas halogēnalkāni:



Šīs apgriezeniskās reakcijas līdzsvaru var novirzīt pa labi, no reakcijas maisījuma atdestilējot brometānu, kuram ir zemāka viršanas temperatūra nekā etanolam. Jodūdeņradis šādā reakcijā reaģē vieglāk. Ar hlorūdeņradi reakcija noris grūtāk, tāpēc ir nepieciešama karsēšana un katalizatora  $\text{ZnCl}_2$  klātiešana.

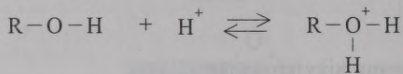
**Reakcijas mehānisms.** Etanola reakcija ar bromūdeņradi noris divās stadijās. Bromūdeņradis šajā reakcijā veic divas funkcijas: tā protons katalizē reakciju, bet bromīdjons ir nukleofīlais reaģents.

*Pirmā stadija – katalīze.* Alkanola molekula pievieno protonu līdzīgi ūdenim, veidojot **oksonija** jonu:



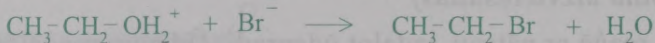
Reakcijas rezultātā pavājinās saite C–O alkanola molekulā.

Kā veidojas alkoksonija katjons? Vai šāds jons ir stabils? Hidroksilgrupas skābekļa atoma ārējā elektronu čaulā ir divi nedalīti elektronu pāri. Skābes protons saistās ar –OH grupu, izmantojot šai saitei vienu skābekļa atoma nedalīto elektronu pāri. Tādējādi skābekļa atoms ir elektronu donors un tas iegūst pozitīvu lādiņu:



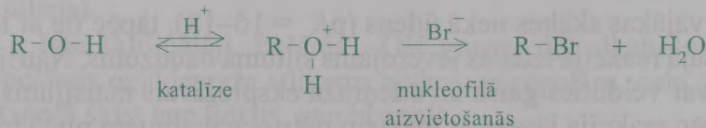
Oksonija tipa savienojumi pastāv skābā vidē.

*Otrā stadija – nukleofilā aizvietošanās.* Protonētā spirta molekula (etoksonija katjons) reaģē ar nukleofilo reaģentu – bromīdjonu:



Šai stadijai reakcijas mehānismu var apskatīt arī detalizētāk, kā tas parādīts nodaļā “Halogēnogļūdeņraži”. Atkarībā no alkilgrupas R– struktūras nukleofilā aizvietošanās var norisināties kā *bimolekulāra reakcija* vai kā *monomolekulāra reakcija*.

Reakcijas mehānisma summārā shēma:

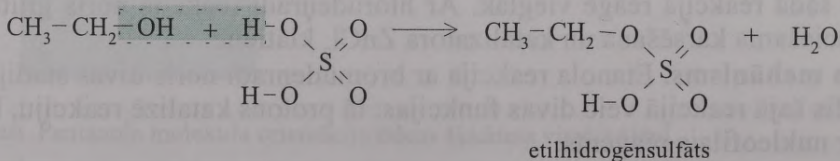


Alkanola reakcija ar halogēnūdeņradi ir **nukleofilās aizvietošanas reakcija**. Reakcijā rodas halogēnalkāni. Kā redzams, šajā reakcijā nav nepieciešams īpašs katalizators, jo tā funkcijas veic pats reaģents.

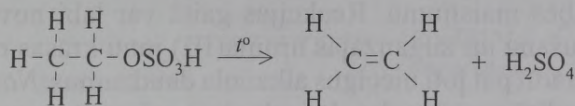
Alkanoli veido halogēnalkānus, reaģējot arī ar fosfora halogēniem (PBr<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>) un tionilhlorīdu SOCl<sub>2</sub>.

### Dehidratācija (atšķelšanas reakcija)

Paaugstinātā temperatūrā koncentrētas sērskābes klātienē no etanola un skābes atšķēlas ūdens molekula. Reakcijā var izdalīt starpproduktu – etilhidrogēnsulfātu:



Karsējot temperatūrā, kas augstāka par 140 °C, atbrīvojas katalizators un rodas etēns:

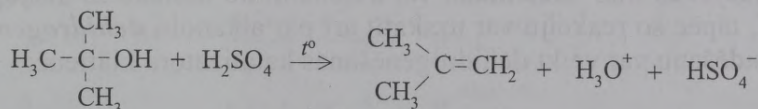


etilhidrogēnsulfāts

etēns

Ja reakcijas maisījuma temperatūra ir zemāka par 140 °C, tad ūdens atšķelšanās notiek citādi: no katrām divām etanola molekulām atšķēlas viena ūdens molekula un veidojas dietilēteris  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  (sk. arī nodaļu "Ēteri").

Etēna veidošanās noris līdzīgi halogēnalkānu atšķelšanas reakcijām, kurās arī rodas alkēni. Trešējie alkanoli dehidratējas vieglāk nekā pirmējie alkanoli:

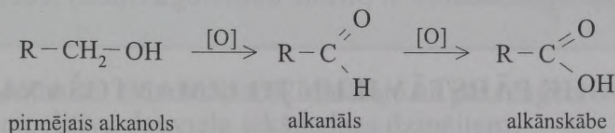


Alkanolu dehidratācija pieder pie *atšķelšanas reakcijām*.

Alkanolu dehidratācijai par katalizatoru var izmantot arī alumīnija oksīdu. Veicot vienkāršu eksperimentu, no etanola  $\text{Al}_2\text{O}_3$  klātienē var iegūt etēnu. Šī metode no drošības viedokļa ir labāka nekā iepriekš aprakstītā, kurā jākarsē koncentrēta sērskābe. Etēnu uzkrāj zem ūdens (4.5. att.).

### Alkanolu oksidēšana

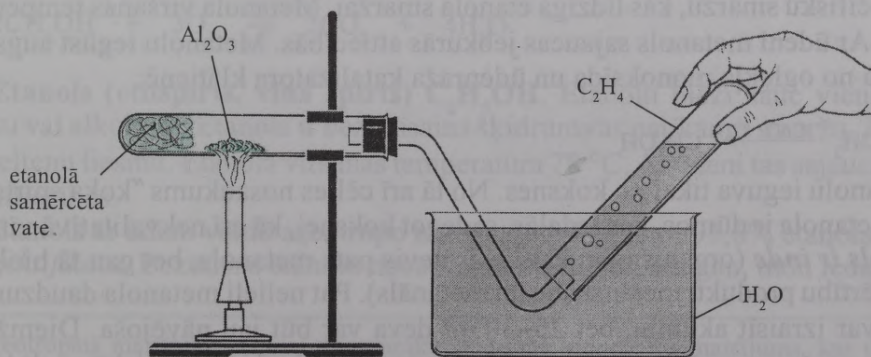
*Pirmējie alkanoli* oksidējas līdz alkanāliem (aldehīdiem), kuri savukārt ļoti viegli oksidējas tālāk līdz karbonskābēm:



pirmējais alkanols

alkanāls

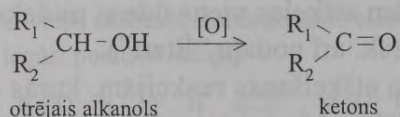
alkānskābe



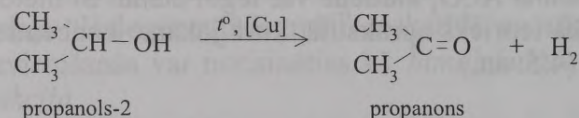
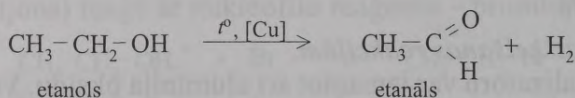
4.5. att. Etanola dehidratācijas iekārtas shēma.

Uzmanīgi oksidējot, var izdalīt oksidēšanās starpproduktu – alkanālu. Reakcijas gaitā to atdestilē, tā pasargājot no tālākas oksidēšanās. Par oksidētāju visbiežāk lieto kālija dihromāta un sērskābes maisījumu. Reakcijas gaitā var labi novērot dihromātjonu oranžās krāsas izzušanu un zilganzaļās hroma(III) jonu krāsas rašanos. Pēc šīs krāsas maiņas var pierādīt pat ļoti niecīgus alkanola daudzumus. *Nātrija dihromāta indikators* lieto autovadītāju pārbaudei. Ja izelpotais gaiss satur etanola tvaikus, tad indikatora krāsa mainās no oranžas uz zilganzaļu.

*Otrējie alkanoli* oksidējas līdz alkanoniem (ketoniem):



Alkanoliem oksidējoties līdz aldehīdam vai ketonam, no molekulas atšķēļas divi ūdeņraža atomi, tāpēc šo reakciju var uzskatīt arī par alkanolu **dehidrogenēšanu**. Alkanolu oksidēšanu var veikt dehidrogenēšanas katalizatora klātienē:

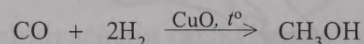


*Trešējie alkanoli* ir stabili pret oksidētājiem. Tie oksidējas tikai ar ļoti spēcīgiem oksidētājiem, veidojot karbonskābju maisījumu.

Visi alkanoli ir degoši. Sevišķi ugunsnedroši ir pirmie homologu rindas locekļi.

#### 4.1.4. ALKANOLU SVARĪGĀKIE PĀRSTĀVJI UN TO IZMANTOŠANA

**Metanols (metilspirts, koka spirts) CH<sub>3</sub>OH.** Metanols ir bezkrāsains šķidrums ar specifisku smaržu, kas līdzīga etanola smaržai. Metanola viršanas temperatūra 65 °C. Ar ūdeni metanols sajaucas jebkurās attiecībās. Metanolu iegūst augstā temperatūrā no oglekļa monoksīda un ūdeņraža katalizatora klātienē:

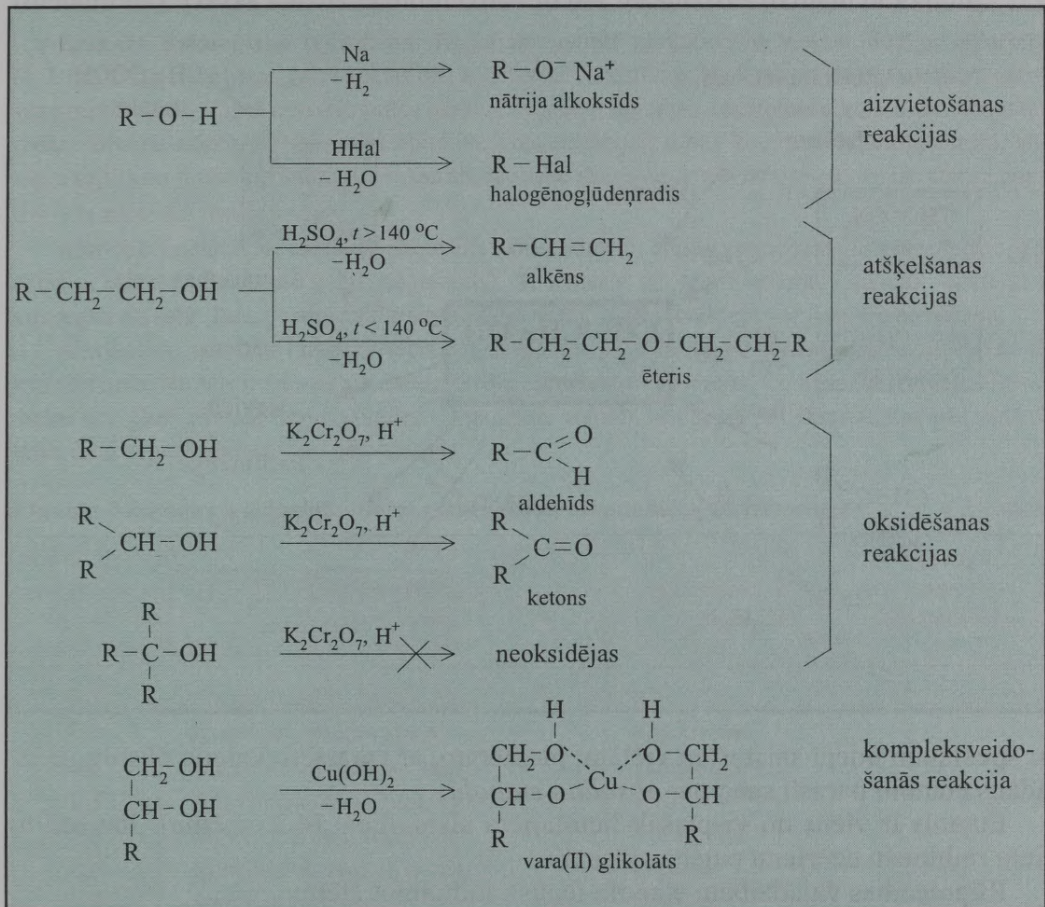


Agrāk metanolu ieguva tikai no koksnes. No tā arī cēlies nosaukums "koka spirts". Nedaudz metanola ir dūmos, kas izdalās, sadegot koksnei, kā arī nekvalitatīvā vīnā.

**Metanols ir inde** (organismam kaitīgs ir nevis pats metanols, bet gan tā bioķīmisko pārvērtību produkti metānskābe un metanāls). Pat nelieli metanola daudzumi (6–10 ml) var izraisīt aklumu, bet 25–30 ml deva var būt jau nāvējoša. Diemžēl saindēšanās pazīmes parādās tikai pēc 15–20 stundām, kad medicīniskās palīdzības sniegšana jau ir nokavēta.

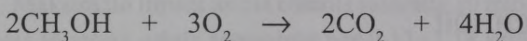
## Spirtu ķīmiskās īpašības

4.1. shēma



Metanolu izmanto par šķīdinātāju un par reaģentu organiskajā sintēzē. Metanols ir perspektīva degviela iekšdedzes dzinējiem.

Metanols deg ar gandrīz bezkrāsainu, iezilganu liesmu:



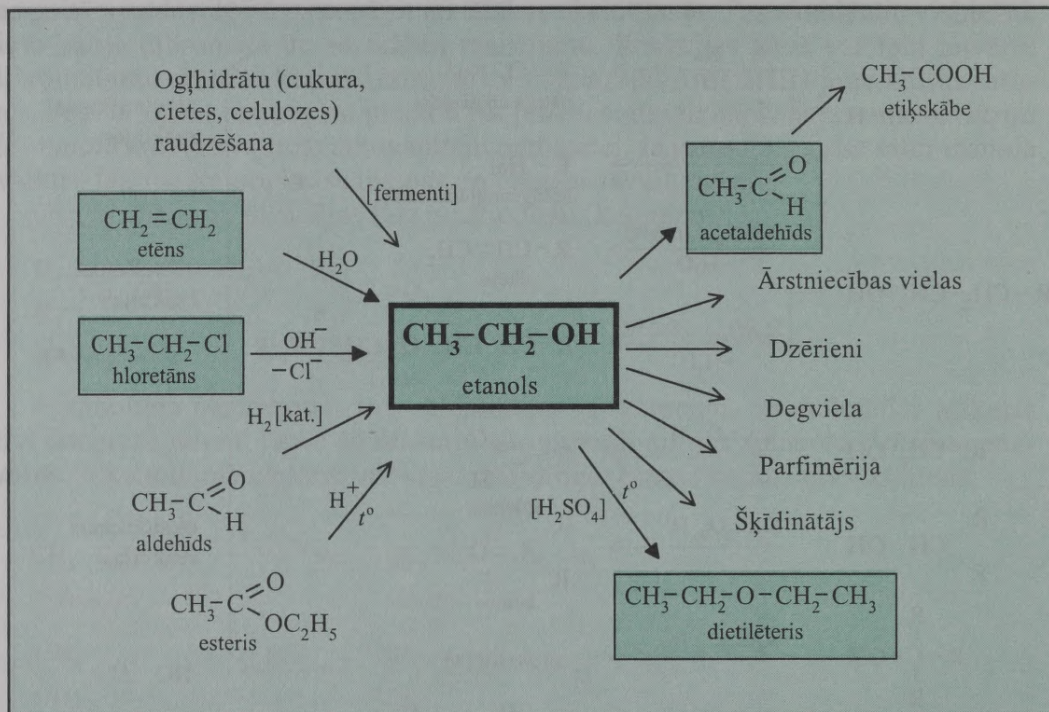
**Etanols (etilspirts, vīna spirts) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.** Etanolu bieži sauc vienkārši par spirtu vai alkoholu. Etanols ir bezkrāsains šķidrums ar patīkamu smaržu. Tas deg ar iedzeltenu liesmu. Etanola viršanas temperatūra 78 °C. Ar ūdeni tas sajaucas jebkurās attiecībās.

Etanols ar ūdeni veido azeotropo maisījumu\*, kas satur 95,6% etanola. To sauc par *rektifikātu*. Bezūdens etanolu nevar iegūt destilējot, bet gan, tikai iedarbojoties

\* Azeotropais maisījums ir divu vai vairāku šķīdumu viendabīgs maisījums, kas destilācijas procesā nesadalās frakcijās. Destilējot maisījuma sastāvs paliek nemainīgs. Azeotrops – no grieķu valodas vārda *a* (nolieguma partikula) + *zeō* – verdu + *tropē* – maiņa.

## Etanola iegūšana un izmantošana

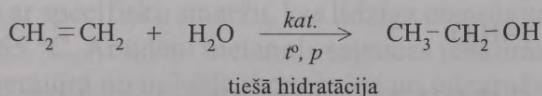
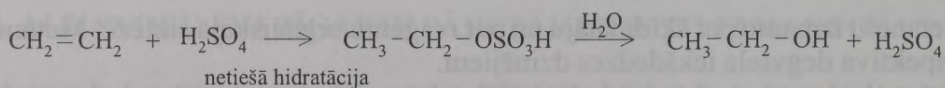
4.2. shēma



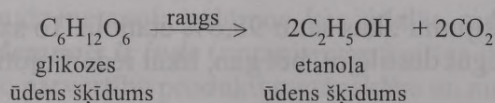
ar speciālām ūdeni saistošām vielām, piemēram, ar izkarsētu kalcija oksīdu. Bez ūdens etanolu parasti sauc par *absolūto etanolu*.

Etanols ir viens no visplašāk lietotajiem alkanoliem (4.2. shēma). Jau sen to lieto reibinošu dzērienu pagatavošanai.

Rūpniecības vajadzībām etanolu iegūst, hidratējot etēnu:



Etanolu alkoholisko dzērienu pagatavošanai iegūst rūgšanas procesā. Augļu sulas satur glikozi. Tās raudzējot, iegūst vīnu, un izdalās oglekļa dioksīds:



Etanola iegūšanai izmanto arī cieti, ko satur kartupeļi un graudi.

Etanolu lieto par šķīdinātāju, kā arī organiskajā sintēzē un medicīnā. Etanolam piemīt dezinficējošas īpašības. Tehniskām vajadzībām etanolu denaturē, t.i., pievieno

dažādas piedevas ar nepatīkamu smaržu un garšu, lai tas nebūtu derīgs dzeršanai (denaturāts). Dažās valstīs etanolu izmanto par iekšdedzes dzinēju degvielu.

**Etanola fizioloģiskā iedarbība.** Etanolam piemīt narkotiskām vielām līdzīga iedarbība (4.3. tab.). Tas iedarbojas galvenokārt uz centrālo nervu sistēmu. Narkotiskā viela, nokļūstot nervu šūnu membrānās, traucē nervu impulsu pānesi. Nonākot organismā nelielam alkohola daudzumam, rodas reibuma sajūta. Palielinoties alkohola koncentrācijai, rodas koordinācijas traucējumi, zūd sāpju sajūta un līdzsvara izjūta. Lielākas alkoholisko dzērienu devas izraisa elpošanas centra paralīzi – tā rezultātā iestājas nāve.

Alkohols ietekmē arī asinsriti, paplašina asinsvadus un ārējās ķermeņa daļas tiek labāk apgādātas ar asinīm (piesārtuši vaigi, degungals). Šī iemesla dēļ stipri iereibuši cilvēki īslaicīgi ir aizsargāti no sala. Taču pastiprinātās siltumatdeves dēļ šiem cilvēkiem var draudēt nosalšana.

Alkoholiskā dzēriena izraisītā reibuma pakāpe ir stipri atkarīga no ķermeņa masas, kā arī no tā, kad alkohola lietotājs ir ēdis un cik daudz pārtikas produktu ir patērijis, vai iepriekš strādājis fizisku darbu vai, gluži pretēji, labi izgulējies. Organismā etanols oksidējas par etanālu, kas pēc zināma laika rada nepatīkamu sajūtu, galvassāpes.

#### Etanola fizioloģiskā iedarbība un tā saturs dažos alkoholiskajos dzērienos

4.3. tabula

Etanola daudzums asinīs, promilēs (‰)	Saindēšanās pakāpes ārējās pazīmes	Alkoholiskais dzēriens	Etanola saturs, tilpumdaļās %
0,3	Pirmie kustību traucējumi	Alus	4
0,5	Ierobežota redzes spēja	Ābolu vīns	6
0,6	Viegli valodas traucējumi	Šampanietis	11
0,8	Autovadīšanas spēju robeža	Vīni	8 – 12
1,0	Stipri kustību traucējumi	Saldie vīni	12 – 16
1,4	Koordinētas reakcijas robeža	Liķieri	20-30
2,0	Atmiņas zudums	Degvīns	40
4,0 – 5,0	Letālā robežkoncentrācija	Viskijs	43
		Rums	40 – 80

Maksimālo līmeni asinīs etanols sasniedz 30 minūtēs. Vienas stundas laikā atkarībā no ķermeņa masas tā saturs asinīs samazinās par 0,12–1,18 promilēm. Pie alkohola pierod. Tāpēc regulāram lietotājam reibuma sajūta rodas vēlāk nekā cilvēkam, kas to lieto reti. Taču etanola koncentrācija asinīs (promilēs), ko nosaka, piemēram, autovadītāju pārbaudēs, ir atkarīga tikai no iedzertā alkohola daudzuma. Autovadītājiem pieļautā etanola koncentrācija asinīs dažādās valstīs ir 0,5–0,8 promiles. Etanola saturu asinīs var aprēķināt pēc šāda parauga:

Vīrietis (70 kg) izdzēris 1 litru alus (etanola saturs 4%).

$$\text{Etanola saturs asinīs} = \frac{\text{izdzertā etanola masa}}{\text{ķermeņa masa} \cdot 0,7} = \frac{1 \text{ kg} \cdot 0,04}{70 \text{ kg} \cdot 0,7} = 0,0008 \text{ jeb } 0,8\text{‰}$$

0,7 – aktīvās ķermeņa masas koeficients.

Etanola saturs asinīs pēc 2 stundām:  $0,8 - 2 \cdot 0,15 = 0,5\text{‰}$ .

## 4.2. ALKĀNPOLIOLI

Alkanolus, kuru molekulās ir vairākas hidroksilgrupas, sauc par *alkānpolioliem* jeb *daudzvērtīgajiem spirtiem*.

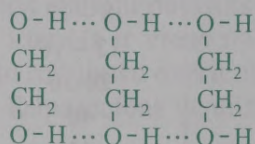
*Alkāndiolu* (*divvērtīgo spirtu*) molekulās ir divas hidroksilgrupas, *alkāntriolu* (*trīsvērtīgo spirtu*) molekulās – trīs hidroksilgrupas.

Savienojumi, kuriem ir vairākas hidroksilgrupas pie viena oglekļa atoma, nav stabili. Līdz ar to reālais –OH grupu skaits alkānpoliola molekulā nevar būt lielāks par oglekļa atomu skaitu tajā.

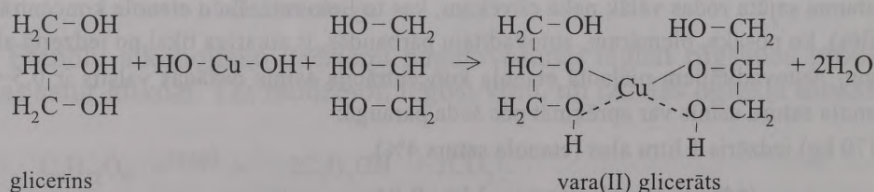
### 4.2.1. ALKĀNPOLIOLU ĪPAŠĪBAS

Alkānpolioli ir bezkrāsainas šķīdras vai cietas vielas. Cietās vielas ir bez izteiktas smaržas. Palielinoties hidroksilgrupu skaitam alkānpoliola molekulā, pastiprinās tā saldā garša. Vāji izteikta salda garša ir jau alkāndioliem, t.s. *glikoliem*. Heksānheksaoli, piemēram, sorbīts un mannīts, kas sastopami dažos augļos, saldās garšas ziņā ir līdzīgi cukuram.

Šķīdrie daudzvērtīgie spirti ir viskozāki par vienvērtīgajiem spirtiem. To var izskaidrot ar lielāku starpmolekulāro udeņraža saišu skaitu. Etāndiola-1,2 molekulas savstarpēji saistās ar divām udeņraža saitēm:



Ķīmisko īpašību ziņā alkānpolioli ir līdzīgi alkanoliem (sk. 4.1. shēmu). Atšķirībā no vienvērtīgajiem alkanoliem alkānpolioli reaģē ar vara(II) hidroksīdu, veidojot intensīvi zilās krāsas ūdenī šķīstošu kompleksu:



Šī reakcija ir raksturīga visiem polioliem, kuru molekulās ir divas –OH grupas pie blakusesošiem oglekļa atomiem un atrodas *cis*-stāvoklī, t.i., telpā vērstas uz vienu pusi. Reakciju izmanto etāndiola-1,2 (etilēnglikola) un propāntriola-1,2,3 (glicerīna) pierādīšanai.

#### 4.2.2. ALKĀNPOLIOLU SVARĪGĀKIE PĀRSTĀVJI UN TO IZMANTOŠANA

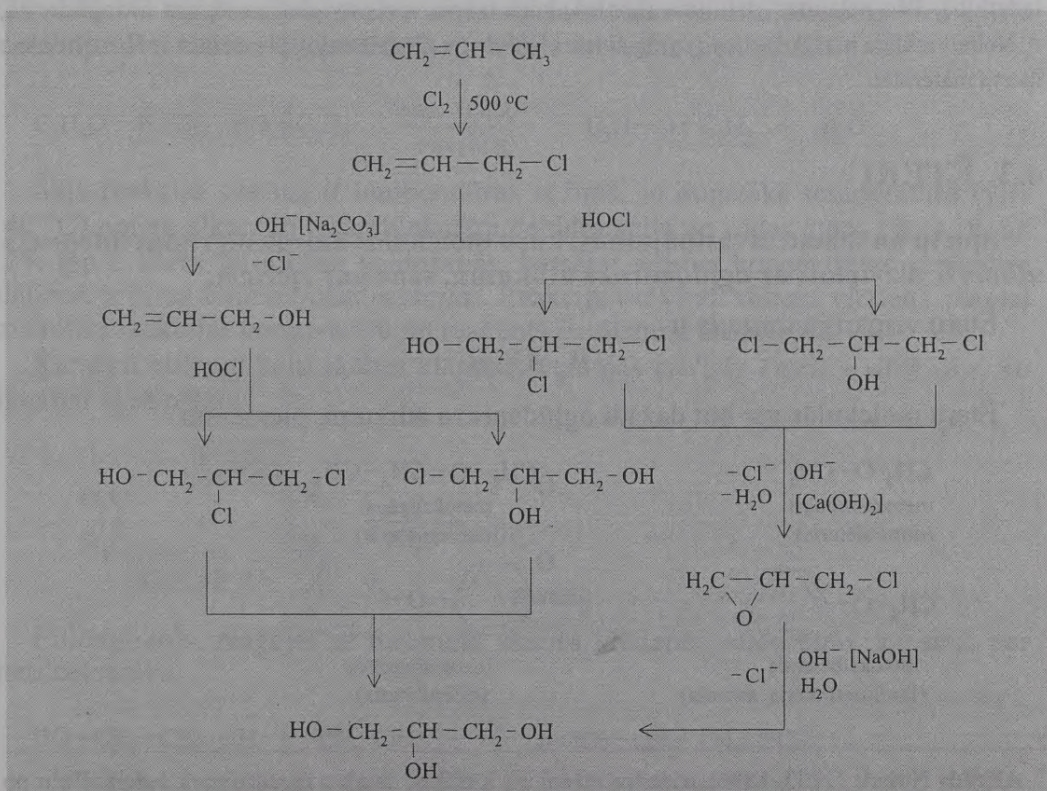
**Etāndiols-1,2 (etilēnglikols)  $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ .** Etāndiols-1,2 ir vienkāršākais alkāndiols. Parasti to sauc par *etilēnglikolu*.

Etilēnglikols ir šķidra viela bez krāsas un smaržas, ar saldeno garšu. Etilēnglikols ir viskozāks par etanolu un mazāk gaistošs. Ar ūdeni tas sajaucas jebkurās attiecībās. Etilēnglikolu var viegli sintezēt no etēna. Tas ir ievērojami lētāks par glicerīnu, tāpēc to dažkārt īpašību līdzības dēļ lieto glicerīna vietā. Taču etilēnglikols ir *toksisks*, tāpēc to nedrīkst izmantot glicerīna vietā par piedevu pārtikas produktos.

Etilēnglikolu izmanto kā antifrīzu galveno sastāvdaļu automašīnu radiatoros. 50% etilēnglikola ūdens šķīdums sasilst  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrā, un tas praktiski neiztvaiko no antifrīza.

Etilēnglikolu izmanto vērtīgu šķīdinātāju (celosolvu) iegūšanai.

**Propāntriols-1,2,3 (glicerīns)  $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ .** Parasti lieto šī savienojuma triviālo nosaukumu *glicerīns*. Glicerīns ir vienkāršākais stabils alkāntriols. Tas rodas kā blakusprodukts ziepju ražošanā. Glicerīnu iegūst arī sintētiski no 3-hlorpropēna (alilhlorīda), kuru savukārt iegūst, hlorējot propēnu augstā temperatūrā:

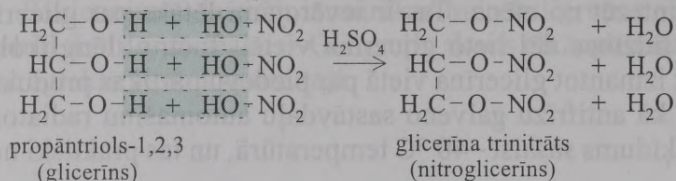


Glicerīns ir viskozs, sīrupveida šķidrums ar augstu viršanas temperatūru. Glicerīnam ir salda garša. Glicerīna piedeva konditorejas izstrādājumiem aizkavē to

sacietēšanu. Glicerīnu pievieno līmēm, lai tās nesakalstu, kā arī celofānam, lai tas būtu plastisks. Kosmētiskajos līdzekļos glicerīnu lieto ādas mīkstināšanai.

Dabā glicerīns sastopams galvenokārt tauku un eļļu sastāvā.

No glicerīna iegūst **glicerīna trinitrātu**, ko sadzīvē sauc par **nitroglicerīnu**. Pēc uzbūves tas ir glicerīna un slāpekļskābes esters (sk. nodaļu "Karbonskābju atvasinājumi").



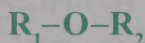
Nitroglicerīns ir eksplozīva, kā arī toksiska viela. Taču mazos daudzumos to lieto medicīnā sirds asinsvadu paplašināšanai. No nitroglicerīna pagatavo bezdūmu pulveri un dinamītu, ko lieto spridzināšanas darbos. Dinamītu 1867. gadā atklāja A.Nobels\*.

Nitroglicerīns ir ļoti nestabils savienojums, kas viegli eksplodē mehāniska trieciena vai berzes iedarbībā. Pēc nelaimes gadījuma rūpniecā, kurā ražoja sprāgstvielas no šķidra nitroglicerīna, A.Nobels atklāja mazāk bīstamu sprāgstvielu – *dinamītu*. To pagatavo, piesūcinot ar nitroglicerīnu inerti materiālu.

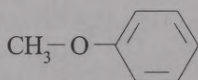
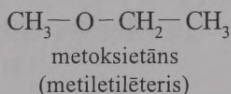
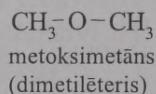
### 4.3. ĒTERI

**Spirtu un fenolu atvasinājumus, kuru molekulās hidroksilgrupas ūdeņraža atoms ir aizvietots ar ogļūdeņraža atlikumu, sauc par ēteriem.**

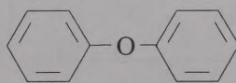
Ēteru vispārīgā formula ir



Ēteru molekulās var būt dažādi ogļūdeņražu atlikumi, piemēram,



metoksibenzols  
(fenilmetilēteris, anizols)



fenoksibenzols  
(difenilēteris)

\* **Alfrēds Nobels** (1833–1896), zviedru inženieris ķīmiķis, daudzu izgudrojumu autors. Daļu no saviem līdzekļiem (33 milj. zviedru kronu) viņš novēlēja Starptautiskā prēmiju fonda izveidei par izcilām darbiem zinātnē. No šī fonda katru gadu piešķir piecas prēmijas – fizikā, ķīmijā, medicīnā vai fizioloģijā un literatūrā, kā arī par darbību miera veicināšanā (Nobela prēmijas).

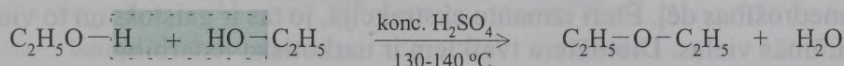
### 4.3.1. ĒTERU NOMENKLATŪRA UN IZOMĒRIJA

Pēc IUPAC nomenklatūras ēterus nosauc kā ogļūdeņražu (metāna, etāna, benzola) atvasinājumus (sk. iepriekš). Vienkāršākajiem ēteriem lieto triviālos nosaukumus. Triviālos nosaukumus veido, nosaucot abus ogļūdeņražu atlikumus (alkilgrupas) un pievienojot vārdu "ēteris".

Ēteriem raksturīgi visi iepriekšminētie izomērijas veidi atkarībā no to sastāvā ietilpstošo ogļūdeņražu atlikumu uzbūves. Ēteriem ir izomēri arī spirtu un fenolu klasē. Šādu izomēru būtiskākā atšķirība ir to funkcionālā grupa, tāpēc šādu izomērijas veidu sauc par **funkcionālo grupu izomēriju**. Piemēram, izomēri ir dietilēteris, metilpropilēteris, metilizopropilēteris un visi alkanoli ar formulu  $C_4H_9OH$ .

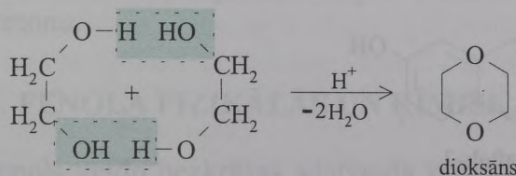
### 4.3.2. ĒTERU IEGŪŠANA

Vienkāršākie ēteri ir alkanolu atvasinājumi. Ēterus, kuriem abi ogļūdeņražu atlikumi ir vienādi ( $R_1=R_2$ ), var iegūt no alkanoliem paaugstinātā temperatūrā katalizatora skābes klātienē. Iedarbojoties ar koncentrētu sērskābi uz etanolu 130–140 °C temperatūrā, noris vienas spirta molekulas alkilēšana ar otru spirta molekulu. Rezultātā atšķēlas ūdens molekula un rodas dietilēteris:

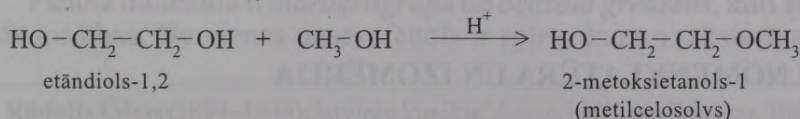


Šajā reakcijā svarīgs ir temperatūras režīms, jo augstākā temperatūrā (virs 140 °C) notiek alkanolu iekšmolekulāra dehidratācija un rodas etēns (sk. 128. un 129. lpp.). Ētera un alkēna veidošanās, karsējot spirtus koncentrētas sērskābes klātienē, ir divas *konkurējošas reakcijas*. Reakciju var virzīt vēlamā virzienā, pareizi izvēloties reakcijas temperatūru un reaģentu daudzumu attiecības.

Karsējot etilēnglikolu skābes klātienē, veidojas *ciklisks ēteris* – *dioksāns*, ko lieto par šķīdinātāju:

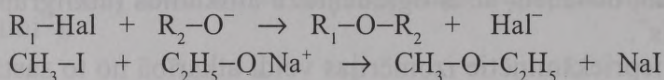


Etilēnglikols, reaģējot ar metanolu skābes klātienē, veido ēteri, ko sauc par metilcelosolvu:



Līdzīgā reakcijā ar etanolu iegūst etilcelosolvu. Celosolvus izmanto par šķīdinātājiem.

Spirtu dehidratācija nav praktiski izdevīga *jaukto ēteru*, t.i., tādu ēteru ieguvei, kuriem abi ogleņūdeņražu atlikumi ir dažādi ( $R_1 \neq R_2$ ), jo rastos trīs dažādu ēteru maisījums. Jaukto ēteru iegūšanai parasti izmanto halogēnalkānu reakcijas ar alkoksīdiem:



Reakcijas noris viegli un ar labiem iznākumiem, jo alkoksīdi ir spēcīgi nukleofilie reaģenti.

### 4.3.3. DIETILĒTERA ĪPAŠĪBAS UN IZMANTOŠANA

**Dietilēteris**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$ , ko sadzīvē sauc vienkārši par ēteri, ir bezkrāsains, viegli gaistošs šķidrums, kura viršanas temperatūra  $35^\circ\text{C}$ . Salīdzinājumā ar etanolu dietilēteris ir vairāk gaistošs, jo starp tā molekulām neveidojas ūdeņraža saites. Dietilēteris ūdenī šķīst maz.

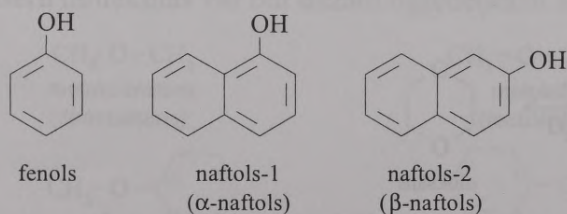
Dietilēteris ir neitrāls savienojums, un tas ir stabils pret jonu tipa reaģentiem. Taču tas, tāpat kā ogleņūdeņraži, viegli reaģē ar skābekli pēc radikāļu mehānisma. Ēteris *viegli uzliesmo*, un šī reakcija var notikt ar sprādzienu.

Dietilēteris ir labs šķīdinātājs, tomēr tā izmantošana lielākos apmēros ir ierobežota ugunsdrošības dēļ. Ēteri izmanto ekstrahcijā, jo tas ir gaistošs un to viegli atdalīt no attīrāmās vielas. Dietilētera tvaikiem ir narkotiska iedarbība.

## 4.4. FENOLI

**Arēnu hidroksilatvasinājumus sauc par fenoliem.**

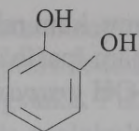
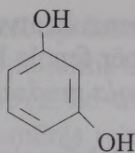
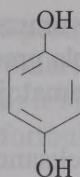
Fenolu molekulās  $\text{-OH}$  grupa ir *tieši saistīta* ar benzola gredzena oglekļa atomu:



Fenola molekulā var būt arī divas vai trīs hidroksilgrupas – *divvērtīgie fenoli* un *trīsvērtīgie fenoli*.

### 4.4.1. FENOLU NOMENKLATŪRA UN IZOMĒRIJA

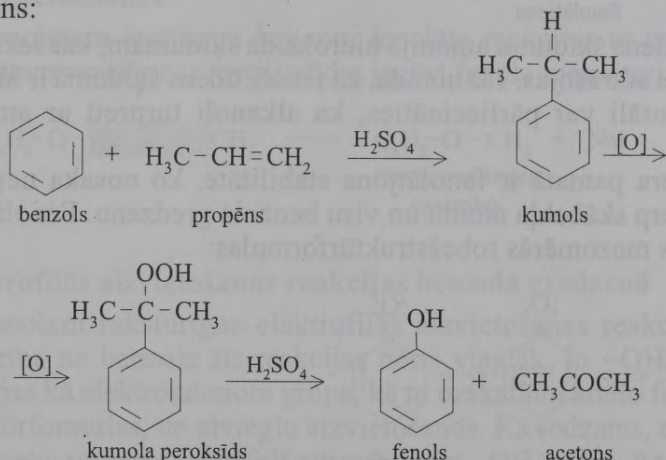
Vienkāršākais šīs klases pārstāvis ir **hidroksibenzols** jeb **fenols**. Divvērtīgie fenoli atkarībā no hidroksilgrupu atrašanās vietas gredzenā ir trīs izomēri:

1,2-dihidroksibenzols  
(pirokatehīns)1,3-dihidroksibenzols  
(rezorcīns)1,4-dihidroksibenzols  
(hidrohinons)

#### 4.4.2. FENOLA IEGŪŠANA

Nelielus fenola daudzumus iegūst no akmeņogļu darvas. Metodi fenola iegūšanai no i-propilbenzola izstrādāja R. Ūdris\* 1942. gadā.

Alkilējot benzolu ar propēnu sērskābes klātienē, iegūst i-propilbenzolu (kumolu). Oksidējot kumolu, iegūst kumola peroksīdu. R. Ūdris atklāja, ka, šķeļot kumola peroksīdu sērskābes klātienē, notiek pārgrupēšanās reakcija un rodas fenols un acetons:



Pēc šīs metodes rūpniecībā iegūst vienlaikus divus vērtīgus produktus – fenolu un acetonu.

#### 4.4.3. FENOLA FIZIKĀLĀS UN ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

Fenols veido bezkrāsas adatveida kristālus ar īpatnēju smaržu. Gaisā kristāli oksidējas un kļūst sārti. Savienojums ir *indīgs* un stipri kairina ādu. Fenols maz šķīst ūdenī.

Fenola molekulā ir *hidroksilgrupa* un *benzola gredzens*, kuri arī nosaka tā ķīmiskās īpašības. No vienas puses, fenols ir spirts, kuram raksturīgas hidroksilgrupas

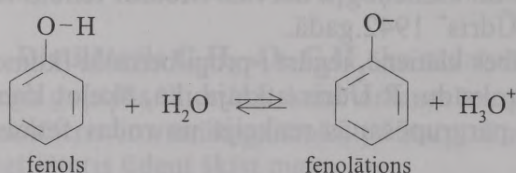
\* Rūdolfis Ūdris (1899–1949), latviešu ķīmiķis, dzimis netālu no Bauskas. Būdams represēts, 1942. gadā Sibīrijas cietuma apstākļos kopā ar P. Sergejevu atklāja un līdz 1949. gadam izstrādāja tehnoloģisko procesu fenola iegūšanai no kumola.

reakcijas, no otras puses, to var uzskatīt par benzola atvasinājumu, kam raksturīgas aizvietošanas reakcijas benzola gredzenā. Tomēr fenola ķīmiskajām īpašībām piemīt arī savs specifiskums, kas pamatojas uz *benzola gredzena* un *-OH grupas savstarpējo mijiedarbību*.

Salīdzinājumā ar cikloheksanolu  $C_6H_{11}-OH$  fenols labāk šķīst ūdenī, vieglāk oksidējas. Fenola ūdens šķīdumam ir vāji skāba reakcija. Fenola molekulas  $-OH$  grupu nevar aizvietot ar nukleofilu reaģentu, kā tas ir raksturīgs alkanoliem.

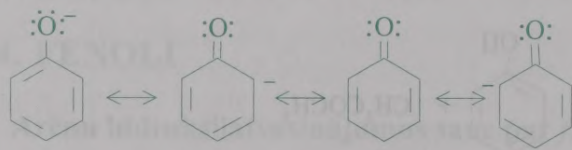
### Aciditāte\*

Ūdens šķīdumā fenola molekula disociē jonus, veidojot fenolātjonu un hidr-  
oksonija jonu:



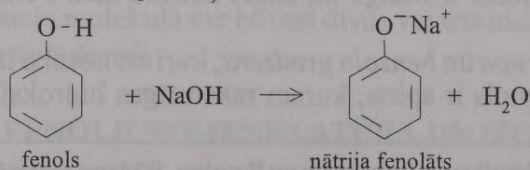
Pievienojot fenola ūdens šķīdumu amonija hidroksīda šķīdumam, kas iekrāsots ar fenolftaleīnu, šķīdums atkrāsojas. Tas norāda, ka fenola ūdens šķīdumā ir hidroksionija joni. Eksperimentāli var pārlicināties, ka alkanoli turpreti ar amonija hidroksīdu nereaģē.

Fenola skābā rakstura pamatā ir fenolātjona stabilitāte, ko nosaka negatīvā lādiņa *delokalizācija* starp skābekļa atomu un visu benzola gredzenu. Fenolātjona struktūru apraksta četras mezomērās robežstruktūrformulas:



Fenolātjona skābekļa atoms ar negatīvo lādiņu ir elektronu donors, bet benzola gredzens – elektronu akceptors. Mezomērās robežstruktūrformulas attēlo negatīvā lādiņa iespējamās atrašanās vietas. Benzola gredzena  $\pi$  elektronu sistēmas ietekmē hidroksilgrupas skābekļa atoma negatīvais lādiņš samazinās. *Fenolātjons ir stabils*. Alkoholātjoni turpreti nav stabili un tāpēc ir stipras bāzes.

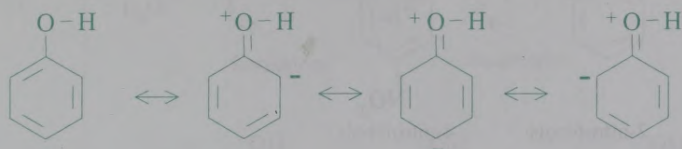
Fenols ir *vāja skābe* ( $pK_a = 9,98$ ), kas ir nedaudz vājāka par ogļskābi, toties ievērojami stiprāka nekā alkanoli (etanolam  $pK_a = 16$ ). Fenols viegli reaģē ar sārmu šķīdumiem, veidojot sāļus:



\* No latīņu valodas vārda *aciditas* – skābums.

Elektronakceptori aizvietotāji fenola gredzenā pastiprina benzola gredzena elektronakceptoro iedarbību un palielina O–H saites polaritāti. Tāpēc nitrofenolu aciditāte ir augstāka. Pikrīnskābe (2,4,6-trinitrofenols) ir stipra skābe ( $pK_a=0,22$ ).

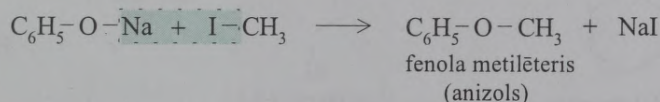
Fenola molekulas mezomērās robežstruktūrformulas rāda, ka C–O saitei lielā mērā piemīt divkāršās saites raksturs:



C–O saite fenola molekulā ir īsāka un stiprāka nekā C–O saite alkanola molekulā. Tā kā fenolu hidroksilgrupa ir cieši saistīta pie benzola gredzena, tās aizvietošanās līdzīgi kā alkanoliem nenotiek.

### Ēteru veidošanās

Fenolēteru iegūšanai izmanto fenolāta reakcijas ar halogēnalkāniem. Nātrija fenolātam reaģējot ar metiljodīdu, iegūst fenola metilēteri:



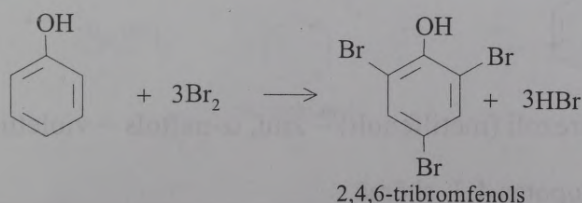
### Elektrofilās aizvietošanas reakcijas benzola gredzenā

Fenolam raksturīgas elektrofilās aizvietošanas reakcijas benzola gredzenā. Atšķirībā no benzola šīs reakcijas noris vieglāk, jo –OH grupa fenola molekulā darbojas kā elektrondonora grupa, kā to uzskatāmi attēlo fenola mezomērās robežstruktūrformulas, un atvieglo aizvietošanos. Kā redzams, elektronu blīvums palielinās *orto*- un *para*- stāvoklī attiecībā pret –OH grupu. Ar to var izskaidrot, kāpēc elektrofilā aizvietošanās fenola molekulā notiek tieši šajos stāvokļos.

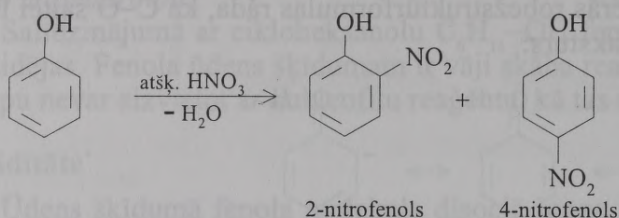
**Aizvietotāja ietekmi uz  $\pi$  saišu elektronu blīvuma sadalījumu molekulā sauc par mezomērijas efektu ( $\pm M$ ).**

Fenola hidroksilgrupas elektrondonorā ietekme uz benzola gredzenu ir pozitīvs mezomērijas efekts ( $+M$ ). Līdz ar to hidroksilgrupa ir pirmā veida aizvietotājs, kas atvieglo elektrofilo aizvietošanos un orientē uz *orto*- un *para*- stāvokli.

Pielejot fenola ūdens šķīdumam bromūdeni, tā atkrāsošanos novēro jau istabas temperatūrā, un rodas baltas nogulsnes:



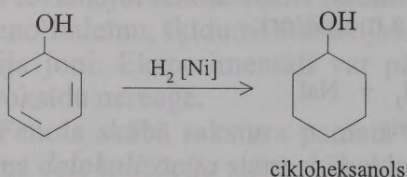
Līdzīgi fenols viegli reaģē arī ar citiem elektrofilu reaģentiem, piemēram, ar atšķaidītu slāpekļskābi vai sērskābi. Veidojas *orto*- un *para*- izomēru maisījums, piemēram:



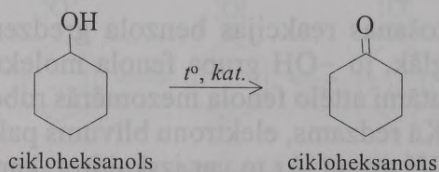
Fenols viegli veido vairākaizvietotus reakcijas produktus, kuru sastāvs atkarīgs no reaģējošo vielu daudzumu attiecībām, temperatūras un arī no konkrētā reaģenta īpašībām.

### Hidrogenēšana

Katalītiski hidrogenējot fenolu, iegūst cikloheksanolu:



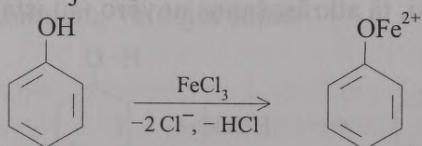
Cikloheksanolu katalītiski dehidrogenējot, iegūst ketonu – cikloheksanonu:



Cikloheksanonu izmanto par izejvielu kaprona ražošanā.

### Fenolu pierādīšanas reakcija

Visiem fenoliem ir raksturīga krāsu reakcija ar dzelzs(III) hlorīdu. Ūdens šķīdumā veidojas intensīvi krāsots ūdenī šķīstošs kompleksais savienojums, kas satur  $ArOFe^{2+}$  jonus:

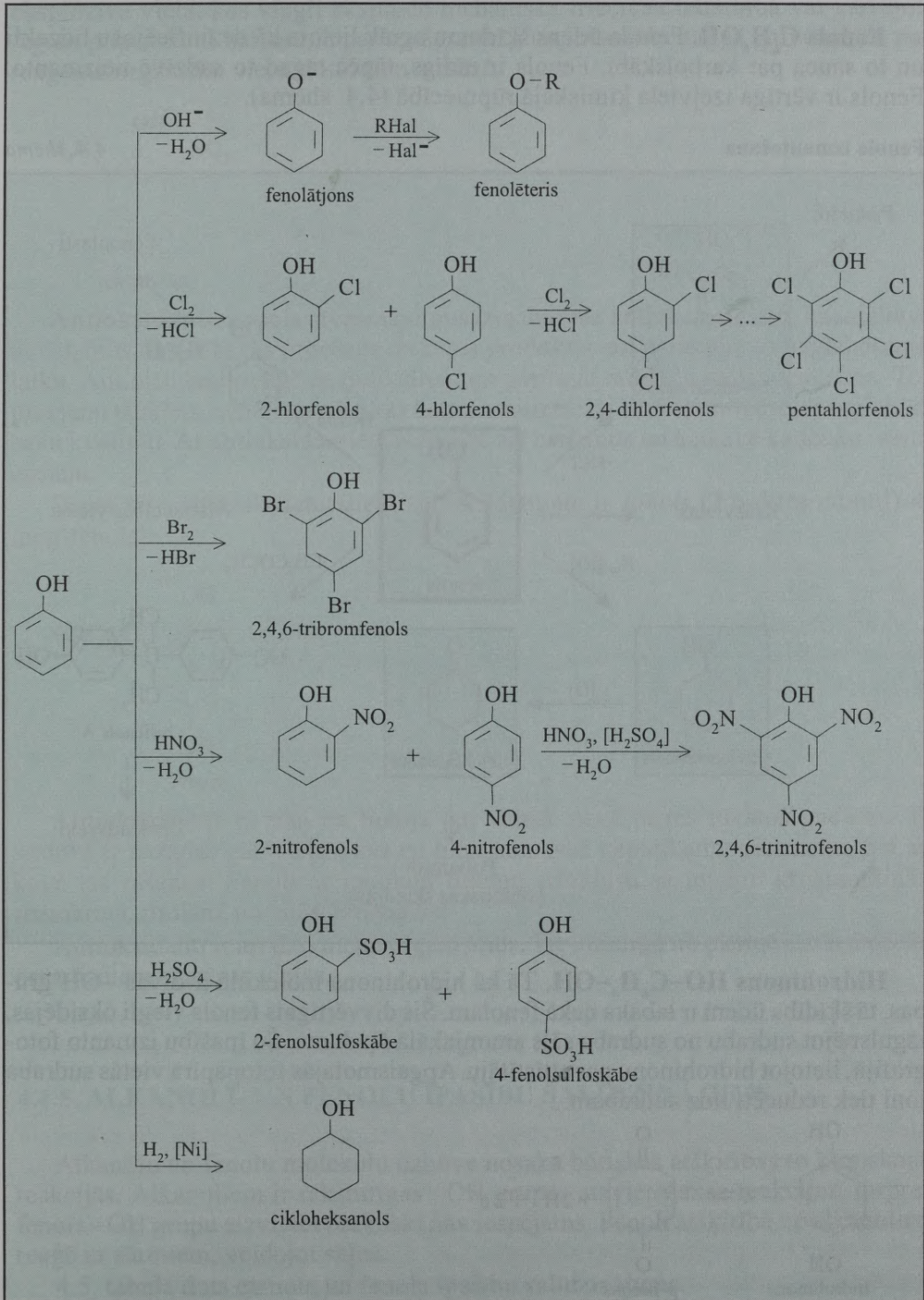


Fenols veido sarkanvioletu, krezoli (metilfenoli) – zilu,  $\alpha$ -naftols – violetu,  $\beta$ -naftols – zaļu krāsojumu.

Fenola ķīmiskās īpašības apkopotas 4.3. shēmā.

## Fenola ķīmiskās īpašības

## 4.3. shēma

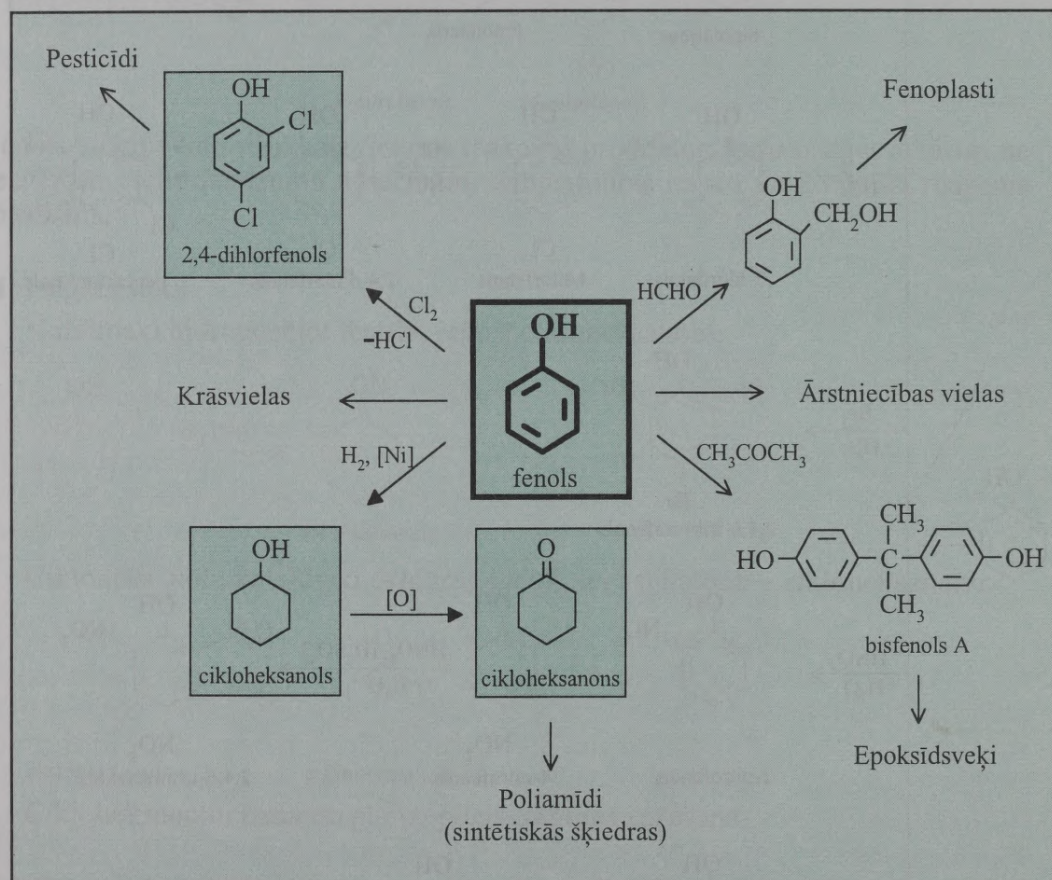


## 4.4.4. FENOLU SVARĪGĀKIE PĀRSTĀVJI UN TO IZMANTOŠANA

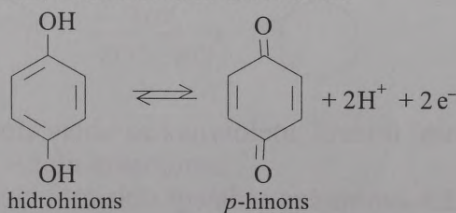
**Fenols  $C_6H_5OH$ .** Fenola ūdens šķīdumu agrāk lietoja kā dezinficējošu līdzekli un to sauca par karbolskābi. Fenols ir indīgs, tāpēc tagad to sadzīvē neizmanto. Fenols ir vērtīga izejviela ķīmiskajā rūpniecībā (4.4. shēma).

Fenola izmantošana

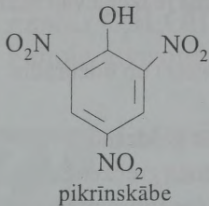
4.4. shēma



**Hidrohinons  $HO-C_6H_4-OH$ .** Tā kā hidrohinona molekulā ir divas  $-OH$  grupas, tā šķīdība ūdenī ir labāka nekā fenolam. Šis divvērtīgais fenols viegli oksidējas, izgulsnējot sudrabu no sudraba sāls amonjakālā šķīduma. Šo īpašību izmanto fotogrāfijā, lietojot hidrohinonu par attīstītāju. Apgaismotajās fotopapīra vietās sudraba joni tiek reducēti līdz sudrabam.

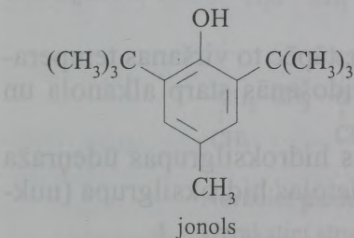


**Pikrīnskābe (2,4,6-trinitrofenols).** To iegūst, nitrējot fenolu. Pikrīnskābe ir eksplozīva viela, kas viegli eksplodē mehāniska trieciena iedarbībā vai karsējot. Agrāk pikrīnskābi izmantoja par sprāgstvielu un krāsvielu, tagad galvenokārt par reaģentu organisko vielu sintēzē un analīzē.



**Antioksidanti.** Fenola atvasinājumus izmanto par antioksidantiem, kas aizkavē nevēlamus oksidēšanās procesus dažādos produktos un paildzina to uzglabāšanas laiku. Antioksidanti reaģē ar radikāļiem un pārtrauc radikāļu ķēdes reakcijas. Tos pievieno taukiem, eļļām un pārtikas koncentrātiem, lai tie neoksidētos un saglabātu savu kvalitāti. Ar antioksidantiem stabilizē arī benzīnus un aizkavē kaučuku novecošanu.

Viens no visbiežāk lietotajiem antioksidantiem ir *jonols* (2,6-di(*terc*-butil)-4-metilfenols):



Antioksidantus pazina un lietoja jau vairāk nekā pirms tūkstoš gadiem. To sastāvā ir dažādas garšvielas, kas ne tikai nomaskē nepatīkamu piesmaku, bet arī kavē tās rašanos. Fenoli ar jonolam līdzīgu struktūru sastopami krustnagliņās, rozmarīnā, timiānā un citās garšvielās.

Antioksidanti ir arī dzīvnieku organismos. Tie aizsargā no oksidēšanās dažādas organismam svarīgas vielas.

#### 4.4.5. ALKANOLU UN FENOLU ĪPAŠĪBU SĀLĪDZINĀJUMS

Alkanolu un fenolu molekulu uzbūve nosaka būtiskas atšķirības to ķīmiskajās reakcijās. Alkanoliem ir raksturīgas  $-OH$  grupas aizvietošanas reakcijas, turpretī fenola  $-OH$  grupu aizvietot praktiski nav iespējams. Fenoli atšķirībā no alkanoliem reaģē ar sārmiem, veidojot sāļus.

4.5. tabulā dots etanola un fenola īpašību salīdzinājums.

## Etanola un fenola īpašību salīdzinājums

4.5. tabula

Reaģents	Etanols $C_2H_5OH$	Fenols $C_6H_5OH$
–	Istabas temperatūrā šķidrums	Istabas temperatūrā cieti viela
$H_2O$	Sajaucas jebkurās attiecībās, šķīdums neitrāls	Maz šķīst, šķīduma reakcija vāji skāba
Na	Rodās sāls (etilāts) un ūdeņradis	Rodas sāls (fenolāts) un ūdeņradis
HCl, HBr, HI	Rodas halogēnalkāni	Nereaģē
$HNO_3$ (atšķ.)	Nereaģē	Notiek nitrēšanās gredzenā
$H_2SO_4$ (konc.)	Notiek dehidratācija, rodas etēns	Notiek sulfurēšanās gredzenā
$Br_2$ (ūdens šķ.)	Nereaģē	Reaģē viegli, rodas tribromfenola nogulsnes
$H_2$ , [Ni]	Nereaģē	Notiek gredzena hidrogenēšanās, rodas cikloheksanols

## KOPSAVILKUMS

Spirti un fenoli ir ogļūdeņražu *hidroksilatvasinājumi* ar *vispārīgo formulu*  $R-OH$ . To *funkcionālā grupa* ir *hidroksilgrupa*  $-OH$ . Alkānu hidroksilatvasinājumus sauc par *alkanoliem*. To nosaukumiem ir izskaņa *-ols*.

Starp alkanolu molekulām veidojas ūdeņraža saites, tāpēc to viršanas temperatūras ir augstākas nekā alkāniem. Ūdeņraža saišu veidošanās starp alkanola un ūdens molekulām veicina alkanolu šķīdību ūdenī.

Alkanoliem raksturīgas reakcijas, kurās aizvietojas hidroksilgrupas ūdeņraža atoms (vāji izteikta aciditāte), un reakcijas, kurās aizvietojas hidroksilgrupa (nukleofilā aizvietošanās).

Alkanolu aciditāte izpaužas reakcijās ar aktīviem metāliem, kurās veidojas alkanolu sāļi – *alkoksīdi* (*alkoholāti*). Alkanolu reakcijās ar *nukleofilo reaģentu* halogēnīdjonu skābā vidē rodas halogēnalkāni. Karsējot etanolu koncentrētās sērskābes klātienē, atkarībā no temperatūras var iegūt etēnu (*atšķelšanas reakcija*) vai dietilēteri. *Oksidējot* pirmējos alkanolus, veidojas *aldehīdi* (alkanāli), bet, oksidējot otrējos alkanolus, – *ketoni* (alkanoni). Trešējie alkanoli praktiski neoksidējas.

*Metanols* ir *inde*. *Etanolam* piemīt specifiska *fizioloģiska iedarbība*.

*Alkānpolioli* (daudzvērtīgie spirti) īpašību ziņā ir līdzīgi alkanoliem (vienvērtīgajiem spirtiem). *Etilēnglikolam* un *glicerīnam* ir raksturīga reakcija ar vara(II) hidroksīdu.

*Ēteru* vispārīgā formula ir  $R_1-O-R_2$ . Ēterus iegūst, dehidratējot spirtus, kā arī halogēnalkāniem reaģējot ar *alkoksīdiem*. Ēteri ir *inerti savienojumi*. Svarīgākais to pārstāvis ir *dietilēteris*. Tas ir gaistošs un *viegli degošs* šķidrums, labs šķīdinātājs.

*Fenoli* ir arēnu hidroksilatvasinājumi. Benzola gredzena un hidroksilgrupas mijiedarbības rezultātā fenolu molekulās atšķirībā no alkanoliem pavājinās saite  $O-H$ . Fenoli ir *stiprākas skābes* nekā alkanoli. *Fenolātjons* ir *stabils*. Tā struktūru apraksta četras mezomērās robežstruktūrformulas.

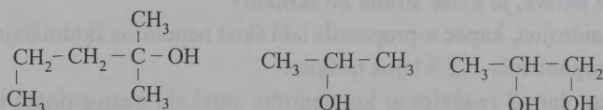
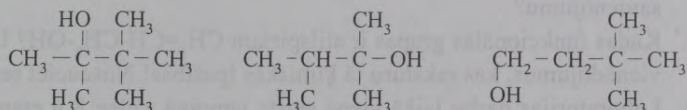
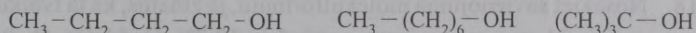
Fenoliem ir raksturīgas arī *reakcijas benzola gredzenā*. Hidroksilgrupai piemīt pozitīvs mezomērijas efekts (+M), tāpēc elektrofīlās aizvietošanas reakcijas norisinās viegli. Aizvietošanās notiek *o*-stāvokļos un *p*-stāvoklī. Reakcijā ar bromūdeni veidojas fenolam raksturīgās baltās 2,4,6-trimbromfenola nogulsnes. Fenolu pierādīšanai izmanto krāsu reakciju ar dzelzs(III) hlorīdu.

Fenols  $C_6H_5OH$  ir indīgs. Fenols ir svarīga izejviela ķīmiskajā rūpniecībā. Fenola atvasinājumus izmanto par *antioksidantiem*.



### JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

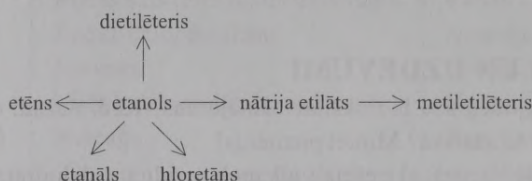
1. Kā iedala ogļūdeņražu hidroksilatvasinājumus? Kādi dažādi ogļūdeņražu atlikumi ietilpst to sastāvā? Miniet piemērus!
2. Formulējiet jēdzienus: a) trešējais alkanols, aciditāte, dehidratācija; b) ūdeņraža saite, oksonija jons, dehidrogenēšana; c) alkoholāts, glikolāts, mezomērijas efekts!
3. Nosauciet šādus savienojumus pēc IUPAC nomenklatūras:



Norādiet piederību pie pirmējiem, otrējiem un trešējiem alkanoliem!

4. Uzrakstiet struktūrformulas šādiem savienojumiem un aprēķiniet oglekļa masas daļu tajos: a) 3,3-dimetilbutanols-2; b) 2,3-dimetilbutanols-2; c) 2,3-dimetilpentanols-3!
5. Vai spirti un fenoli var būt savā starpā izomēri?
6. No kāda halogēnogļūdeņraža var iegūt a) propanolu-1; b) propanolu-2; c) cikloheksanolu? Nosakiet, pie kādas alkanolu grupas pieder katrs no šiem savienojumiem!
7. Kas nosaka alkanolu šķīdību ūdenī? Kā tā izmainās, pieaugot alkanolu molekulasai? Atbildi pamatojiet!
8. Kāpēc alkanoliem ir augstākas viršanas temperatūras nekā alkāniem ar tādu pašu molekulasu?
- 9.\* Kā zināms, alkilgrupām piemīt +I efekts. Kā alkilgrupas ietekmē alkanolu aciditāti, un kā tā izmainās alkanolu homologu rindā? Uzrakstiet reakciju vienādojumus, kas raksturo alkanolus kā skābes!
10. Paskaidrojiet, kāpēc alkanoli un to ūdens šķīdumi uzrāda neitrālu reakciju un nevada elektrisko strāvu, turpretī sārmu, kuru molekulās arī ir -OH grupas, izkausētā stāvoklī vada elektrisko strāvu, un to ūdens šķīdumi ir bāziski!
11. Uzrakstiet vienādojumus metanola reakcijām ar kāliju, magniju un alumīniju!

12. Cik alkanolu var veidoties no izomērajiem alkēniem  $C_4H_8$ , ievērojot Markovņikova likumu?
- 13.\* Kā no etanola var iegūt a) etānu, b) butānu?
- 14.\* Kā no propanola-1 var sintezēt propanolu-2?
15. Uzrakstiet reakciju vienādojumus atbilstoši šādai shēmai: kalcijs karbīds  $\rightarrow \rightarrow$  etīns  $\rightarrow$  etēns  $\rightarrow$  etāns  $\rightarrow$  hloretāns  $\rightarrow$  etanols  $\rightarrow$  etēns!
16. Uzrakstiet reakciju vienādojumus šādām pārvērtībām:

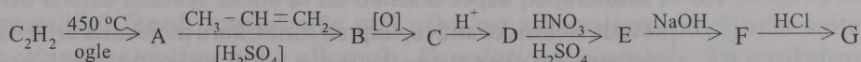


17. Reaģējot ar nātriju 0,32 gramiem nepiesātināta spirta, izdalījās 112 ml ūdeņraža. Nosakiet šī savienojuma struktūrformulu!
18. Nosakiet savienojuma molekulformulu, ja zināms, ka tā tvaiku blīvums pret ūdeņradi ir 31 un savienojuma sastāvā ir 38,7% C, 51,6% O, 9,7% H. Kā sauc šo savienojumu?
- 19.\* Kādas funkcionālās grupas ir alilspirtam  $CH_2=CH-CH_2-OH$ ? Uzrakstiet reakciju vienādojumus, kas raksturo tā ķīmiskās īpašības! Nosauciet reakciju produktus!
20. Laboratorijas darbu laikā vienā spirta lampiņā sadeg 8 g etanola. Cik litru skābekļa patērē, ja klasē strādā 20 skolēni?
21. Paskaidrojiet, kāpēc *n*-propanols labi šķīst nepolāros šķīdinātājos, bet etāndiols-1,2 un propāntriols-1,2,3 tajos nešķīst!
22. Pentanolam-3 reaģējot ar koncentrētu sērskābi paaugstinātā temperatūrā, veidojas viela A, kura ar kālija permanganāta šķīdumu oksidējas par produktu B. Pielejot vielai B svaigi pagatavotu vara(II) hidroksīda suspensiju, rodas intensīvi zils šķīdums. Uzrakstiet minēto reakciju vienādojumus un nosauciet to produktus!
- 23.\* No kāda spirta var iegūt tetrahidrofurānu, ko plaši izmanto par šķīdinātāju?



tetrahidrofurāns

- Uzrakstiet reakcijas vienādojumu!
24. Uzrakstiet *n*-butanola starpmolekulārās dehidratācijas reakcijas vienādojumu un paskaidrojiet katalizatora nozīmi!
  - 25.\* Cik dažādi ēteri var veidoties, karsējot metanola, etanola un koncentrētas sērskābes maisījumu? Uzrakstiet šo reakciju vienādojumus!
  - 26.\* Uzrakstiet reakciju vienādojumus un norādiet reakciju apstākļus atbilstoši shēmai:  $CaC_2 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2 \rightarrow \dots \rightarrow C_6H_5OH$
  27. Cik gramu kalcijs karbīda jāņem, lai iegūtu 10 g fenola? (Zudumus reakciju gaitā neievērot.)
  28. Uzrakstiet reakciju vienādojumus atbilstoši shēmai:



Nosauciet iegūtos produktus!

29. Vai nātrija fenolātu var iegūt, fenolam reaģējot ar sodu? Atbildi motivējiet!
30. Cik gramu 12% nātrija hidroksīda šķīduma nepieciešams reakcijai ar 300 g 5% fenola šķīduma?
31. Fenetolu, ko lieto krāsvielu rūpniecībā, iegūst no nātrija fenolāta un jodetāna. Uzrakstiet reakcijas vienādojumu!
32. Uzrakstiet reakciju vienādojumus cikloheksanola iegūšanai a) no hlorcikloheksāna, b) no cikloheksēna, c) no fenola!
33. Akmeņogļu darvas eļļu galvenās sastāvdaļas ir fenols un naftalīns. Kā šīs vielas var atdalīt vienu no otras?
34. Kā visvieglāk laboratorijas apstākļos var atšķirt 1) etanolu no etāndiola-1,2; 2) etanolu no fenola ūdens šķīduma; 3) fenola ūdens šķīdumu no propāntriola-1,2,3 ūdens šķīduma; 4) dietilēteri no metanola?

## 5. AMĪNI UN AZOKRĀSVIELAS

Organiskie savienojumi parasti ir neitrālas vielas, jo to molekulās ir kovalentās saites. Tomēr starp organiskajiem savienojumiem ir arī bāzes. Šādas bāzes ir amīni. Amīnu molekulās ir slāpekļa atoms, kuram ir nedalīts elektronu pāris. Amīnu uzbūve un īpašības ir līdzīgas amonjaka uzbūvei un īpašībām.

Amīniem ir ļoti dažāda uzbūve, piemēram, slāpekļa atoms var būt saistīts ar vienu vai vairākiem ogleņdeņražu atlikumiem vai iesaistīts ciklā. Taču neatkarīgi no molekulas uzbūves visiem amīniem piemīt bāzu īpašības, tāpēc amīnus sauc par organiskajām bāzēm.

Amīniem ir svarīga nozīme procesos, kas norisinās dzīvajos organismos. Saistītā veidā amīni ietilpst nukleīnskābju sastāvā. Pie amīniem pieder daudzas bioloģiski aktīvas vielas: efektīvi sintētiskie ārstniecības preparāti, kā arī morfīns (narkotiska viela), strihnīns (inde), LSD (halucinogēns).

Krāsvielu ķīmija ir atsevišķa organiskās ķīmijas nozare. Viena no plašākajām krāsvielu grupām ir azokrāsvielas. Tās iegūst no aromātiskā amīna – anilīna.

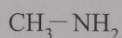
### 5.1. AMĪNI

Ogleņdeņražu atvasinājumus, kuros ogleņdeņraža atlikums ir saistīts ar aminogrupu, sauc par **amīniem**.

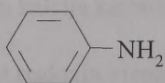
Amīnu vispārīgā formula ir



Amīnu funkcionālā grupa ir **aminogrupa**  $-NH_2$ . Amīnus, kas atvasināti no alkāniem, sauc par **alkānamīniem**, bet tos, kas atvasināti no arēniem, – par **arēnamīniem**:



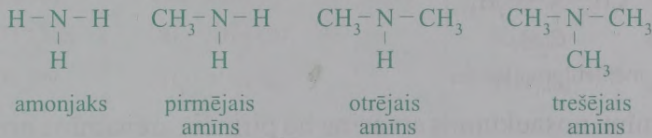
metānamīns



benzolanīns  
(anilīns)

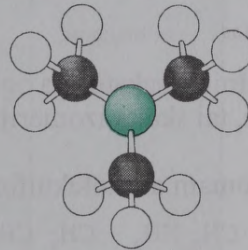
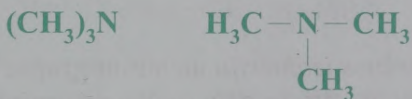
Arēnamīnu molekulās aminogrupa ir tieši saistīta ar benzola gredzenu.

Aminogrupas vienu vai abus ūdeņraža atomus var aizvietot ar ogļūdeņražu atlikumiem. Šajā ziņā amīnus var salīdzināt ar amonjaku, kura molekulā viens, divi vai visi trīs ūdeņraža atomi ir aizvietoti, piemēram, ar metilgrupām. Atkarībā no tā, cik ogļūdeņražu atlikumu (metilgrupu) ir pie slāpekļa atoma, amīnus iedala **pirmējos amīnos**, **otrējos amīnos** un **trešējos amīnos**:



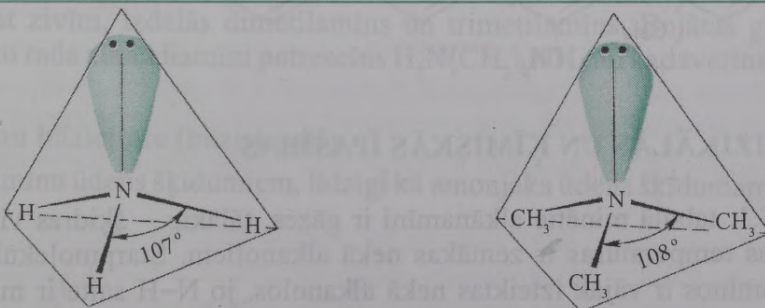
### 5.1.1. AMĪNU UZBŪVE, NOMENKLATŪRA UN IZOMĒRIJA

Amīni uzbūves ziņā ir tuvi amonjaka analogi.



5.1. att. Trimetilamīna molekulas uzbūve.

Amīna molekulai, tāpat kā amonjaka molekulai, ir trijstūra piramīdas forma. Līdzīgi oglekļa atoma elektronu orbitālēm slāpekļa atoma elektronu orbitāles ir hibridizētas, un tās atrodas  $sp^3$  hibridizācijas stāvoklī. No pieciem slāpekļa atoma valences elektroniem trīs elektroni veido kovalentās saites. Ceturtajā hibridorbitālē atrodas nedalītais elektronu pāris. Telpiski šī orbitāle ir vērsta piramīdas pamatnei pretējā virzienā (5.2. att.).

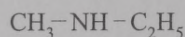


5.2. att. Amonjaka un trimetilamīna elektronu orbitāļu telpiskais izvietojums.

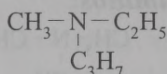
Pēc IUPAC nomenklatūras amīnu nosaukumus darina no atbilstošā ogļūdeņraža nosaukuma, pievienojot vārdu "amīns": metānamīns  $\text{CH}_3-\text{NH}_2$ , etānamīns  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2$ , benzolamīns  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$ .

Vienkāršākos alkānamīnus parasti nosauc kā alkilamīnus, piemēram, metilamīns, etilamīns. Vienkāršākajam arēnamīnam lieto triviālo nosaukumu – anilīns (5.1. tab.).

Otrējo un trešējo alkanamīnu nosaukumos visas alkilgrupas nosauc pēc kārtas:

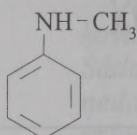


metiletilamīns



metiletilpropilamīns

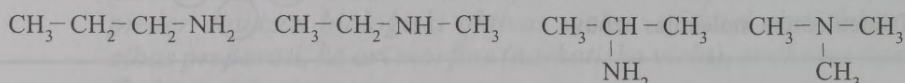
Otrējo un trešējo arēnamīnu nosaukumus atvasina no pirmējā arēnamīna nosaukuma, pirms tā liekot slāpekļa simbolu (izrunā “en”):



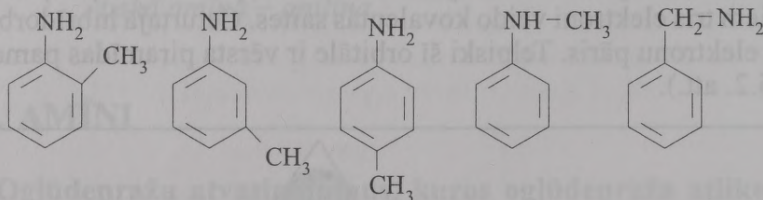
N-metilamīns

Alkānamīniem raksturīga oglekļa atomu *virknes izomērija* un aminogrupas *vietas izomērija*, tai skaitā izomērija starp pirmējiem, otrējiem un trešējiem amīniem. *Piemēri.*

Savienojumam ar molekulformulu  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$  ir četri izomēri:

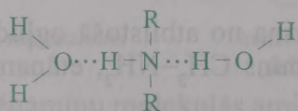


Molekulformulai  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$  atbilst četri arēnamīni un viens alkānamīns, kura molekulā aminogrupa nav tieši saistīta ar benzola gredzenu:



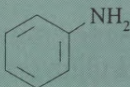
### 5.1.2. AMĪNU FIZIKĀLĀS UN ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

Pirmie četri 5.1. tabulā minētie alkānamīni ir gāzes, tālākie – šķidrās vielas. Amīniem viršanas temperatūras ir zemākas nekā alkanoliem. Starpmolekulārās ūdeņraža saites amīnos ir vājāk izteiktas nekā alkanolos, jo N–H saite ir mazāk polāra nekā O–H saite. Amīni labi šķīst ūdenī, veidojot ūdeņraža saites ar ūdens molekulām:



## Amīnu nosaukumi un raksturojums

5.1. tabula

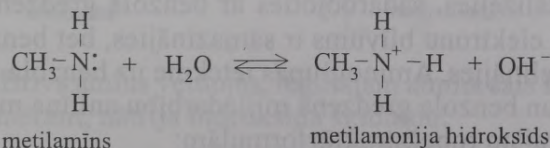
Formula	Struktūrformula	Veids	Nosaukums	Viršanas temperatūra, °C
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>	pirmējais	metilamīns	-8
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	CH <sub>3</sub> -NH-CH <sub>3</sub>	otrējais	dimetilamīns	8
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	trešējais	trimetilamīns	3
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	pirmējais	etilamīns	17
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	otrējais	dietilamīns	55
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	trešējais	trietilamīns	89
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	pirmējais	propilamīns	49
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	pirmējais	izopropilamīns	34
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>		pirmējais	anilīns	184

Palielinoties C atomu skaitam molekulā, amīnu šķīdība ūdenī samazinās. Anilīns, kura molekulas hidrofobā daļa ir relatīvi liela, ūdenī šķīst ļoti maz, taču labi šķīst organiskajos šķīdinātājos. Anilīns ir lipofils savienojums, tāpēc viegli uzsūcas caur ādu un ir kaitīgs organismam.

Amīniem ir raksturīga smarža, kas atgādina amonjaku. Pieaugot molekulasai, amīnu smaka kļūst nepatīkamāka. Amīni veidojas olbaltumvielu sadalīšanās procesā. Pūstot zivīm, izdalās dimetilamīns un trimetilamīns. Bojātas gaļas nepatīkamo smaku rada alkāndiamīni putrescīns H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> un kadaverīns H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>.

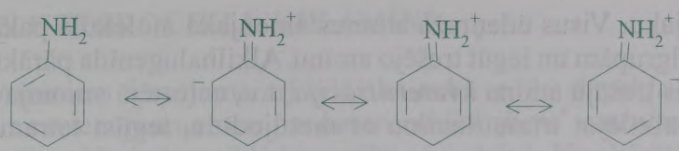
## Amīnu bazicitāte (bāziskums)

Amīnu ūdens šķīdumiem, līdzīgi kā amonjaka ūdens šķīdumam, ir *bāziska reakcija*:



Gāzveida metilamīns, reaģējot ar hlorūdeņradi, veido baltu, kristālisku vielu, kas labi šķīst ūdenī. Šajā reakcijā metilamīna slāpekļa atoma nedalītais elektrons





Lai noskaidrotu, vai amīns ar skābi var veidot sāli, ir jāzina amīna sajūgtās skābes  $pK_a$  un skābes  $pK_a$ . Reakcija notiks, ja šīs skābes aciditāte būs lielāka nekā amonija jonam, kurš rodas reakcijā. Piemēram, anilīns nereaģē ar fenolu ( $pK_a=10$ ), jo anilīna sajūgtās skābes  $pK_a=4,6$ , tātad fenols ir pārāk vāja skābe.

Etiķskābe ( $pK_a=4,7$ ) veido sāļus ar alkānamīniem, kuri ir pietiekami stipras bāzes, bet vāji reaģē vai nereaģē ar arēnamīniem (sk. 5.2. tab.).

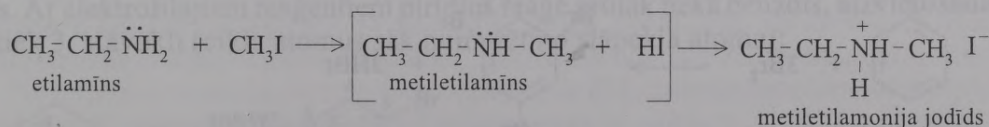
#### Dažu amīnu bazicitāte

5.2. tabula

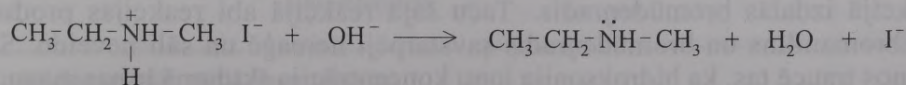
Amīns (bāze)	Amīna $pK_b$	Amonija jons (sajūgtā skābe)	Amonija jona $pK_a$
$NH_3$	4,8	$NH_4^+$	9,2
$CH_3NH_2$	3,4	$CH_3NH_3^+$	10,6
$(CH_3)_2NH$	3,3	$(CH_3)_2NH_2^+$	10,7
$(CH_3)_3N$	4,2	$(CH_3)_3NH^+$	9,8
	9,4		4,6
	8,5		5,5
	13,0		1,0

#### Amīnu alkilēšana

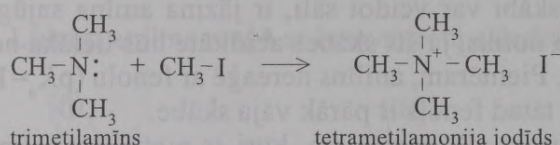
Aminogrupas udeņraža atomu aizvietošanu ar alkilgrupām sauc par amīnu *alkilēšanu*. Reakcijai parasti izmanto halogēnalkānus (alkilhalogēnīdus). Šajā reakcijā rodas bāze (amīns) un skābe, kas, savstarpēji reaģējot, veido sāli. Tāpēc amīnu alkilēšanas reakcijās vienmēr rodas *amīna sāls*:



Brīvs amīns veidojas, iegūtajam amīna sāls šķīdumam pievienojot stiprāku bāzi, piemēram, nātrija hidroksīda šķīdumu:

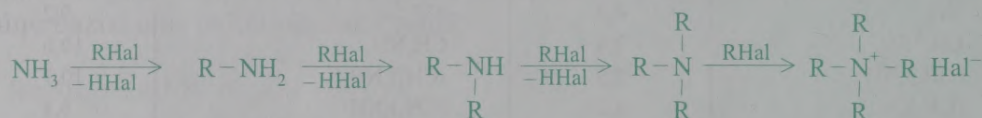


Alkilēt var arī amonjaku. Visus ūdeņraža atomus amonjaka molekulā pakāpeniski var aizvietot ar alkilgrupām un iegūt trešējo amīnu. Alkilhalogenīda pārākumā reakcija turpinās un noris trešējā amīna *kvaternizācija*, t.i., ceturtējā amonija sāls veidošanās. Piemēram, alkilējot trimetilamīnu ar metiljodīdu, iegūst tetrametilamonija jodīdu:



Tādējādi, alkilējot amonjaku, vispirms iegūst pirmējo amīnu, kas tālāk veido otrējo amīnu, trešējo amīnu un ceturtējo amonija sāli.

Amonjaka un amīnu alkilēšanas vispārīgā shēma ir šāda:

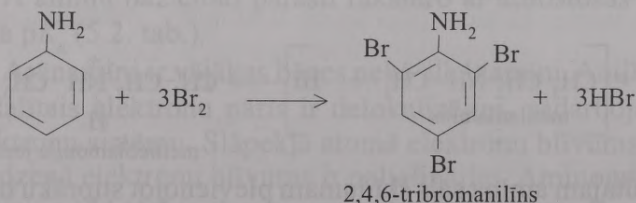


Izdalīto HHal neutralizē ar amonjaku vai citu bāzi

Alkilējot amonjaku, praktiski rodas šo produktu maisījums. Atkarībā no reaģējošo vielu uzbūves un to daudzumu attiecības šo metodi var izmantot tikai otrējo un trešējo amīnu sintēzei. Pirmējo amīnu iegūšanai izmanto speciālas metodes.

### Anilīna bromēšana

Anilīnam ir raksturīgas arī *elektrofilās aizvietošanas reakcijas benzola gredzenā*. Aminogrupai piemīt pozitīvs mezomērijas (+M) efekts, un tā ir pirmā veida aizvietotājs, tāpēc šīs reakcijas noris viegli un aizvietošanās notiek *orto*- stāvokļos un *para*- stāvoklī. Līdzīgi fenolam anilīns viegli reaģē ar bromūdeni (benzols ar bromūdeni nereaģē). Reakcijā veidojas 2,4,6-tribromanilīns:



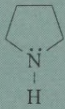
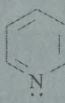
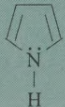

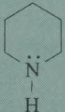
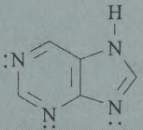
Reakcijā izdalās bromūdeņradis. Taču šajā reakcijā abi reakcijas produkti 2,4,6-tribromanilīns un bromūdeņradis savstarpēji nereaģē un sāli neveido. Sāls veidošanos traucē tas, ka hidroksoniya jonu koncentrācija šķīdumā ir par mazu.

## 5.1.3. HETEROCIKLISKIE AMĪNI

Amīniem iespējama arī cikliska uzbūve. Ja slāpekļa atoms ietilpst ciklā, tad šādus savienojumus sauc par *heterocikliskajiem\* amīniem*. Izplatīti ir pieclocekļu un sešlocekļu heterocikliskie amīni (5.3. tab.). Vienkāršāko heterociklisko amīnu nosaukšanai izmanto triviālos nosaukumus.

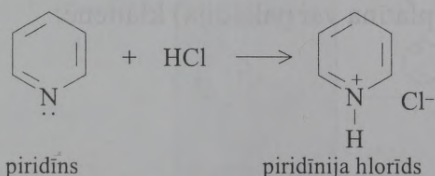
## Daži heterocikliskie amīni un to nosaukumi

5.3. tabula

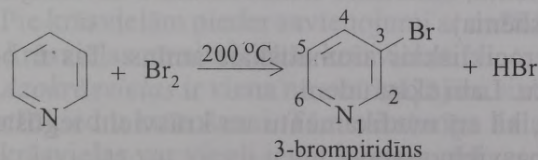
Struktūrformula	Nosaukums	Struktūrformula	Nosaukums
	pirolidīns		piridīns
	pirols		pirimidīns
	piperidīns		purīns

Heterocikliskajiem amīniem piemīt amīnu vispārīgās īpašības. Pirolam, piridīnam, pirimidīnam un purīnam ir arī aromātisks raksturs, jo šiem cikliem ir delokalizēta  $\pi$  elektronu sistēma. Pirola molekulā slāpekļa atoma nedalītais elektronu pāris piedalās delokalizētās  $6\pi$  elektronu sistēmas veidošanā. Līdz ar to pirols ir vāja bāze.

*Piridīns* ir stipra organiskā bāze, kas ar skābēm veido sāļus:



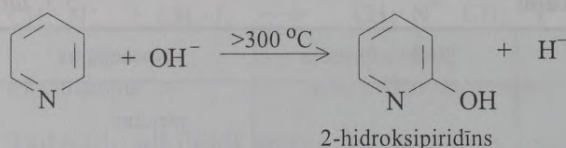
Piridīnam bez amīniem raksturīgajām bāzu īpašībām piemīt arī aromātisks raksturs. Ar elektrofilajiem reaģentiem piridīns reaģē grūtāk nekā benzols, aizvietošanās notiek 3. stāvoklī (cikla atomus sāk numurēt no slāpekļa atoma):



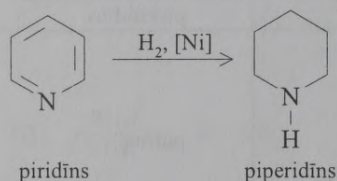
\* No grieķu valodas vārda *heteros* – cits.

Atšķirībā no benzola piridīna delokalizētā  $\pi$  elektronu sistēma nav simetriska. Tās elektronu blīvums ir pārvirzīts uz cikla elektronegatīvākā atoma – slāpekļa pusi. Šī iemesla dēļ elektrofilās aizvietošanas reakcijas piridīnam notiek grūtāk nekā benzolam. Aizvietošanās tiek orientēta uz 3. stāvokli.

Piridīnam raksturīgas arī nukleofilās aizvietošanas reakcijas, kuras savukārt notiek 2. un 4. stāvoklī:



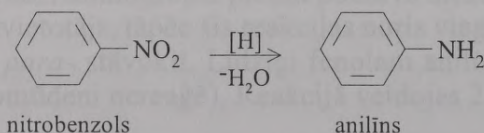
Piridīnu hidrogenējot katalizatora Ni klātienē, iegūst piperidīnu:



### 5.1.4. AMĪNU SVARĪGĀKIE PĀRSTĀVJI UN TO IZMANTOŠANA

**Metilamīns**  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . Tā ir bezkrāsas gāze ar asu smaku, kas atgādina amonjaku. Metilamīns labi šķīst ūdenī. Metilamīnu izmanto ārstniecības vielu un krāsvielu ieguvei.

**Anilīns**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . Anilīns ir vienkāršākais aromātiskais amīns, ko parasti iegūst, reducējot nitrobenzolu. Par reducētājiem var izmantot metālus (dzelzi, alvu, cinku) skābā vidē vai ūdeņradi katalizatora (niķeļa, platīna vai pallādija) klātienē:



Anilīns ir viegli iezalģans šķidrums ar viršanas temperatūru  $184^\circ\text{C}$ . Stāvot tas viegli oksidējas un kļūst brūns, tāpēc jāuzglabā tumšā traukā. *Anilīns ir indīgs*. Anilīnu izmanto krāsvielu, medikamentu, sintētisko lielmolekulāro savienojumu un citu savienojumu ražošanai (5.1. shēma).

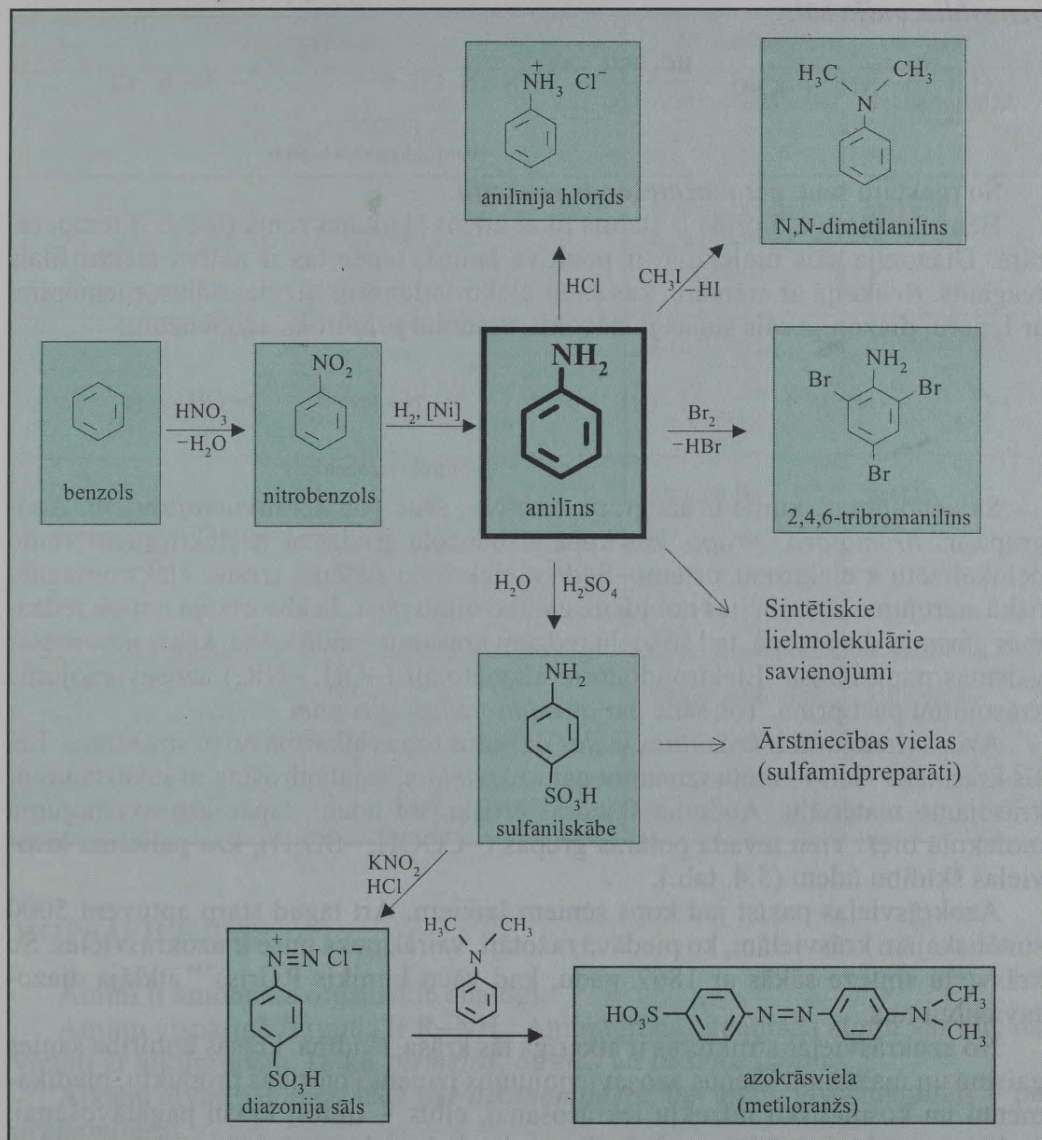
**Piridīns**  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Piridīns ir heterocikliskais aromātiskais amīns. Tas ir bezkrāsas šķidrums ar nepatīkamu smaku. Labi šķīst ūdenī.

Piridīnu izmanto par šķīdinātāju, kā arī medikamentu un krāsvielu iegūšanā. Piridīna gredzens ietilpst vairāku dabasvielu sastāvā.

**Pirimidīna** un **purīna** atvasinājumi ir organiskās bāzes, kas ietilpst nukleīnskābju sastāvā.

## Anilīna iegūšana, ķīmiskās īpašības un izmantošana

5.1.shēma



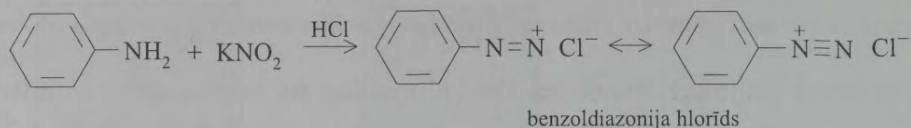
## 5.2. AZOKRĀSVIELAS

Pie krāsvielām pieder savienojumi ar dažādu uzbūvi. Krāsošanai izmanto dabiskās krāsvielas un sintētiskās krāsvielas.

Azokrāsvielas ir viena no svarīgākajām sintētisko krāsvielu grupām, ko izmanto tekstilšķiedru krāsošanai. Tām raksturīga liela krāsu toņu dažādība. Vienkāršākās azokrāsvielas var viegli iegūt laboratorijā.

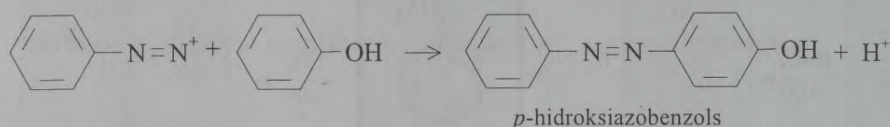
Azokrāsvielu uzbūves pamatā ir *azogrupa*  $-\text{N}=\text{N}-$ , kas no abām pusēm saistīta ar benzola gredzeniem.

Anilīnam reaģējot ar nātrija nitrītu skābā vidē 0–5 °C temperatūrā, veidojas **benzoldiazonija sāls**:



Šo reakciju sauc par **diazotēšanas reakciju**.

Benzoldiazonija hlorīds ir stabils tikai ūdens šķīdumā zemā (0–5 °C) temperatūrā. Diazonija sāls molekulai ir pozitīvs lādiņš, tāpēc tas ir aktīvs elektrofilais reaģents. Reakcijā ar arēniem, kas satur elektrondonorus aizvietotājus, piemēram, ar fenolu, diazonija sāls stājas *p*-stāvoklī, veidojot *p*-hidroksiazobenzolu:

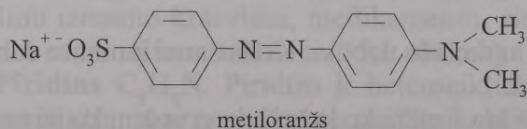


Savienojumus, kuros ir azogrupa –N=N–, sauc par **azosavienojumiem**. Azo-grupa ir **hromoforā\* grupa**, kas kopā ar benzola gredzena π elektroniem veido delokalizētu π elektronu sistēmu. Šāda π elektronu sistēma izraisa elektromagnētiskā starojuma absorbcijas nobīdi uz garāko viļņu pusi. Ja absorbcija notiek redzamās gaismas diapazonā, tad šo vielu redzam krāsainu – tādā krāsā, kas ir absorbētās gaismas papildkrāsa. Elektrondonorie aizvietotāji (–OH, –NR<sub>2</sub>) azosavienojuma krāsojumu pastiprina. Tos sauc par **auksohromām\*\* grupām**.

Azosavienojumi ir **krāsainas vielas** dažādos toņos atkarībā no to struktūras. Lai šīs krāsainās vielas varētu izmantot par **krāsvielām**, ir jānodrošina to saistīšanās ar krāsojamo materiālu. Auduma šķiedras ērti krāsot ūdenī, tāpēc azosavienojumu molekulā bieži vien ievada polāras grupas (–COOH, –SO<sub>3</sub>H), kas palielina krāsvielas šķīdību ūdenī (5.4. tab.).

Azokrāsvielas pazīst jau kopš seniem laikiem. Arī tagad starp aptuveni 5000 sintētiskajām krāsvielām, ko piedāvā ražotāji, vairāk nekā puse ir azokrāsvielas. Šo krāsvielu sintēze sākās ar 1862. gadu, kad vācu ķīmiķis P.Grīss\*\*\* atklāja diazosavienojumus.

No azokrāsvielas struktūras ir atkarīga tās krāsa, šķīdība, krāsas noturība saules gaismā un mazgājot. Vienus azosavienojumus izmanto pārtikas produktu, medikamentu un kosmētisko līdzekļu iekrāsošanai, citus – tintes, krāsu pagatavošanai, audumu un ādas izstrādājumu krāsošanai. Azokrāsvielā ir arī skābju – bāzu indikators metiloranžs:



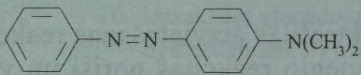
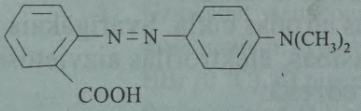
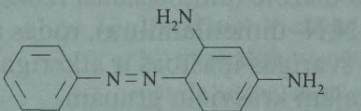
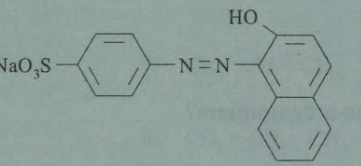
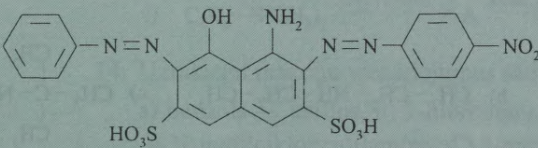
\* No grieķu valodas vārda *chromo* – krāsa + *phoros* – nesējs.

\*\* No latīņu valodas vārds *auxilium* – palīdzība.

\*\*\* **Pēters Grīss** (1829–1888), atklājis diazotēšanas reakciju, ieguvis un pētījis azokrāsvielas.

## Daži azokrāsvielu pārstāvji

5.4. tabula

Struktūrformula	Nosaukums	Krāsa
	Anilīna dzeltenā	dzeltenoranža
	Metilsarkanais (skābju-bāzu indikators)	sarkana
	Krizoidīns	dzeltenbrūna
	Oranža II	oranža
	Skābā zilimelnā	zilimelna

## KOPSAVILKUMS

Amīni ir amonjaka organiskie analogi.

Amīnu vispārīgā formula ir  $R-NH_2$ . Aminogrupas udeņraža atomi var būt aizvietoti ar alkilgrupām. Izšķir *pirmējos*, *otrējos* un *trešējos amīnus*.

Alkānu atvasinājumus sauc par *alkānamīniem*, bet arēnu atvasinājumus – par *arēnamīniem*.

Amīna molekulai ir trijstūra piramīdas forma. Slāpekļa atoma nedalītā elektronu pāra orbitāle ir vērsta piramīdas pamatnei pretējā virzienā. Slāpekļa atoma nedalītais elektronu pāris nosaka amīnu bāzisko raksturu. Amīni ir *organiskās bāzes*.

Amīnu molekulas veido udeņraža saites savā starpā un arī ar ūdens molekulām. Vienkāršākie amīni labi šķīst ūdenī. Anilīns ūdenī šķīst ļoti maz. Amīni pēc smaržas atgādina amonjaku vai zivis. Amīniem ar sarežģītāku uzbūvi ir visai nepatīkama smaka.

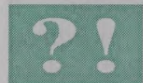
Svarīgākā amīnu īpašība ir *bazicitāte* – spēja veidot sāļus reakcijās ar skābēm. Bāzes stiprums ir atkarīgs no amīna struktūras: elektrondonori aizvietotāji to palielina, bet elektronaakceptori aizvietotāji – samazina.

Amīnu *alkilēšanas reakcijā* (ar alkilhalogenīdiem) rodas alkilētā amīna sāls. Amīnu brīvā veidā iegūst, iedarbojoties uz tā sāli ar bāzi. No amonjaka alkilējot var iegūt pirmējo, otrējo un trešējo amīnu un ceturtējo amonija sāli. Parasti rodas produktu maisījums.

Arēnamīniem (anilīnam) ir raksturīgas arī elektrofilās aizvietošanas reakcijas benzola gredzenā. Aminogrupa ar  $+M$  efektu atvieglo reakcijas norisi un virza aizvietošanos *orto*-stāvokļos un *para*-stāvoklī. Anilīns ir *indīgs*.

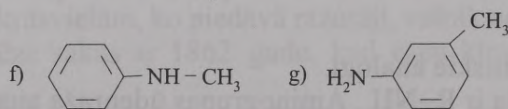
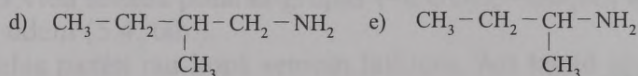
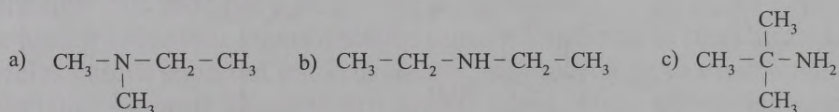
*Heterociklisko amīnu* molekulās slāpekļa atoms atrodas ciklā. Svarīgākais pārstāvis ir *piridīns*. Piridīnam ir raksturīgas bāzu īpašības, elektrofilās aizvietošanas reakcijas un nukleofilās aizvietošanas reakcijas gredzenā.

*Azokrāsvielas* iegūst no anilīna. Vispirms anilīnu diazotē (*diazotēšanas reakcija*). Diazonija sāļiem reaģējot ar aktīvu arēnu (fenolu, N,N- dimetilamīnu), rodas azokrāsviela. Azokrāsvielas krāsa un citas krāsošanai svarīgas īpašības ir atkarīgas no tās struktūras. Azokrāsvielas ir viena no izplatītākajām krāsvielu grupām.



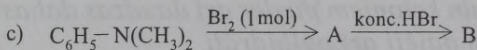
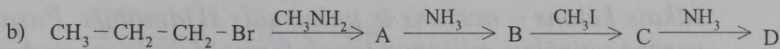
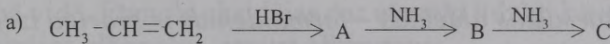
## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

1. Kas ir amīni? Ar ko atšķiras alkānamīni no arēnamīniem?
2. Kas kopīgs amīniem un amonjakam?
3. Kas ir pirmējie, otrējie un trešējie amīni?
4. Nosauciet šādus amīnus:

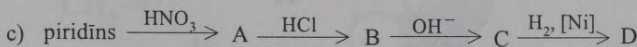
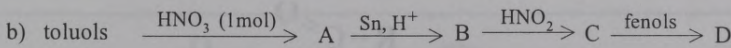
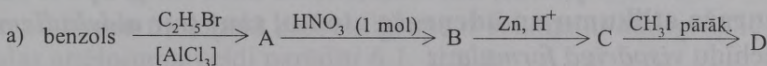


5. Uzrakstiet struktūrformulas šādiem savienojumiem: a) izopropilamīns, b) *sec*-butilamīns, c) dimetilizobutilamīns, d) tetraetilamonija hlorīds, e\*) 2,2-dimetilpropilamīns, f) etilpropilamīns, g\*) ciklopentilamīns, h) pentānamīns, i) o-hloranilīnija bromīds!
6. Uzrakstiet amīnu  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$  un  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$  visas iespējamās struktūrformulas un nosauciet tos! Norādiet pirmējos, otrējos un trešējos amīnus!
7. Kāpēc alkānamīniem viršanas temperatūras ir zemākas nekā alkanoliem ar atbilstošu molekulmasu?
8. Uzrakstiet reakciju vienādojumus: a) n-propilamīns + hlorūdeņradis, b) dimetilamīns + sālsskābe, c) cikloheksilamīns + jodūdeņražskābe, d) 1 mols etilamīna + 1 mols sērskābes, e) p-hloranilīns + bromūdeņražskābe, f) piridīns + sālsskābe, g) anilīnija hlorīds + kālija hidroksīds, h) etilamonija bromīds + nātrija hidroksīds!

9. Sakārtojiet bazicitātes pieaugšanas secībā šādus savienojumus: a) metilamīns, trimetilamīns, tetrametilamonija bromīds, b) *p*-nitroanilīns, anilīns, *N*-metil-anilīns!
10. Uzrakstiet vienādojumus reakcijām, kurās no etilhlorida var iegūt a) etilamīnu, b) dietilamīnu, c) trietilamīnu, d) tetraetilamonija hlorīdu! Kā šos savienojumus var iegūt no etilēna?
11. Uzrakstiet vienādojumus reakcijām, kas norisinās, savstarpēji reaģējot šādiem maisījumiem: a) nitrobenzols,  $H_2$ , Pt, b) *o*-nitrotoluols, Zn, HCl, c) anilīns,  $HNO_2$ , HBr (0 °C), d) piperidīns, jodētāns,  $NaHCO_3$ , e) trimetilamīns, 1-brompentāns, f) pirolidīns,  $CH_3I$ , g) benzoldiazonija sulfāts, fenols!
12. Uzrakstiet vienādojumus reakcijām, kurās anilīns reaģē a) ar bromūdeni, b\*) ar sērskābi (istabas temperatūrā un sildot), c) ar koncentrētu sālsskābi, d) ar nātrija nitrītu un sālsskābi!
13. Uzrakstiet reakciju vienādojumus atbilstoši šādām shēmām:



14. Uzrakstiet reakciju vienādojumus šādām vairākstadiju pārvērtībām:  
a) benzols  $\rightarrow$  anilīns, b) 1-hlorbutāns  $\rightarrow$  metilbutilamīns, c\*) ciklopentanols  $\rightarrow$   $\rightarrow$  *N*-metilciklopentilamīns, d\*) 3-metilbutēns-1  $\rightarrow$  2-amino-3-metilbutāns!
15. Uzrakstiet reakciju vienādojumus šādām pārvērtību virknēm:



16. Izmantojot par izejvielām benzolu, metiljodīdu un nepieciešamos neorganiskos reaģentus, sintezējiet azokrāsvielu metiloranžo, ko izmanto par indikatoru!
17. 0,3765 g tehniskā metilamonija hlorīda reakcijā ar sārmu, kas ņemts pārākumā, izdalījās gāze, ko ievadīja 20 mililitros sālsskābes šķīduma, kura koncentrācija ir 0,5 mol/l. Titrējot sālsskābes pārākumu, izlietoja 10,3 ml kālija hidroksīda šķīduma, kura koncentrācija ir 0,5 mol/l. Nosakiet tīrā metilamonija hlorīda masas daļu (%), ko satur tehniskais paraugs!
18. Sadedzinot 0,59 g organiska savienojuma, izdalījās 0,67 l  $CO_2$ , 0,01 l  $H_2O$  un 0,78 l  $N_2$ . Vielas blīvums pret ūdeņradi ir 29,5. Kādas ir organiskā savienojuma iespējamās struktūrformulas?

## 6. ALDEHĪDI UN KETONI

Aldehīdi un ketoni pieder pie skābekli saturošajiem organiskajiem savienojumiem. To molekulās starp oglekļa atomu un skābekļa atomu ir divkārsā saite  $C=O$ , tāpēc ar spirtiem tiem maz līdzības.

Aldehīdi un ketoni ir spirtu oksidēšanās produkti. Ķīmiskās aktivitātes dēļ šie savienojumi ir svarīgi starpprodukti dažādās organisko savienojumu sintēzēs.

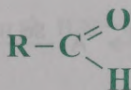
Vienkāršākais aldehīds – formaldehīds ir svarīga izejviela lielmolekulāro savienojumu un dažādu ķīmisko preparātu ražošanai, vienkāršākais ketons – acetons ir universāls šķīdinātājs. Pasaulē katru gadu saražo vairākus miljonus tonnu formaldehīda un acetona.

Pie aldehīdiem un ketoniem pieder arī daudzas dabasvielas – smaržvielas, hormoni un daļēji arī ogļhidrāti.

Aldehīdi un ketoni ir skābekli saturoši ogļūdeņražu atvasinājumi, kuru molekulās ir **karbonilgrupa**  $>C=O$ . Savienojumus, kuru molekulās ir karbonilgrupa, sauc par **karbonilsavienojumiem**.

**Karbonilsavienojumus, kuru molekulās karbonilgrupa ir saistīta ar vienu ogļūdeņraža atlikumu un ūdeņraža atomu, sauc par aldehīdiem.**

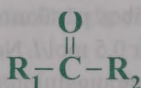
Aldehīdu vispārīgā formula ir



Aldehīdiem raksturīgā funkcionālā grupa ir **aldehīdgrupa**  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$

**Karbonilsavienojumus, kuru molekulās karbonilgrupa ir saistīta ar diviem ogļūdeņražu atlikumiem, sauc par ketoniem.**

Ketonu vispārīgā formula ir



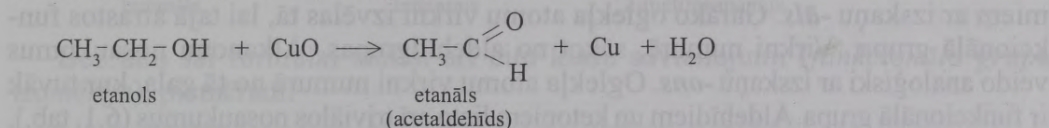
Aldehīdu un ketonu kopīgā funkcionālā grupa ir **karbonilgrupa**  $>C=O$

Atkarībā no ogļūdeņraža atlikuma uzbūves izšķir piesātinātos, nepiesātinātos un aromātiskos aldehīdus un ketonus.

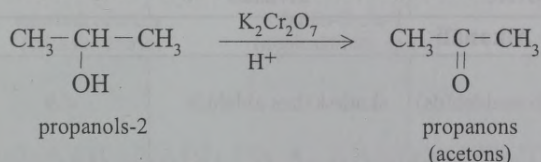
## 6.1. ALKANĀLI UN ALKANONI

No alkāniem atvasinātos aldehīdus sauc par *alkanāliem*, bet ketonus – par *alkanoniem*.

Oksidējot alkanolus, veidojas alkanāli un alkanoni. Etanāla rašanos, oksidējoties etanolam, var novērot vienkāršā eksperimentā. Ja izkarsētu vara plāksnīti, kas pārklājies ar melnu vara(II) oksīda kārtiņu, iemērc etanolā, plāksnīte kļūst spoža un tā ir metāliskajam varam raksturīgajā sarkanīgajā krāsā. Jūtama saldēna smarža, kas liecina par gaistoša produkta rašanos. Vara(II) oksīds ir reducējies par brīvu varu, bet spirts ir oksidējies:

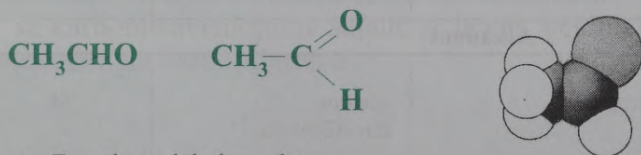


Aldehīdu iegūšanai laboratorijā izmanto pirmējo spirtu oksidēšanu ar kālija dihromātu skābā vidē. Etanols oksidējas par etanālu līdzīgi kā iepriekšējā piemērā. Oksidējot otrējos alkanolus, iegūst alkanonus:



### 6.1.1. ALKANĀLU UN ALKANONU UZBŪVE, NOMENKLATŪRA UN IZOMĒRIJA

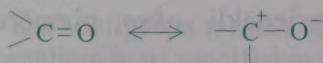
Alkanālu un alkanonu molekulā karbonilgrupa ir saistīta ar alkilgrupu. Dažādi etanāla molekulas attēlojuma veidi parādīti 6.1. attēlā.

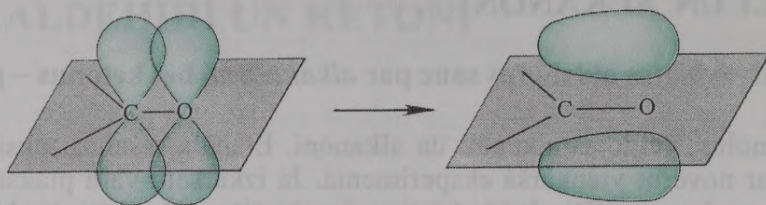


6.1. att. Etanāla molekulas uzbūve.

Karbonilgrupas saite C=O ir polāra atšķirībā no divkāršās saites C=C, kura ir starp vienādiem atomiem. Sevišķi viegli polarizējas  $\pi$  saite. C=O saites  $\pi$  elektronu blīvums ir nobīdīts elektronegatīvākā atoma – skābekļa atoma virzienā (6.2. att.).

Karbonilgrupas struktūru var attēlot ar divām mezomērajām robežstruktūrformulām:



6.2. att. Karbonilgrupas  $\pi$  saites veidošanās.

Pēc IUPAC nomenklatūras alkanālu nosaukumus atvasina no alkānu nosaukumiem ar izskaņu **-āls**. Garāko oglekļa atomu virkni izvēlas tā, lai tajā atrastos funkcionālā grupa. Virkni numurē, sākot no aldehīdgrupas. Alkanonu nosaukumus veido analogiski ar izskaņu **-ons**. Oglekļa atomu virkni numurē no tā gala, kur tuvāk ir funkcionālā grupa. Aldehīdiem un ketoniem lieto arī triviālos nosaukumus (6.1. tab.).

## Alkanālu un alkanonu raksturojums

6.1. tabula

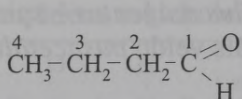
Struktūrformula	Nosaukums		Viršanas temperatūra, °C
	pēc IUPAC	triviālais	
<b>Alkanāli</b>			
$\text{H}-\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{H}}$	metanāls (formaldehīds)	skudrskābes aldehīds	-19
$\text{CH}_3-\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{H}}$	etanāls (acetaldehīds)	etiķskābes aldehīds	21
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{H}}$	propanāls	propionskābes aldehīds	49
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{H}}$	butanāls	sviestskābes aldehīds	76
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{H}}$	pentanāls	baldriānskābes aldehīds	102
<b>Alkanoni</b>			
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	propanons	acetons, dimetilketons	56
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	butanons	metiletilketons	80
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	pentanons-2	metilpropilketons	102
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	pentanons-3	dietilketons	102

Karbonilgrupu savienojumā var norādīt arī ar piedēkli **-okso**, piemēram, 3-oksobutānskābe  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ .

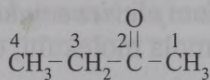
Alkanāliem un alkanoniem raksturīga oglekļa atomu *virknes izomērija* un karbonilgrupas *vietas izomērija*.

*Piemērs.*

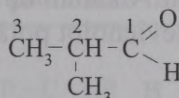
Molekulformulai  $C_4H_8O$  atbilst trīs izomēri karbonilsavienojumi:



butanāls

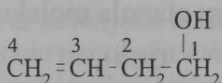


butanons



2-metilpropanāls

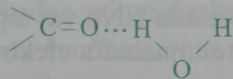
Bez tam šai formulai atbilst arī citu klašu savienojumi (*funkcionālo grupu izomērija*), piemēram:

tetrahidrofurāns  
(cikliskis ēteris)butēn-3-ols-1  
(nepiesātināts spirts)

### 6.1.2. ALKANĀLU UN ALKANONU FIZIKĀLĀS ĪPAŠĪBAS

Palielinoties savienojumu molekulmasai, likumsakarīgi paaugstinās to viršanas temperatūras (6.1. tab.). Karbonilsavienojumu viršanas temperatūras atrodas starp alkānu un alkanolu viršanas temperatūrām. Polāro karbonilgrupu savstarpējās pievilksnās dēļ aldehīdi un ketoni vārās augstākās temperatūrās nekā alkāni ar līdzīgu molekulmasu. Taču karbonilsavienojumu molekulu mijiedarbības spēki ir vājāki par ūdeņraža saitēm starp spirta molekulām. Līdz ar to alkanāliem un alkanoniem ir zemākas viršanas temperatūras nekā alkanoliem.

Ja karbonilsavienojumu sajauc ar ūdeni, veidojas ūdeņraža saites starp ūdens molekulām un karbonilgrupu:



Tāpēc aldehīdu un ketonu šķīdība ūdenī līdzīga spirtu šķīdībai. Pentanāls un pentanons-2 ūdenī šķīst maz, bet etanāls un propanons sajaucas ar ūdeni jebkurā attiecībā.

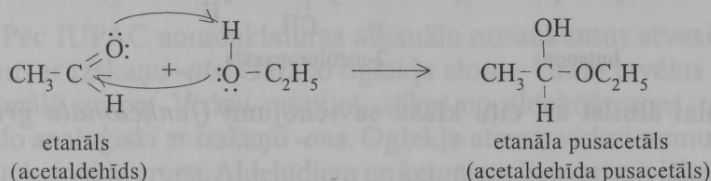
### 6.1.3. ALKANĀLU UN ALKANONU ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

Karbonilgrupa nosaka alkanālu un alkanonu kopīgās ķīmiskās īpašības. Taču alkanāliem ir arī specifiskas reakcijas, kas raksturīgas tikai aldehīdgrupai. Alkanālu

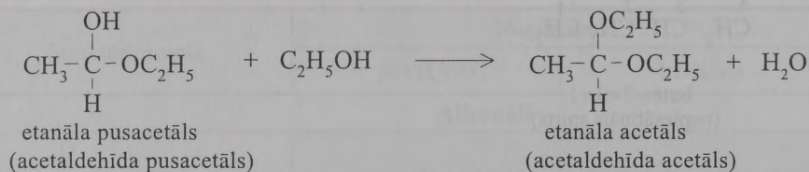
un alkanonu ķīmiskās reakcijas var iedalīt divās grupās: karbonilgrupas reakcijas un aldehīdgrupas reakcijas. Pirmās ir raksturīgas gan aldehīdiem, gan ketoniem, bet otrās – tikai aldehīdiem.

### Pievienošanas reakcijas (karbonilgrupas reakcijas)

Polārajai karbonilgrupai ir raksturīgas pievienošanas reakcijas ar polāriem vai jonu tipa reaģentiem. Alkanāli un alkanoni *pievieno nukleofilus reaģentus* – spirtus un ciānūdeņradi. Pievienojot polāro etanola molekulu, etanāls veido *pusacetātu*:

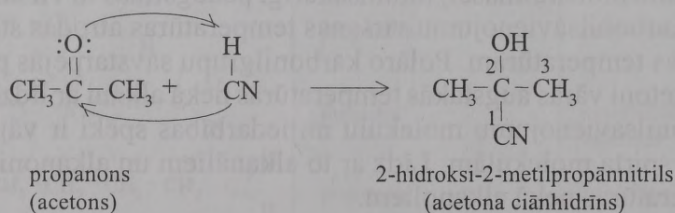


Iegūtais etanāla pusacetāts, reaģējot ar otru etanolā molekulu, veido *acetātu*:



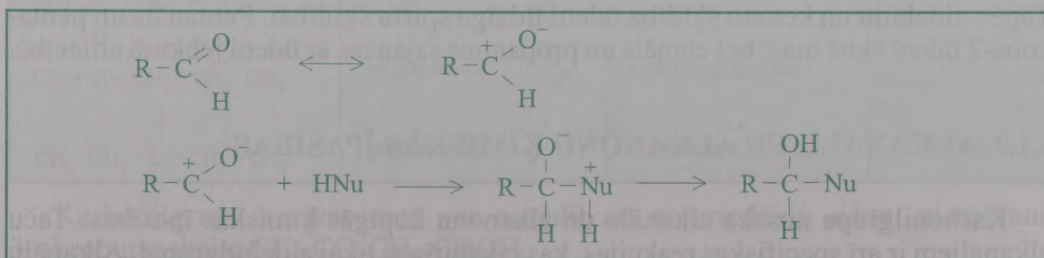
Pēc uzbūves acetāli ir ēteri. Tie ir stabili savienojumi.

Propanons viegli reaģē ar ciānūdeņradi, veidojot pievienošanās produktu – *hidroksinitrilu*:



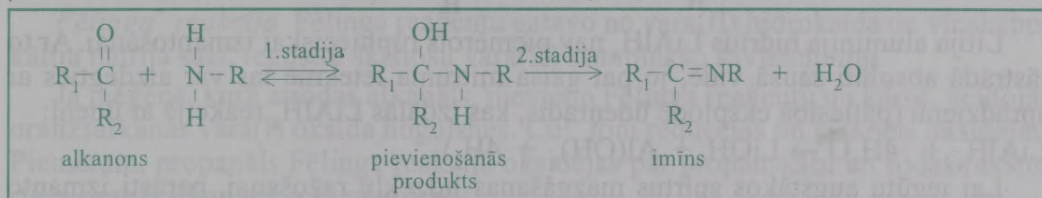
Šis ir *nukleofilās pievienošanas reakcijas*. Tajās bieži izmanto katalizatoru – skābi.

**Reakcijas mehānisms.** Nukleofilais reaģents (neitrāla molekula HNu vai anjons Nu<sup>-</sup>) pievienojas karbonilgrupas oglekļa atomam, kuram ir samazināts elektronu blīvums:

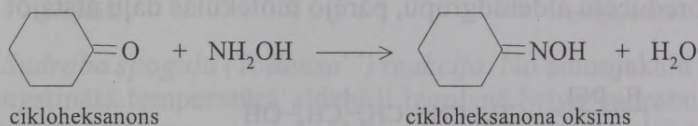


### Pievienošanas-atšķelšanas reakcijas (karbonilgrupas reakcijas)

Karbonilsavienojumu pievienošanas-atšķelšanas reakcijas ir reakcijas ar nukleofiliem reaģentiem – amīniem un to atvasinājumiem. Karbonilsavienojumu reakcijas ar amīniem noris divās stadijās. Pirmā stadija – reaģenta nukleofila pievienošanās karbonilgrupai. Šī stadija noris pēc iepriekš dotā nukleofilās pievienošanas reakcijas mehānisma. Reakcijās ar amīniem pievienošanās produkti ir nestabili. Atšķēloties ūdens molekulai, veidojas stabils reakcijas produkts – imīns:



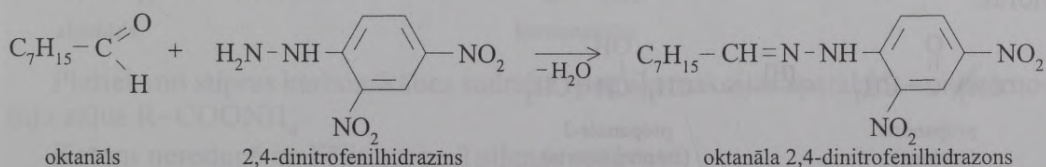
Alkanāliem un alkanoniem ir raksturīgas reakcijas ar dažādiem amīnu atvasinājumiem. Reakcijā ar amonjaka atvasinājumu hidroksilamīnu veidojas imīna tipa savienojumi, kurus sauc par *oksīmiem*. Praktiska nozīme ir cikliskā alkanona cikloheksanona reakcijai ar hidroksilamīnu:



Iegūtais oksīms ir starpprodukts kaprona ražošanā.

### Karbonilgrupas pierādīšana

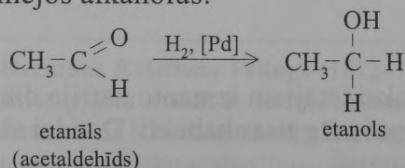
Aldehīdiem un ketoniem ir raksturīga reakcija ar 2,4-dinitrofenilhidrazīnu (DNFH), kurš arī pieder pie amīnu tipa savienojumiem. Šajā reakcijā veidojas attiecīgie 2,4-dinitrofenilhidrazoni:



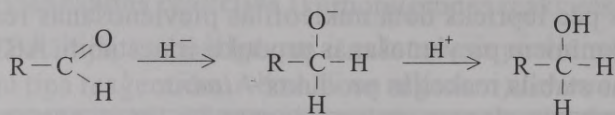
Rodas spilgti dzeltenas kristāliskas nogulsnes. Šo reakciju izmanto aldehīdu un ketonu *kvalitatīvai noteikšanai*.

### Reducēšana (karbonilgrupas reakcija)

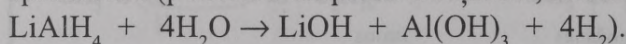
Alkanālus hidrogenējot katalizatora niķeļa, pallādijs vai platīna klātienē, iegūst pirmējos alkanolus:



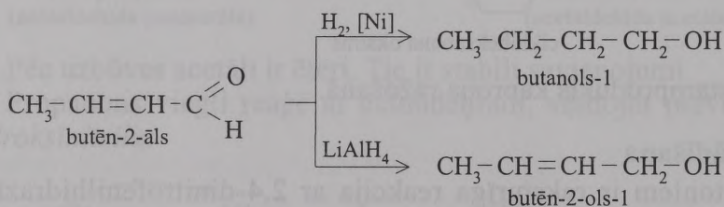
Laboratorijās pēdējos gados aizvien biežāk par reducētājiem izmanto kompleksos metālu hidrīdus: litija alumīnija hidrīdu  $\text{LiAlH}_4$  un nātrija borhidrīdu  $\text{NaBH}_4$ , kas dod augstu produkta iznākumu (90–95%). Reducētājs ir hidrīdjons. Tas pievienojas karbonilgrupas oglekļa atomam:



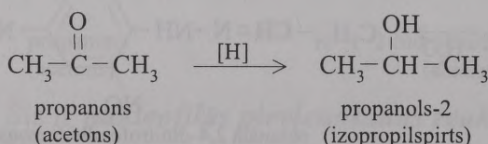
Litija alumīnija hidrīds  $\text{LiAlH}_4$  nav piemērots rūpnieciskai izmantošanai. Ar to jāstrādā absolūti sausā vidē, jo pat gaisa mitruma ietekmē tas var aizdegties ar sprādzienu (patiesībā eksplodē ūdeņradis, kas izdalās  $\text{LiAlH}_4$  reakcijā ar ūdeni:



Lai iegūtu augstākos spirtus mazgāšanas līdzekļu ražošanai, parasti izmanto aldehīdu katalītisko hidrogenēšanu. Taču šai metodei ir viens trūkums. Ja molekulā ir arī divkārsā saite  $\text{C}=\text{C}$ , tad arī tā hidrogenējas. Par reducētāju izmantojot  $\text{LiAlH}_4$ , divkārsā saite netiek skarta, jo kompleksie metālu hidrīdi ir *selektīvi reducētāji*. Reaģentu selektivitāte ir svarīga modernajā organiskajā sintēzē, lai savienojumam ar sarežģītu struktūru noreducētu aldehīdgrupu, pārējo molekulas daļu atstājot bez izmaiņām:

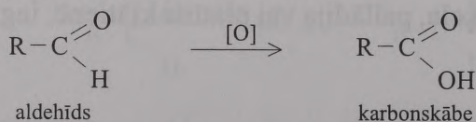


Alkanonu reducēšanās notiek līdzīgi. Reducējot alkanonus, iegūst otrējos alkanolus:



## Oksidēšanās

Pret oksidētājiem alkanāli un alkanoni izturas dažādi. Alkanāli oksidējas ļoti viegli, veidojot karbonskābes:



Karbonskābju iegūšanai no aldehīdiem par oksidētājiem izmanto nātrija dihromātu vai kālija permanganātu. Rūpniecībā izmanto arī gaisa skābekli. Daudzi aldehīdi lēnām oksidējas, tos uzglabājot.

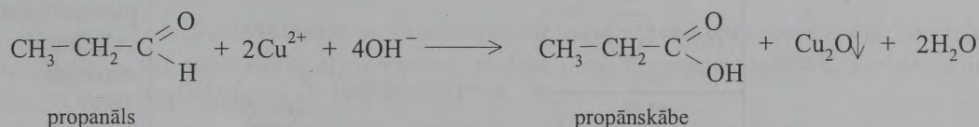
Ketoni oksidējas ļoti grūti. To molekulās karbonilgrupa nav saistīta ar ūdeņraža atomu, tāpēc, tos oksidējot, jāpatērē daudz enerģijas, jo jāpārrauj C–C saite. Ketonus oksidējot, rodas karbonskābju maisījums.

### Aldehīdgrupas pierādīšana

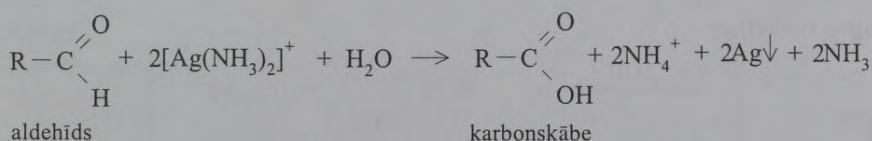
Aldehīdu oksidēšanās spēju izmanto to pierādīšanā. Šajās reakcijās lieto vājus oksidētājus, kas spēj nooksidēt tikai aldehīdgrupu.

*Fēlinga\* reakcija.* Fēlinga reaģentu gatavo no vara(II) hidroksīda un vīnskābes kālija nātrija sāls, iegūstot šķīstošu vara(II) komplekso savienojumu.

Ja mēģenē, kurā atrodas alkanāls, pievieno Fēlinga reaģentu un karsē, veidojas oranžsarkanas vara(I) oksīda nogulsnes.  $\text{Cu}^{2+}$  joni reducējas un alkanāls oksidējas. Piemēram, propanāls Fēlinga reakcijā oksidējas par propānskābi un rodas raksturīgās oranžsarkanās  $\text{Cu}_2\text{O}$  nogulsnes:



*Sudraba spoguļa (Tollensa\*\*) reakcija.* No amonjakāla sudraba nitrāta šķīduma paaugstinātā temperatūrā aldehīdi izgulsnē brīvu sudrabu, kas nogulsnējas plānā kārtiņā uz mēģenes sienām kā spožs spogulis. Amonjaka klātienē sudraba joni veido kompleksu jonu  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , kas kavē nešķīstoša sudraba hidroksīda rašanos. Aldehīds oksidējas par skābi, reducējot  $\text{Ag}^+$  jonus līdz brīvam sudrabam:



Pietiekami stipras karbonskābes sudraba spoguļa reakcijas apstākļos veido amonija sāļus  $\text{R-COONH}_4$ .

Ketoni nereducē ne Fēlinga, ne Tollensa reaģentu.

Apskatītās alkanālu un alkanonu ķīmiskās īpašības ir raksturīgas arī nepiesātinātajiem un aromātiskajiem aldehīdiem un ketoniem. Izņēmums ir Fēlinga reakcija, kas nav raksturīga aromātiskajiem aldehīdiem.

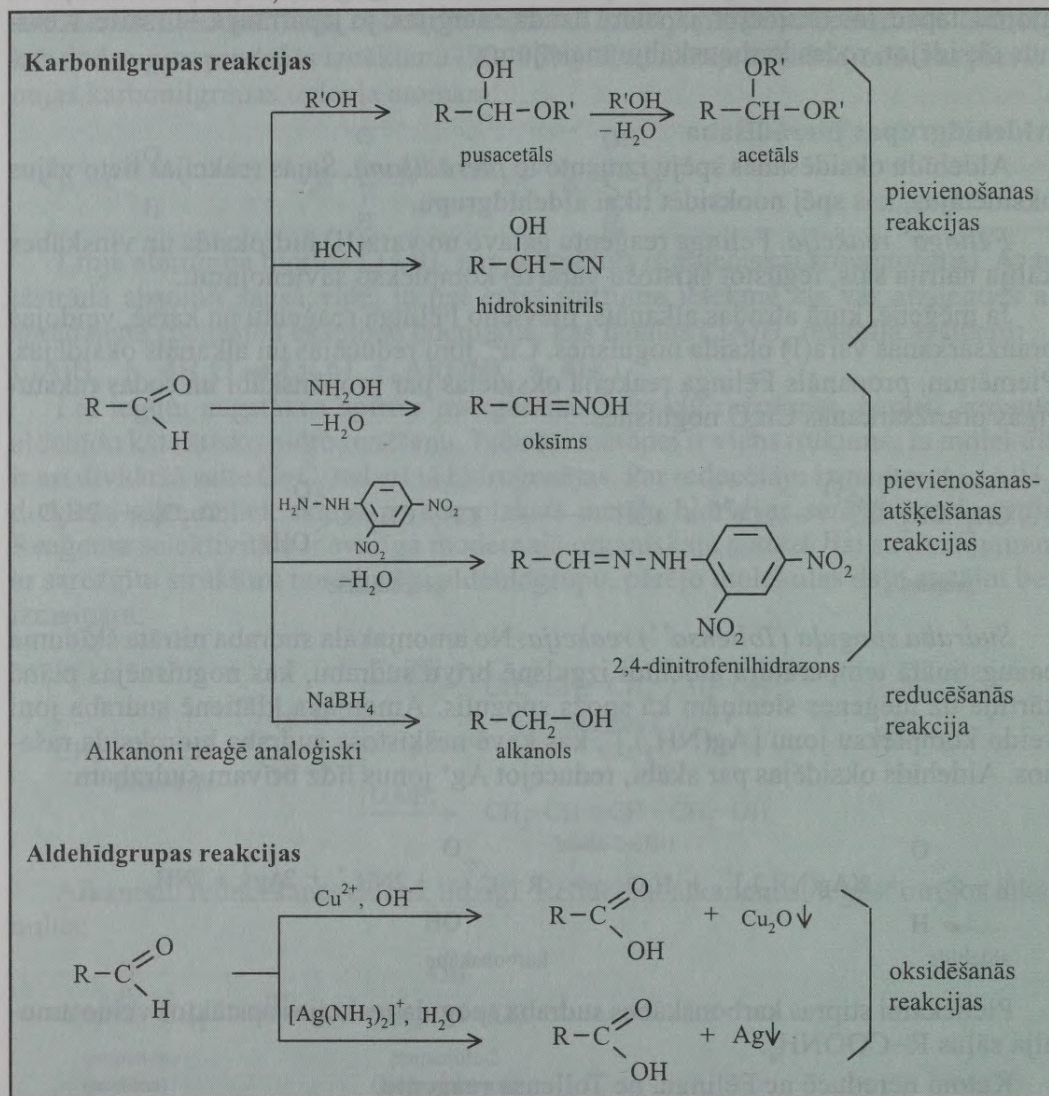
Alkanālu un alkanolu ķīmiskās īpašības apkopotas 6.1. shēmā.

\* **Hermans Kristians Fēlings** (1812–1885), vācu ķīmiķis organīķis, nodarbojies ar organisko savienojumu analīzi un identificēšanu.

\*\* **Bernhards Kristians Gotfrīds Tollenss** (1841–1918), vācu ķīmiķis, pētījis ogļhidrātu apriti augos, organisko savienojumu sintēzes metodes.

## Alkanālu un alkanonu ķīmiskās īpašības

6.1. shēma



Vispārīgs aldehīdu un ketonu ķīmisko īpašību salīdzinājums dots 6.2. tabulā.

## Aldehīdu un ketonu īpašību salīdzinājums

6.2. tabula

Ķīmiskā īpašība	Aldehīdi	Ketoni
Reakcijas ar nukleofiliem reaģentiem (spirtiem, ciānūdeņradi, amīniem)	reaģē viegli	reaģē viegli
Reducēšanās	rodas pirmējie spirti	rodas otrējie spirti
Oksidēšanās	viegli oksidējas (šo īpašību izmanto aldehīdgrupas pierādīšanai)	ļoti grūti oksidējas

### 6.1.4. SVARĪGĀKIE PĀRSTĀVJI UN TO IZMANTOŠANA

**Metanāls (formaldehīds) CH<sub>2</sub>O.** Metanāls, ko parasti sauc par formaldehīdu\* jeb skudrskābes aldehīdu, ir bezkrāsas gāze ar asu smaku. Formaldehīds labi šķīst ūdenī, tam piemīt dezinficējošas īpašības. Formaldehīda 40% ūdens šķīdumu, ko sauc par *formalīnu*, izmanto bioloģisku preparātu konservēšanai. Formaldehīds izraisa olbaltumvielu sarecēšanu, tāpēc tas var nonāvēt baktērijas un citus slimību ierosinātājus.

Formaldehīds ir *indīgs*.

Pirms dažiem gadiem tika izteiktas bažas, ka formaldehīds ir kancerogēna viela. Ilgstoši bioloģiskie pētījumi ar žurkām rādīja, ka dzīvnieki ātri iet bojā, ja formaldehīda koncentrācija gaisā pārsniedz 25 mg/m<sup>3</sup>. Žurkām, kas ilgāku laiku bijušas saskarē ar formaldehīdu (gaisā 7 mg/m<sup>3</sup>), novēroja izaugumu veidošanos degunā. Formaldehīda koncentrāciju samazinot līdz 2,5 mg/m<sup>3</sup>, šādu iedarbību nekonstatēja. Pašreiz formaldehīda maksimālā pieļaujamā koncentrācija gaisā ir 0,5 mg/m<sup>3</sup> (6.3. tab.).

Uzskata, ka formaldehīda iedarbība uz organismu ir saistīta ar tā augsto reaģētspēju. Formaldehīda molekulas var saistīties ar olbaltumvielu molekulu aminogrupām, tādējādi neatgriezeniski kavējot to funkcijas organismā.

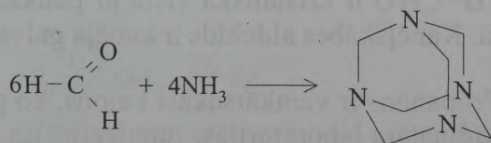
Ja formaldehīda koncentrācija gaisā ir maza, viss tā daudzums uzkrājas deguna dobūmā. Turpretī, ja tā koncentrācijas ir lielas, formaldehīda molekulas var iespiesties šūnās vai šūnu kodolos un tur reaģēt ar nukleīnskābju aminogrupām, izraisot šūnu deģenerāciju.

#### Dāžu organisko savienojumu maksimālās pieļaujamās koncentrācijas

6.3. tabula

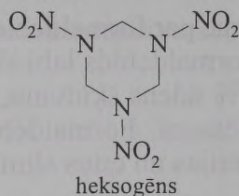
Savienojums	MPK gaisā, mg/m <sup>3</sup>
Etanols	1000
Acetons	200
Tetrahlormetāns	20
Benzols	15
Metanols	5
Acetaldehīds	5
Hlors	1
Broms	0,5
Formaldehīds	0,5
Anilīns	0,1

Formaldehīdam reaģējot ar amonjaku, veidojas īpatnējas struktūras policiklisks savienojums – heksametilēntetramīns jeb *urotropīns*:



\* No latīņu valodas vārda *formica* – skudra.

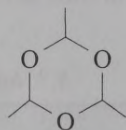
Nitrējot urotropīnu, iegūst sprāgstvielu heksogēnu:



Urotropīnu tā dezinficējošo īpašību dēļ izmanto medicīnā, kā arī to lieto par paātrinātāju kaučuka vulkanizācijā.

Daudzus lielmolekulāros savienojumus iegūst, kondensējot formaldehīdu ar dažādiem reaģentiem, piemēram, ar fenolu, urīnvielu (sk. nodaļu "Sintētiskie lielmolekulārie savienojumi").

**Etanāls (acetaldehīds)  $\text{CH}_3\text{CHO}$ .** Acetaldehīds ir viegli gaistošs, bezkrāsains šķidrums ar īpatnēju smaržu, kas lielākās koncentrācijās kļūst asa un nepatīkama. Acetaldehīdu izmanto etiķskābes, butadiēna-1,3, lielmolekulāro savienojumu, krāsvielu un ārstniecības vielu ražošanai. Acetaldehīda tetramēru – metaldehīdu ar nosaukumu "sausais spirts" izmantoja par cieto kurināmo, taču pēdējā laikā indīguma dēļ to aizstāj ar urotropīnu.

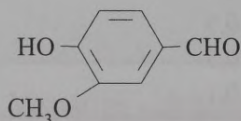


metaldehīds

*Augstākos alkanālus, piemēram, dekanālu un 7-hidroksi-3,7-dimetiloktanālu izmanto par smaržvielām kosmētisko līdzekļu ražošanā.*

**Benzaldehīds  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$**  ir viskozs šķidrums ar patīkamu rūgto mandeļu smaržu. Benzaldehīds gaisā strauji oksidējas. To izmanto smaržvielu, ārstniecības vielu un krāsvielu ieguvē.

#### 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehīds (vanilīns)

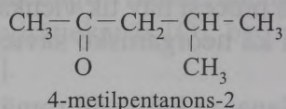


ir kristāliska viela ar patīkamu aromātu. Vanilīns sastopams dabā vaniļas koka pākstīs. To iegūst arī sintētiski. Izmanto kulinārijā un kosmētikā.

**Kanēļskābes aldehīds  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$**  ir kristāliska viela ar patīkamu aromātu. Dabā sastopams kanēļkoka mizā. Kanēļskābes aldehīds ir kanēļa galvenā sastāvdaļa. To izmanto kulinārijā.

**Propanons (acetons)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ .** Propanons ir vienkāršākais ketons, ko parasti sauc par acetonu. To izmanto par šķīdinātāju laboratorijās, rūpniecībā un arī sadzīvē. Acetons ir bezkrāsas šķidrums, kura viršanas temperatūra  $56^\circ\text{C}$ . Ar ūdeni tas sajaucas jebkurā attiecībā. No acetona iegūst 4-metilpentanonu-2, kas ir unikāls

šķīdinātājs celulozes nitrāta un citu celulozes esteru, kā arī metilmetakrilāta (organiskā stikla) šķīdināšanai.



Acetonu iegūst no kumola reizē ar fenolu (sk. 139. lpp.), kā arī pēc citām metodēm. Acetons viegli uzliesmo. Tā tvaiku un gaisa maisījums aizdedzinot var eksplodēt.

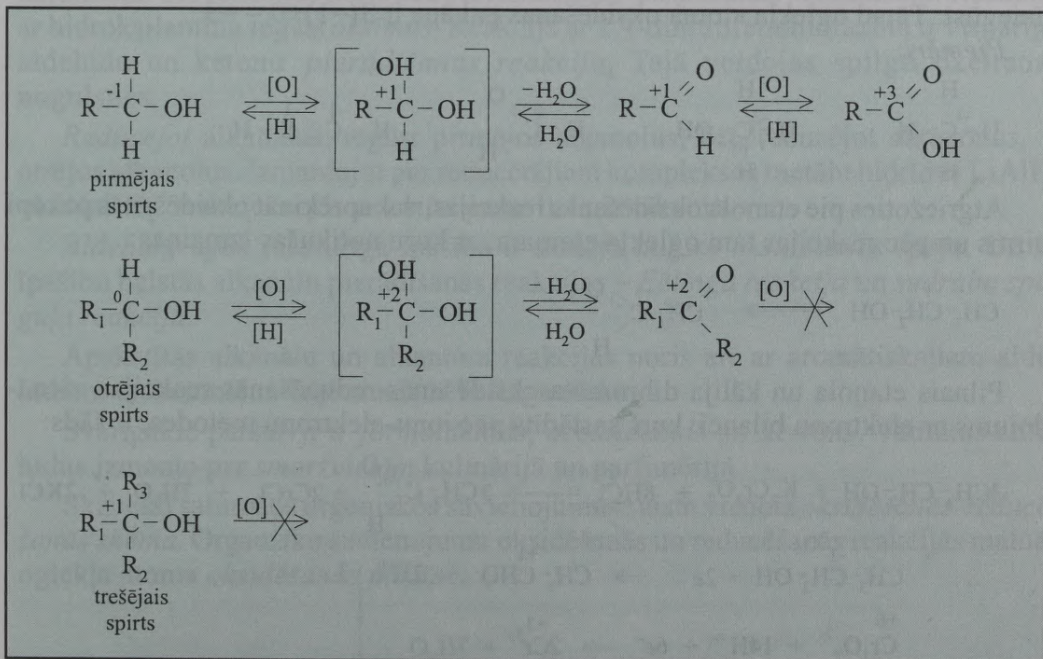
## 6.2. OKSIDĒŠANĀS-REDUCĒŠANĀS REAKCIJAS

Skābekli saturošos organiskos savienojumus – spirtus, aldehīdus, ketonus un karbonskābes saista savstarpējas pārvērtības oksidēšanās un reducēšanās reakcijās. Oksidējot pirmējos spirtus, var iegūt aldehīdus, bet parasti rodas tālākās oksidēšanās produkts – karbonskābe. Otrējie spirti oksidējas līdz ketoniem, bet trešējo spirtu oksidēšana nav iespējama bez molekulas destrukcijas, t.i., bez C–C saites pārtrūkšanas. Tāpēc uzskata, ka trešējie alkanoli praktiski neoksidējas (6.2. shēma).

Aplūkojot 6.2. shēmu pretējā virzienā, var secināt, ka karbonskābes un aldehīdi reducējas par pirmējiem spirtiem, bet ketoni reducējas par otrējiem spirtiem. Var tikai piebilst, ka brīvas karbonskābes nevar reducēt ar parastajiem reducētājiem. To ir izdevies veikt tikai ar kompleksajiem metālu hidrīdiem ( $\text{NaBH}_4$ ).

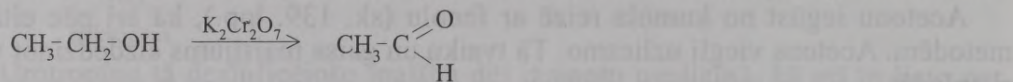
### Oksidēšanās-reducēšanās reakcijas

6.2. shēma



Kā redzams shēmā, organisko savienojumu oksidēšanās reakcijās notiek skābekļa atoma pievienošanās, bet reducēšanās reakcijās skābekļa atoms tiek zaudēts. Būtībā organisko savienojumu oksidēšanās un reducēšanās procesi nav tik vienkārši. Tajos notiek elektronu pievienošana un atdošana līdzīgi kā neorganisko savienojumu oksidēšanās-reducēšanās reakcijās.

Lai uzrakstītu reakcijas vienādojumu etanola oksidēšanai ar kālija dihromātu:



var rasties grūtības, sastādot elektronu bilanci.

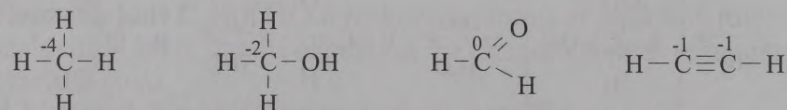
Tā kā etanola un etanāla molekulās ir tikai kovalentās saites, elektronu pāreju konstatēt ir grūti. Organiskā savienojuma oglekļa atoma vērtība oksidēšanās-reducēšanās reakcijās nemainās, lai gan elektronu pāreja notiek un to var skaitliski novērtēt.

**Oksidēšanas pakāpes noteikšana organiskajos savienojumos.** Oksidēšanās-reducēšanās reakcijās elementu oksidēšanas pakāpes maiņu nosaka pēc pievienoto un atdoto elektronu skaita.

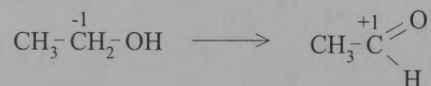
**Organiskajā savienojumā elementa oksidēšanas pakāpe ir lādiņš, kāds būtu elementa atomam, ja visu šī atoma saišu elektroni piederētu elektronegatīvākajam saites partnerim. Ja abiem partneriem ir vienāda elektronegativitāte, tad katram no tiem pieder puse no saites elektroniem.**

Piemēram, ir jānosaka oksidēšanas pakāpe oglekļa atomam, kurš saistīts ar trīs ūdeņraža atomiem un vienu oglekļa atomu. Ogleklim ir lielāka elektronegativitāte nekā ūdeņradim, tāpēc no katra ūdeņraža atoma oglekļa atomam pienākas pa vienam elektronam. Abiem oglekļa atomiem ir vienāda elektronegativitāte, tāpēc elektronu novirze pa C-C saiti nenotiek un oglekļa atoms no otra oglekļa atoma nekādu lādiņu neiegūst. Tātad oglekļa atoma oksidēšanas pakāpe ir  $3(-1)+0 = -3$ .

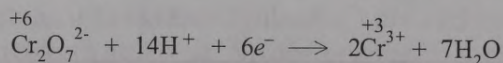
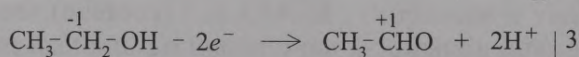
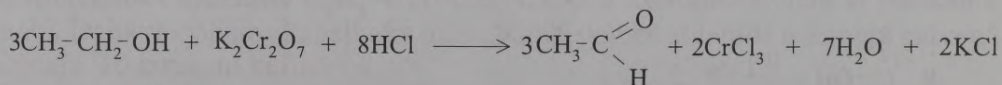
*Piemēri:*



Atgriežoties pie etanola oksidēšanas reakcijas, var aprēķināt oksidēšanas pakāpi pirms un pēc reakcijas tam oglekļa atomam, ar kuru notikušas izmaiņas:



Pilnais etanola un kālija dihromāta oksidēšanās-reducēšanās reakcijas vienādojums ar elektronu bilanci, kurš sastādīts pēc jonu-elektronu metodes, ir šāds:



Bieži vien, rakstot organisko savienojumu oksidēšanās-reducēšanās reakciju vienādojumus, izmanto vispārīgas shēmas, kurās nenorāda konkrētu oksidētāju vai reducētāju. Šādās shēmās oksidēšanas procesu apzīmē ar skābekļa simbolu kvadrātiekvās [O], bet reducēšanas procesu – ar ūdeņraža atomu kvadrātiekvās [H].

## KOPSAVILKUMS

Aldehīdi un ketoni ir ogļūdeņražu *karbonilatvasinājumi*. To funkcionālā grupa ir *karbonilgrupa*  $>C=O$ . Aldehīdiem raksturīgā funkcionālā grupa ir *aldehīdgrupa*  $-CHO$ .

Alkanāli un alkanoni ir alkānu karbonilatvasinājumi. Alkanālu nosaukumiem ir izskaņa *-āls*, alkanonu nosaukumiem – *-ons*. Šiem savienojumiem ir raksturīga oglekļa atomu *virknes izomērija* un karbonilgrupas *vietas izomērija*.

Alkanāliem un alkanoniem molekulu mijiedarbība ir vāji izteikta, tāpēc to viršanas temperatūras ir zemākas nekā alkanoliem. Polārā karbonilgrupa veido *ūdeņraža saites* ar ūdens molekulām, tāpēc homologu rindas pirmie locekļi ļoti labi šķīst ūdenī.

Alkanālu un alkanonu kopīgās ķīmiskās īpašības nosaka *polārā karbonilgrupa*. Reakcijā ar spirtiem veidojas *pusacetāli* un *acetāli*, bet reakcijā ar ciānūdeņradi iegūst *hidroksinitrilus*. Abas reakcijas ir *nukleofilās pievienošanas reakcijas*. Alkanāliem un alkanoniem raksturīgas arī reakcijas ar amīniem un to atvasinājumiem. Šīs reakcijas noris pēc *pievienošanās-atšķelšanās mehānisma*. Reakcijā ar hidroksilamīnu iegūst *oksīmus*. Reakcija ar 2,4-dinitrofenilhidrazīnu ir vispārīga aldehīdu un ketonu *pierādīšanas reakcija*. Tajā veidojas spilgti dzeltenas nogulsnes.

*Reducējot* alkanālus, iegūst pirmējos alkanolus, bet, *reducējot* alkanonus, – otrējos alkanolus. Izmantojot par reducētājiem kompleksos metālu hidrīdus  $LiAlH_4$  vai  $NaBH_4$ , reakcija noris *selektīvi* un ar lielu iznākumu.

*Aldehīdgrupas* raksturīga īpašība ir samērā *augsta oksidēšanās spēja*. Uz šo īpašību balstās alkanālu pierādīšanas reakcijas – *Fēlinga reakcija* un *sudraba spoģa reakcija*.

Apskatītās alkanālu un alkanonu reakcijas noris arī ar aromātiskajiem aldehīdiem un ketoniem. Izņēmums ir Fēlinga reakcija.

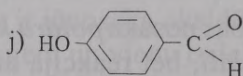
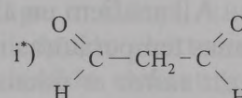
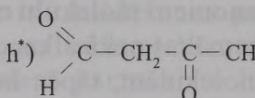
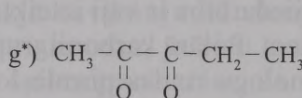
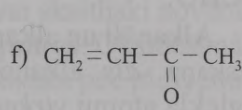
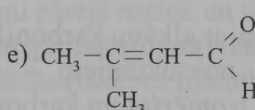
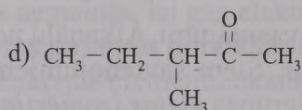
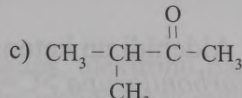
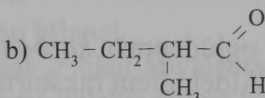
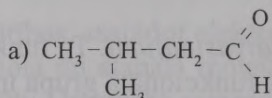
Svarīgākie pārstāvji ir *formaldehīds*, *acetaldehīds* un *acetons*. Vairākus aldehīdus izmanto par *smaržvielām* kulinārijā un parfimērijā.

Skābekli saturošos organiskos savienojumus saista vienota *oksidēšanās-reducēšanās shēma*. Organisko savienojumu oksidēšanās un reducēšanās reakcijās mainās oglekļa atoma *oksidēšanas pakāpe*.

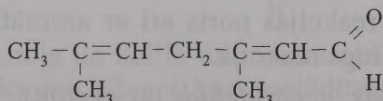


## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

1. Kas kopīgs un kas atšķirīgs ir aldehīdu un ketonu molekulām?
2. Uzrakstiet a) aldehīdu un ketonu vispārīgās formulas, b) alkanālu un alkanonu homologu rindu vispārīgās formulas!
- 3.\* Kādām homologu rindām ir tāda pati vispārīgā formula kā alkanālu un alkanonu homologu rindām?
4. Nosauciet dotos savienojumus pēc IUPAC nomenklatūras:



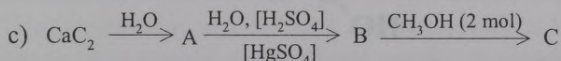
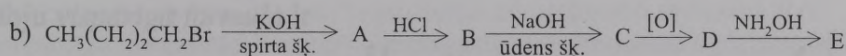
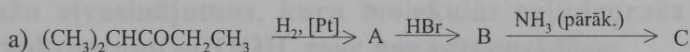
5. Uzrakstiet struktūrformulas karbonilsavienojumiem, kuri nosaka zemeņu aromātu: etanālam, propanālam, propēn-2-ālam, butanālam, butēn-2-ālam, pentēn-2-ālam, heksanālam, cis-heksēn-2-ālam, heptanālam, propanonam, 3-metilbutanonam-2, butāndionam-2,3, pentanonam-3, heksanonam-2, dekanonam-2, tridekanonam-2!
6. Uzrakstiet struktūrformulas ketoniem, kuru molekulformula ir  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$  un kuru galvenajā virknē ir pieci oglekļa atomi! Nosauciet tos!
7. Uzrakstiet visu izomēro aldehīdu struktūrformulas, kas atbilst molekulformulai  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ ! Nosauciet tos!
- 8.\* Uzrakstiet struktūrformulas visiem nepiesātinātajiem aldehīdiem, kuru molekulformula ir  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ , un nosauciet tos!
- 9.\* Citrusaugu ēteriskajās eļļās sastopama smaržviela citrāls ar šādu struktūrformulu:



Nosauciet šo savienojumu pēc IUPAC nomenklatūras un uzrādiet iespējamo ģeometrisko izomēru skaitu!

10. Neizmantojot rokasgrāmatu, nosakiet, kuram savienojumam dotajā pāri ir augstāka viršanas temperatūra: a) pentanālam vai pentanolam-1, b) metilbutānam vai metilpropanālam, c\*) ciklopentanonam vai cikloheksānam, d) pentanonam-2 vai pentanolam-2!

11. Kurš savienojums dotajā pāri labāk šķīst ūdenī un kāpēc: a) pentāns vai butanons, b) acetons vai butāns, c) butanols-2 vai pentanāls, d) butanols-1 vai propanons, e) 2,2-dimetilpropanāls vai pentanāls, f) cikloheksanons vai toluols?
12. Kurus spirtus oksidējot, iespējams iegūt šādus savienojumus: 2-metilpropanālu, butanonu-2, etil-*terc*-butilketonu, 3,3-dimetilbutanālu?
13. Kādi savienojumi rodas,  $\text{Hg}^{2+}$  jonu klātienē hidratējot šādas vielas: a) propīnu, b) butīnu-1, c) butīnu-2 (Kučerova reakcija)?
- 14.\* Kuram alkīnam reaģējot ar ūdeni Kučerova reakcijas apstākļos, rodas 4,4-dimetilpentanons-2? Uzrakstiet reakcijas vienādojumu!
15. Uzrakstiet reducēšanās reakciju vienādojumus šādiem karbonilsavienojumiem: a) propanonam, b) pentanonam-2, c) pentanālam, d\*) heksāndionam-2,4!
16. Butēn-4-ona reducēšanai izmantoja divus dažādus reducētājus: a) ūdeņradi katalizatora klātienē un b) nātrija borhidrīdu. Kādus produktus ieguva šajās reakcijās?
17. Kādas reakcijas izmanto aldehīdu pierādīšanai? Uzrakstiet reakciju vienādojumus 2-metilpropanāla pierādīšanai!
18. Heptanons-2 nosaka Rokforas siera aso smaržu. Mazos daudzumos tas sastopams krustnagliņās un kanēlī. Uzrakstiet reakciju vienādojumus, ja heptanons-2 reaģē ar šādiem reaģentiem: a)  $\text{H}_2$ , [Ni], b) HCN, c)  $\text{LiAlH}_4$ , d\*)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ , e)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ !
19. Uzrakstiet reakcijas produktu struktūrformulas, kuri rodas, ja savstarpēji reaģē šādas vielas: a) propanāls, HCN, b) ciklopentēn-2-ons,  $\text{H}_2$ , [Ni], c) etanols,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , d) etanāls, Tollensa reaģents, e) butanols-2,  $\text{KMnO}_4$ , sildot, f) propanāls, propanols-1, g) 4-metilpentēn-3-ons-2,  $\text{LiAlH}_4$ !
20. Ar kādu reaģentu līdzdalību no etanāla var iegūt šādus savienojumus: etanolu, etānskābi, etanāla 2,4-dinitrofenilhidrazonu?
21. Uzrakstiet reakciju vienādojumus pēc šādām shēmām:



22. Uzrakstiet reakciju vienādojumus atbilstoši šādām shēmām:
  - a) metāns  $\rightarrow$  brommetāns  $\rightarrow$  etāns  $\rightarrow$  hloretāns  $\rightarrow$  etanols  $\rightarrow$  etanāls  $\rightarrow$   $\rightarrow$  etanāla 2,4-dinitrofenilhidrazons;
  - b)  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;
  - c)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow$   
 $\rightarrow \text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\underset{\text{CN}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$

- 23.\* Ar kādām reakcijām no butanola-1 var iegūt butanonu?

24. Uzrakstiet savienojuma  $C_4H_8O$  struktūrformulu, ja zināms, ka tas uzrāda sudraba spoģuļa reakciju un oksidējas par izosviestskābi  $(CH_3)_2CH-COOH$ !
25. Ar kādām reakcijām var atšķirt propanālu no propanona?
26. Cik gramu sudraba izgulsnējas, acetaldehidam reaģējot ar sudraba nitrāta amonjākālo šķīdumu? Acetaldehīds iegūts Kučerova reakcijā no acetilēna, kurš savukārt iegūts no 6,4 g kalcija karbīda.
- 27.\* Nosakiet oglekļa atomu oksidēšanas pakāpes etāna un etēna molekulās! Vai etēna hidroģenēšanu var uzskatīt par reducēšanas reakciju?
- 28.\* Nosakiet oglekļa atomu oksidēšanas pakāpes propanāla molekulā!

## 7. KARBONSKĀBES UN TO ATVASINĀJUMI

Karbonskābes un to atvasinājumi ir vieni no visplašāk izplatītajiem savienojumiem dabā un sadzīvē. Tie veidojas katrā dzīvajā organismā kā neatņemama to sastāvdaļa. Brīvas karbonskābes nosaka augļu un ogu skābo garšu. Tās rodas, saskābstot pienam vai bojājoties citiem pārtikas produktiem. Karbonskābes lieto pārtikā par garšvielām un konservantiem. No karbonskābēm iegūst ārstniecības vielas un plaša patēriņa lielmolekulāros savienojumus.

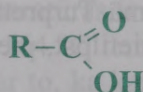
Viena no vissenākajām organiskajām skābēm ir etiķskābe, kuru pirms 5000 gadiem senajā Ēģiptē, Babilonijā un Ķīnā ieguva no vīna. Vēl šodien daļu etiķskābes iegūst pēc šī paņēmiena.

Organiskās skābes ar garu oglekļa atomu virkni (palmitīnskābe, stearīnskābe, oleīnskābe) pazīstamas ar nosaukumu "taukskābes", jo atvasinājumu veidā tās atrodas taukos un augu eļļās.

### 7.1. KARBONSKĀBES

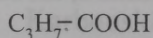
Ogļūdeņražu atvasinājumus, kuru molekulās ogļūdeņraža atlikums ir saistīts ar karboksilgrupu  $-\text{COOH}$ , sauc par *karbonskābēm*.

Karbonskābju vispārīgā formula ir

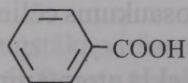


Karbonskābju funkcionālā grupa ir *karboksilgrupa*  $-\text{COOH}$

Atkarībā no ogļūdeņraža atlikuma karbonskābes var iedalīt *piesātinātās*, *nepiesātinātās* un *aromātiskās* karbonskābēs. No alkāniem atvasinātās karbonskābes sauc par *alkānskābēm*, bet no arēniem atvasinātās – par *arēnkarbonskābēm*.



alkānskābe



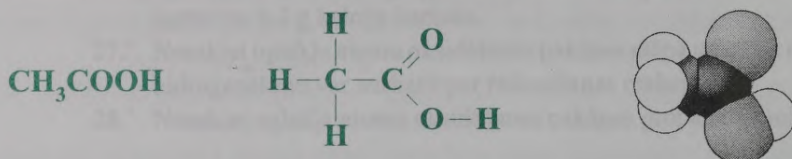
arēnkarbonskābe

Pēc karboksilgrupu skaita karbonskābes iedala *monokarbonskābēs*, *dikarbonskābēs* un *polikarbonskābēs*.

Karbonskābes rodas, oksidējot aldehīdus.

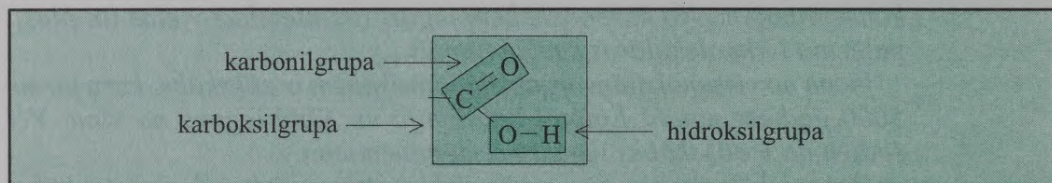
## 7.1.1. KARBONSKĀBJU UZBŪVE, NOMENKLATŪRA UN IZOMĒRIJA

Karbonskābju molekula sastāv no nepolāra ogļūdeņraža atlikuma un polāras karboksilgrupas. Vienkāršākās alkānskābes ir metānskābe un etānskābe (7.1. att.).

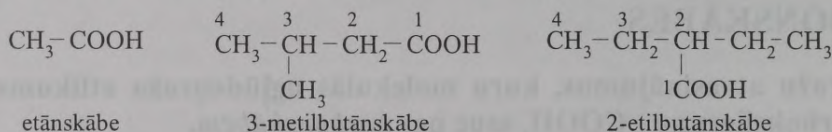


7.1. att. Etānskābes molekula.

Karboksilgrupa sastāv no karbonilgrupas un hidroksilgrupas. No tā arī cēlies tās nosaukums **carb(oni)l** + **(hidr)oksil**:



Alkānskābes pēc IUPAC nomenklatūras nosauc, alkāna nosaukumam pievienojot vārdu “skābe” (7.1. tab.). Karboksilgrupai jāatrodas galvenajā virknē. Numērāciju sāk no karboksilgrupas oglekļa atoma, piemēram:



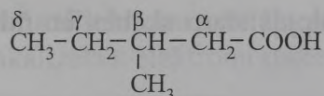
Alkānskābju nosaukumos vārda daļu “karbon” atmet, jo karboksilgrupas oglekļa atoms ietilpst alkānvirknes nosaukumā. Turpretī arēnkarbonskābju karboksilgrupas oglekļa atoms arēna nosaukumā neietilpst, piemēram, benzolkarbonskābe  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$ .

Daudzas karbonskābes ir zināmas jau ļoti sen. Toreiz skābju nosaukumus darināja pēc to atrašanās dabā. Izplatītākajām skābēm arī vēl šodien bieži lieto triviālos nosaukumus. Sāļu triviālos nosaukumus atvasina no latīņu valodas vārdiem. Piemēram, metānskābi pirmoreiz ieguva no sarkanajām skudrām, tāpēc to nosauca par skudrskābi, bet tās sāļus sauc par formiātiem. Sviestskābes nosaukums saistīts ar sviestu, tās sāļi ir butirāti\*, dzintarskābes nosaukums cēlies no dzintara, tās sāļi ir sukcināti\*\* utt.

Karbonskābju triviālajos nosaukumos oglekļa atomu virknes stāvokļus apzīmē ar grieķu burtiem, piemēram:

\* No latīņu valodas vārda *butyrum* – sviests.

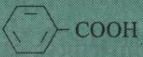
\*\* No latīņu valodas vārda *succinum* – dzintars.



3-metilpentānskābe  
(β-metilaldriānskābe)

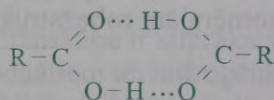
## Izplatītākās karbonskābes

7.1. tabula

Struktūrformula	Nosaukums		Kušanas temperatūra, °C	Viršanas temperatūra, °C	Šķīdība, g/100 g ūdens
	pēc IUPAC	triviālais			
HCOOH	metānskābe	skudrskābe	-	100	∞
CH <sub>3</sub> COOH	etānskābe	etiķskābe	-	118	∞
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	propānskābe	propionskābe	-	141	∞
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	butānskābe	sviestskābe	-	164	∞
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	pentānskābe	baldriānskābe	-	187	5,0
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	heksānskābe	kapronskābe	-	205	1,1
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	heksadekānskābe	palmitīnskābe	63	390	nešķ.
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	oktadekānskābe	stearīnskābe	70	383	nešķ.
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	oktadecēn-9-skābe	oleīnskābe	13	225	nešķ.
 COOH	benzolkarbonskābe	benzoscābe	122	250	0,3
HOOC-COOH	etāndiskābe	skābeņskābe	102	157	8,6
HOOC-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -COOH	butāndiskābe	dzintarskābe	186	235	7,7

## 7.1.2. KARBONSKĀBJU FIZIKĀLĀS ĪPAŠĪBAS

Karbonskābēm viršanas temperatūras ir augstākas nekā alkanoliem ar līdzīgu molekulmasu. Butānskābe virst 164 °C temperatūrā, bet pentānols-1 jau 138 °C temperatūrā. Tas izskaidrojams ar to, ka karbonskābes no šķīdrā agregātvokļa tvaika stāvoklī nonāk dimēru veidā. Šādas karbonskābju “dubultmolekulas” rodas, veidojoties divām starpmolekulārām ūdeņraža saitēm:

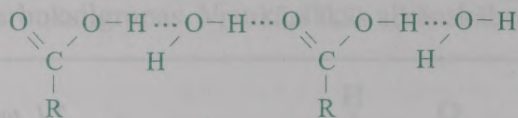


Karbonskābēm augstāka viršanas temperatūra ir tāpēc, ka nepieciešama lielāka enerģija, lai no šķīdrās fāzes gāzveida fāzē nonāktu šādas “dubultmolekulas”.

Alkānskābes ar desmit un vairāk oglekļa atomiem molekulā un arēnkarbonskābes istabas temperatūrā ir cietas vielas.

Karbonskābju šķīdību ūdenī, līdzīgi kā citiem skābekli saturošiem savienojumiem, nosaka spēja veidot ūdeņraža saites ar ūdens molekulām. Karbonskābju

dimēri ūdens šķīdumā sadalās. Ūdeņraža saites veidojas starp skābes un ūdens molekulām:



Alkānskābes ar vairāk par pieciem oglekļa atomiem molekulā ūdenī šķīst maz. Augstākās alkānskābes ūdenī praktiski nešķīst. Tā kā katra skābes molekula spēj piedalīties divu ūdeņraža saišu veidošanā, alkānskābes labāk šķīst ūdenī nekā atbilstošie alkanoli.

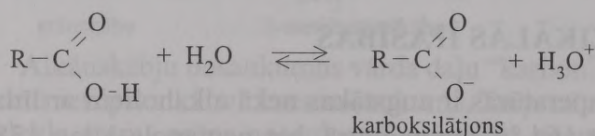
Zemākajām karbonskābēm ir asa smarža. Butānskābei (sviestskābei) ir nepatīkama smaka, kāda piemīt vecam sviestam.

### 7.1.3. KARBONSKĀBJU ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

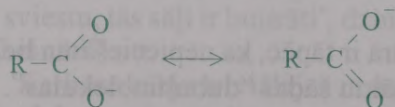
Karbonskābju ķīmiskās īpašības nosaka to funkcionālā grupa – karboksilgrupa. Tās sastāvā ietilpstošā karbonilgrupa un hidroksilgrupa mijiedarbojas un tikai daļēji saglabā savas īpašības.

#### Alkānskābju aciditāte. Alkānskābju sāļi

Līdzīgi alkanoliem arī alkānskābēm raksturīgas reakcijas, kurās pārtrūkst saite O–H. Karbonilgrupas ietekmē alkānskābju molekulās šī saite pārtrūkst daudz vieglāk. Alkānskābju ūdens šķīdumos indikators uzrāda skābu vidi, tātad alkānskābes disociē jonus. Atbilstošā (sajūgtā) bāze, kas rodas, ir *karboksilātjons*:

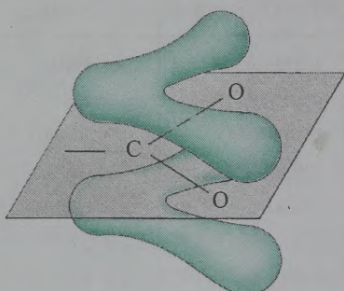


Karboksilātjona struktūras pētījumi rāda, ka abas tajā esošās saites starp oglekļa un skābekļa atomiem ir vienāda garuma (136 pm). Tās ir īsākas nekā C–O saite alkanolu molekulās (143 pm), bet garākas par C=O saiti ketonos (123 pm). Tātad karboksilātjona struktūru var attēlot ar šādām divām mezomērajām robežstruktūrformulām:



No karboksilātjona struktūrformulas izriet, ka karboksilātjonā, mijiedarbojoties divkārsās saites C=O  $\pi$  elektroniem ar otra skābekļa atoma  $p$  elektronu pāri, savstarpēji pārklājas trīs  $p$  orbitāles un veidojas vienota, izlīdzināta četru elektronu

sistēma. Elektronu orbitāļu pārklāšanās notiek abpus molekulas plaknei. Veidojas delokalizēta  $\pi$  elektronu sistēma (7.2. att.), kas nodrošina karboksilātjona stabilitāti.



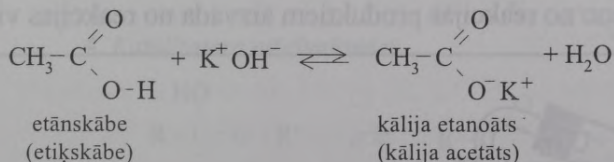
7.2. att. Karboksilātjona delokalizēta  $\pi$  elektronu sistēma.

Alkānskābju homologu rindā, pieaugot molekulmasai, skābju stiprums samazinās. Visstiprākā skābe ir metānskābe (7.2. tab.). Alkānskābju  $pK_a$  vērtību atšķirības homologu rindā izskaidrojamas ar alkilgrupu pozitīvo indukcijas efektu (+I). Jo lielāka ir alkilgrupa R, jo spēcīgāks tās +I efekts, kas samazina O–H saites polaritāti un līdz ar to skābes stiprumu (aciditāti).

Alkānskābēm, kuru  $pK_a$  ir 4–5, disociācijas reakcijas līdzsvars ūdens šķīdumā ir stipri novirzīts pa kreisi, t.i., nedisociējušās skābes virzienā.

Ja alkilgrupā ir aizvietotājs ar negatīvu indukcijas efektu (–I), piemēram, halogēna atoms, tad alkānskābes aciditāte ir lielāka. Alkānskābes, kuru molekulas alkilgrupā ir vairāki aizvietotāji ar negatīvu indukcijas efektu, stipruma ziņā līdzīgas stiprām neorganiskajām skābēm. Viena no visstiprākajām alkānskābēm ir trihloretiķskābe (sk. 7.2. tab.).

Alkānskābes reaģē ar daudziem metāliem, veidojot sāļus un izdalot ūdeņradi. Alkānskābes veido sāļus arī reakcijās ar metālu oksīdiem, hidroksīdiem un sāļiem. Etānskābes reakcijā ar kālija hidroksīdu iegūst kālija acetātu:



Etānskābe ir stiprāka skābe nekā ogļskābe, tāpēc tā veido sāļus arī reakcijās ar karbonātiem un hidrogēncarbonātiem.

Alkānskābes ar lielu molekulmasu ir ļoti vājas skābes. Ūdens šķīdumos tās praktiski nedisociē un sāļus veido tikai ar stiprām bāzēm.

**Alkānskābju sāļi.** Pēc IUPAC nomenklatūras alkānskābju sāļus sauc par *alkanoātiem*. Vienkāršāko karbonskābju sāļiem lieto triviālos nosaukumus (sk. 7.2. tab.). Alkānskābju sārmu metālu sāļi labi šķīst ūdenī. Ūdenī tie hidrolizējas un rada bāzisku vidi. Sāļi parasti ir bezkrāsainas, kristāliskas vielas ar augstu kušanas temperatūru.

## Alkānskābju aciditāte un sāļu nosaukumi

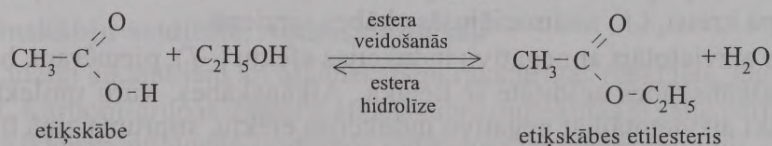
7.2. tabula

Skābes nosaukums	Skābes struktūrformula	Skābes $pK_a$	Atbilstošā sāls nosaukums	
			pēc IUPAC	triviālais
Metānskābe	H-COOH	3,75	metanoāts	formiāts
Etānskābe	CH <sub>3</sub> -COOH	4,70	etanoāts	acetāts
Propānskābe	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	4,87	propanoāts	propionāts
Butānskābe	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	4,82	butanoāts	butirāts
Fluoretānskābe	FCH <sub>2</sub> -COOH	2,23		
Hloretānskābe	ClCH <sub>2</sub> -COOH	2,86		
Dihloretānskābe	Cl <sub>2</sub> CH-COOH	1,30		
Trihloretānskābe	Cl <sub>3</sub> C-COOH	0,70		

## Esteru veidošanās

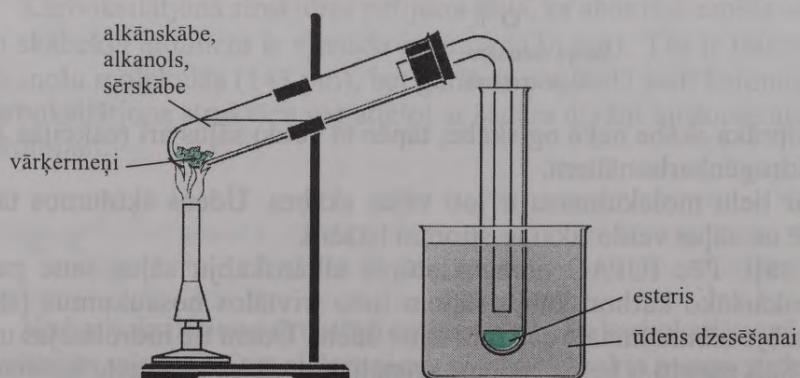
Līdzīgi aldehīdiem un ketoniem karbonskābes stājas karbonilgrupai raksturīgās pievienošanas reakcijās ar nukleofiliem reaģentiem. Pievienošanās produkti nav stabili. Tālāk norisinās pārvērtības, kas raksturīgas tikai karbonskābēm. Viena no raksturīgākajām karbonskābju reakcijām ir esteru veidošanās.

Esteri veidojas, karbonskābēm reaģējot ar spirtiem (7.3. att.):



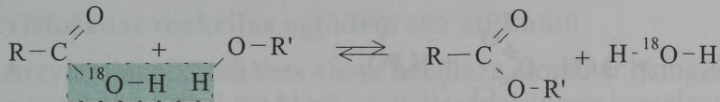
Tiešā reakcija ir estera veidošanās, bet pretreakcija – estera hidrolīze. Istabas temperatūrā reakcijas ātrums ir tik mazs, ka līdzsvars iestājas tikai pēc vairākām dienām. Ja reakciju katalizē ar stipru skābi, tad tā norisinās ievērojami ātrāk. Parasti karbonskābju esterus iegūst paaugstinātā temperatūrā skābes klātienē.

Lai reakcijas līdzsvaru novirzītu estera veidošanās virzienā, vienu izejvielu (lētāko) ņem pārākumā vai arī vienu no reakcijas produktiem aizvada no reakcijas vides.



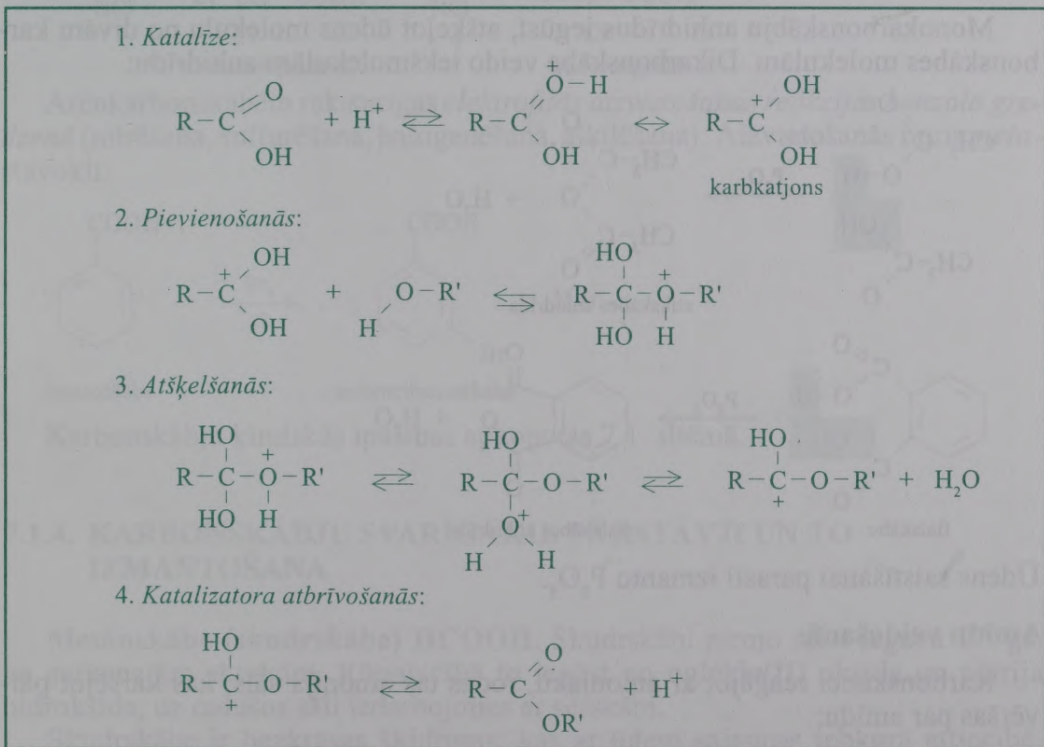
7.3. att. Esteru iegūšana.

**Reakcijas mehānisms.** Lai noskaidrotu estera veidošanās reakcijas mehānismu, izmantoja *iezīmēto atomu metodi*. Par izejvielu ņemot karbonskābi, kuras sastāvā ir izotops  $^{18}\text{O}$ , konstatēja, ka ūdens molekulas skābekļa atoms ir no karbonskābes molekulas, nevis no spirta molekulas:



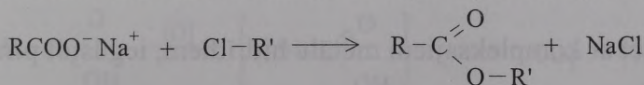
Šāds eksperiments rāda, ka spirta molekula kā *nukleofila reāģents* saistās ar karbonilgrupas oglekļa atomu. Katalizators iepriekš aktivē karbonskābes molekulu – karbonilgrupas oglekļa atoms iegūst pozitīvu lādiņu. Izveidojas karbkatjons. Pie karbkatjona pievienojas spirta molekula. Tālāk notiek iekšmolekulāra protona pāreja, kuras rezultātā atšķēlas ūdens molekula. Pēc tam atbrīvojas protons – katalizators.

Kopumā esteri veidošanās noris pēc *pievienošanas-atšķelšanas mehānisma*:



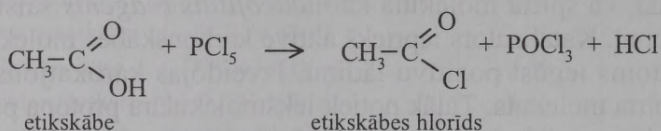
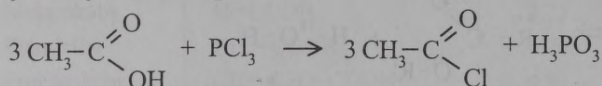
Formāli karbonskābju esteri veidošanās ir *aizvietošanas reakcija*. Līdzīgi karbonskābes veido arī citus atvasinājumus – halogēnīdus, anhidrīdus un amīdus. Karbonskābes molekulā –OH grupa tiek aizvietota ar halogēna atomu vai citām atomu grupām. Šīs reakcijas arī noris pēc *pievienošanas-atšķelšanas mehānisma*.

Esterus var iegūt arī karbonskābju sāļu reakcijās ar halogēnalkāniem:



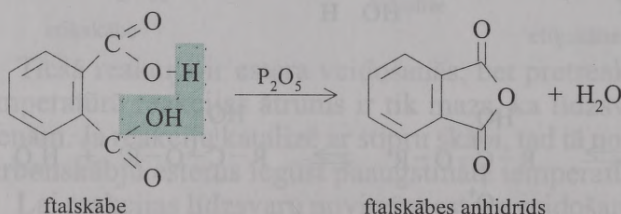
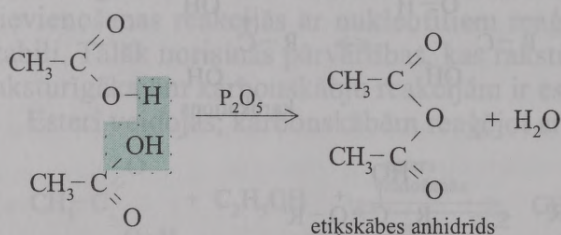
### Halogenīdu veidošanās

Aizvietojojot karbonskābes molekulas hidroksilgrupu ar halogēna atomu, iegūst karbonskābes halogenīdu. Šim nolūkam izmanto neorganiskos halogenīdus –  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PBr}_3$  un  $\text{SOCl}_2$ :



### Anhidrīdu veidošanās

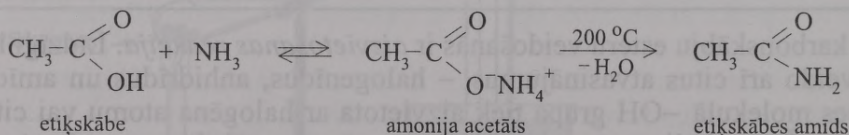
Monokarbonskābju anhidrīdus iegūst, atšķeļot ūdens molekulu no divām karbonskābes molekulām. Dikarbonskābe veido iekšmolekulāru anhidrīdu:



Ūdens saistīšanai parasti izmanto  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

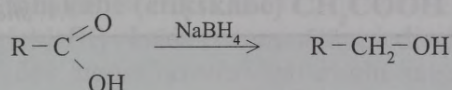
### Amīdu veidošanās

Karbonskābei reaģējot ar amonjaku, rodas tās amonija sāls, kas karsējot pārvēršas par amīdu:



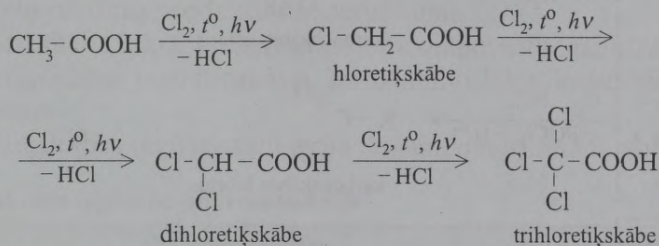
### Reducēšana

Karbonskābes var reducēt ar kompleksajiem metālu hidrīdiem, iegūstot pirmējos spirtus:

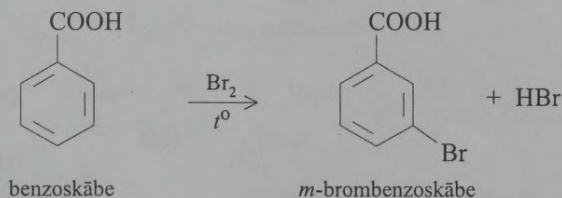


### Aizvietošanas reakcijas ogļūdeņraža atlikumā

Aizviejot alkānskābes vienu ūdeņraža atomu ar halogēna atomu, iegūst halogēnalkānskābi. Etiķskābi hlorē, reakcijas maisījumu karsējot un apgaismojot. Reakcijā rodas arī vairākaizvietotie produkti – dihloretiķskābe un trihloretiķskābe:



Arēnkarbonskābēm raksturīgas *elektrofilās aizvietošanas reakcijas benzola gredzenā* (nitrēšana, sulfurēšana, halogēšana, alkilēšana). Aizvietošanās noris *meta*-stāvoklī:



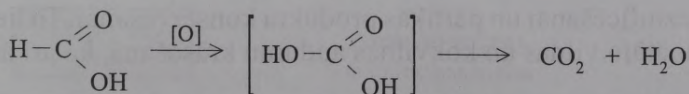
Karbonskābju ķīmiskās īpašības apkopotas 7.1. shēmā.

### 7.1.4. KARBONSKĀBJU SVARĪGĀKIE PĀRSTĀVJI UN TO IZMANTOŠANA

**Metānskābe (skudrskābe) HCOOH.** Skudrskābi pirmo reizi ieguva 17. gs. no sarkanajām skudrām. Rūpniecībā to iegūst no oglekļa(II) oksīda un nātrija hidroksīda, uz radušos sāli iedarbojoties ar sērskābi.

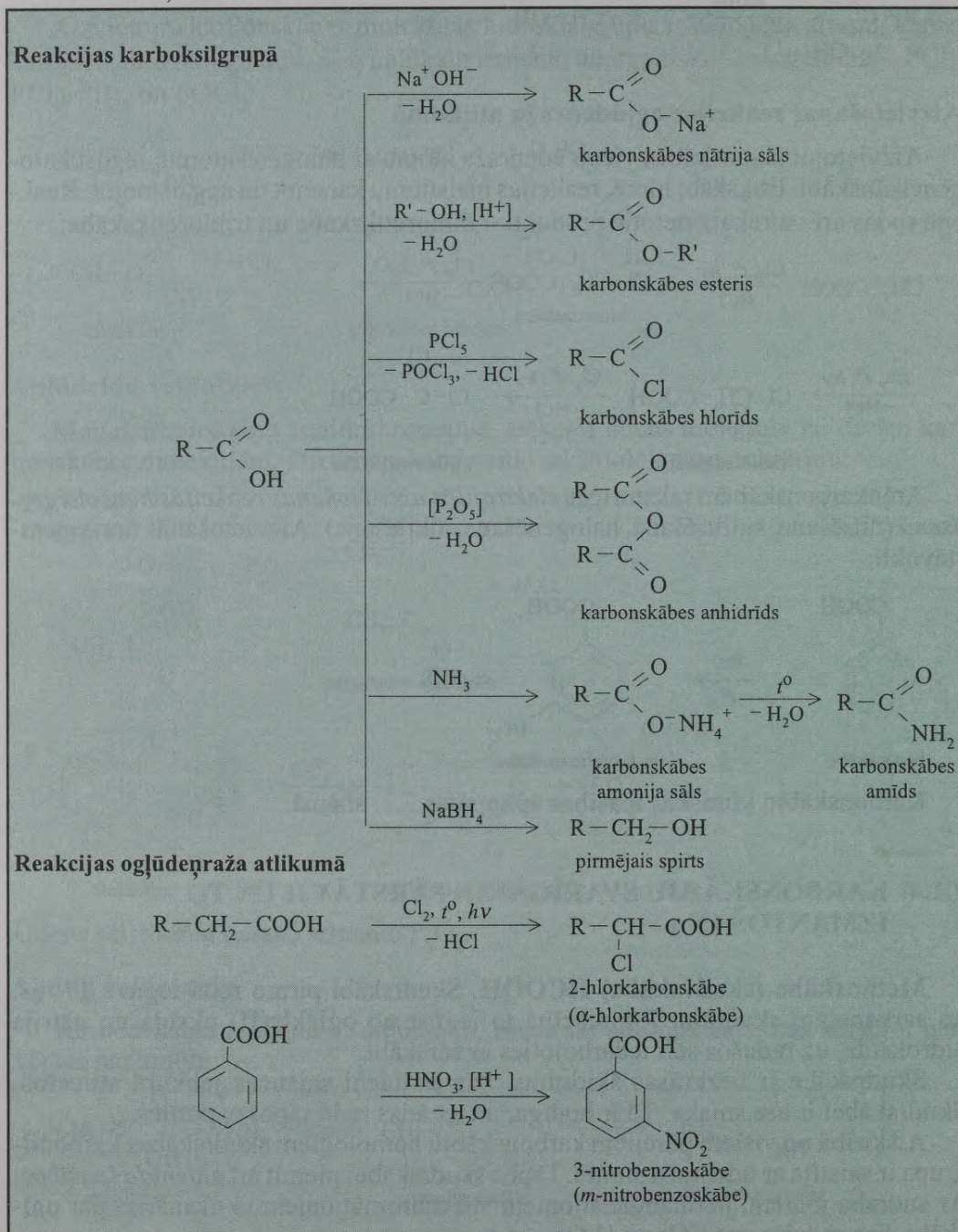
Skudrskābe ir bezkrāsas šķidrums, kas ar ūdeni sajaucas jebkurā attiecībā. Skudrskābei ir asa smaka. Tā ir kodīga, un uz ādas rada sāpošas pūtītes.

Atšķirībā no visiem pārējiem karbonskābju homoloģiem skudrskābes karbonilgrupa ir saistīta ar ūdeņraža atomu. Tāpēc skudrskābei piemīt arī *aldehīda īpašības*. Ar sudraba joniem, permanganātjoniem vai dihromātjoniem tā oksidējas par ogļskābi, kas sadalās par CO<sub>2</sub> un H<sub>2</sub>O:



## Karbonskābju ķīmiskās īpašības

7.1. shēma



Skudrskābi izmanto dezinficēšanai un pārtikas produktu konservēšanai. To lieto tekstilrūpniecībā par kodinātāju vilnas un kokvilnas audumu krāsošanā, kā arī ādu apstrādē.

**Etānskābe (etiķskābe)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .** Rūpniecībā etiķskābi iegūst no metanola un oglekļa(II) oksīda pazeminātā spiedienā katalizatora klātienē. Pārtikas vajadzībām etiķskābi iegūst no vīna vai augļu sulām rūgšanas procesā, kas noris baktēriju iedarbībā.

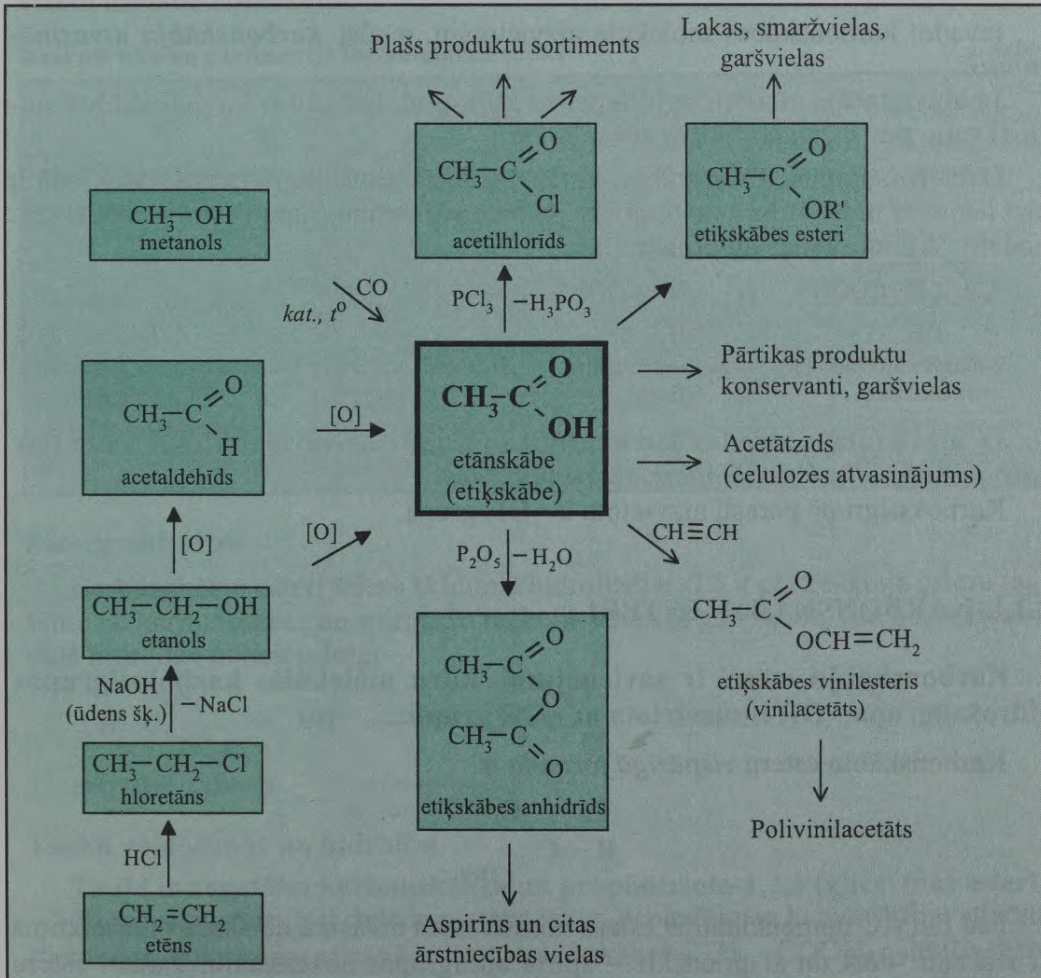
Bezūdens etiķskābe ir bezkrāsas šķidrums ar asu smaku, kura viegli piesaista ūdeni un sajaucas ar to jebkurā attiecībā. Tīra etiķskābe sacietē  $16,5\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrā, veidojot lielus, ledum līdzīgus kristālus. No tā cēlies nosaukums *ledus etiķskābe*. Pārtikā lietojamais *galda etiķis* ir 5–9% etiķskābes šķīdums. *Etiķa esence* ir 70% etiķskābes šķīdums. *Pārtikas etiķi* (3–6% etiķskābi) sauc arī par *vīna etiķi*. To lieto pārtikas produktu konservēšanai.

Etiķskābe ir krāsvielu (indigo), medikamentu (aspirīna) un smaržvielu izejviela. No etiķskābes iegūst esterus, ko izmanto laku, kosmētikas līdzekļu un garšvielu ražošanā.

Etiķskābes iegūšana un izmantošana parādīta 7.2. shēmā.

### Etānskābes iegūšana un izmantošana

7.2. shēma



**Etāndiskābe (skābeņskābe) HOOC–COOH.** Skābeņskābe ir plaši izplatīta dabā. Tās sāļus sauc par oksalātiem. Skābenēs tā ir kālija hidrogēnoksalāta HOOC–COOK veidā. Skābeņskābi izmanto par kodinātāju audumu krāsošanā, par balinātāju, lielmolekulāro savienojumu – poliesteru iegūšanai.

Skābeņskābe ir daudz stiprāka skābe nekā etiķskābe. To izraisa karboksilgrupas –I efekts ( $pK_{a1} = 1,25$ ,  $pK_{a2} = 4,29$ ).

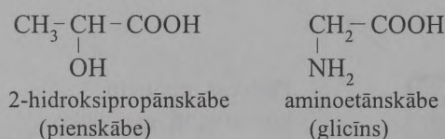
**Benzolkarbonskābe (benzoscābe) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH.** Benzoscābe ir bezkrāsas kristāliska viela, kas viegli sublimējas. Rūpniecībā to iegūst, oksidējot toluolu. Benzoscābi izmanto organiskajā sintēzē krāsvielu, smaržvielu un medikamentu ražošanai. Tai piemīt baktericīdas īpašības. Nātrija benzoātu izmanto pārtikas produktu konservēšanai.

## 7.2. KARBONSKĀBJU ATVASINĀJUMI

Ievadot karbonskābes molekulā aizvietotāju, iegūst *karbonskābju atvasinājumus*.

**Ja aizvietotājs atrodas ogļūdeņraža atlikumā, tad šādas karbonskābes parasti sauc par aizvietotām karbonskābēm.**

Dabā ir izplatītas alkāniskābes, kurās ūdeņraža atoms ogļūdeņraža atlikumā ir aizvietots ar hidroksilgrupu (*hidroksiskābes*) vai aminogrupu (*aminoskābes*) (sk. nodaļu “Aminoskābes un proteīni”).



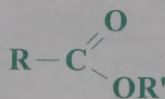
**Ja aizvietotājs atrodas karboksilgrupā, tad šos savienojumus sauc par karbonskābju funkcionālajiem atvasinājumiem.**

Karboksilgrupā parasti aizvietota ir –OH grupa.

### 7.2.1. KARBONSKĀBJU ESTERI

**Karbonskābju esteri ir savienojumi, kuru molekulās karboksilgrupas hidroksilgrupa –OH ir aizvietota ar –OR grupu.**

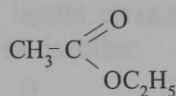
Karbonskābju esteru vispārīgā formula ir



Pēc IUPAC nomenklatūras esteru nosaukumus atvasina no skābes nosaukuma ar izskaņu *-oāts* un ar priedēkli – spirta alkilgrupas nosaukumu. Parasti esteru

nosaukumus veido no karbonskābes triviālā nosaukuma, pievienojot tam spirta alkilgrupas nosaukumu un vārdu "esteris".

Piemērs:



etiletanoāts

(etiķskābes etilesteris,

vēsturiskais nosaukums etilacetāts)

Esteri atšķirībā no karbonskābēm un spirtiem nevar veidot ūdeņraža saites, tāpēc tie grūti šķīst ūdenī vai nemaz nešķīst tajā. Esteriem viršanas temperatūras ir zemākas nekā karbonskābēm un spirtiem ar atbilstošu molekulmasu.

Zemāko organisko skābju un zemāko spirtu esteri ir gaistošas šķīdrias vielas ar saldenu smaržu. Tos lieto pārtikas rūpniecībā par sintētiskajām smaržvielām. Vairākus esterus izmanto par šķīdinātājiem. 7.3. tabulā doti praksē biežāk izmantojamo esteru triviālie nosaukumi.

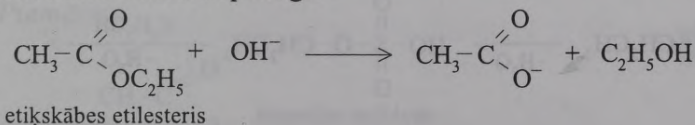
Daži pārtikā un parfimērijā izmantojamie esteri

7.3. tabula

Nosaukums	Formula	Viršanas temperatūra, °C	Izmantošana
Skudrskābes etilesteris	$\text{H}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	54	Ruma esence
Etiķskābes etilesteris	$\text{CH}_3-\text{COOC}_2\text{H}_5$	77	Šķīdinātājs, smaržvielu komponents
Etiķskābes pentilesteris (amilesteris)	$\text{CH}_3-\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	147	Banānu esence
Sviestskābes etilesteris	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{COOC}_2\text{H}_5$	121	Ananasi esence
Sviestskābes benzilesteris	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	238	Jasmīnu esence
Etiķskābes izoamilesteris	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	142	Bumbieru esence
Baldriānskābes izoamilesteris	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	193	Ābolu esence

### Esteru hidrolīze

Karbonskābju esteri ūdens šķīdumā hidrolizējas. Tā ir pretreakcija esteru iegūšanai no karbonskābes un spirta. Šo reakciju katalizē gan skābe, gan bāze. Bāziskā vidē hidrolīze notiek pilnīgi:



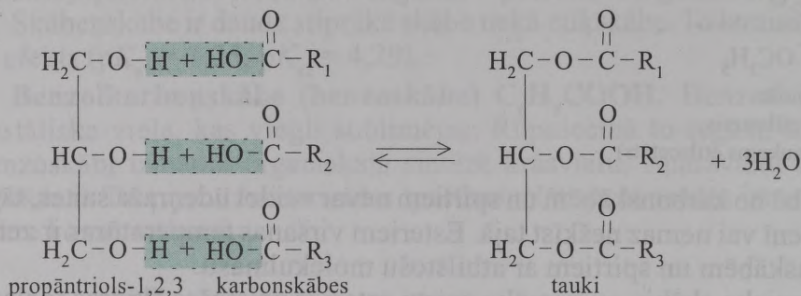
### Tauku veidošanās un hidrolīze

**Tauki ir augstāko karbonskābju un propāntriola-1,2,3 (glicerīna) esteri.**

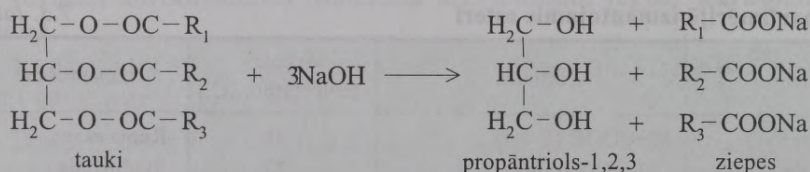
Tauku sastāvā ietilpst dažādu piesātināto un nepiesātināto karbonskābju atlikumi. Piemēram, cūku tauku sastāvā ietilpst stearīnskābes  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COOH}$ , palmitīnskābes

$C_{15}H_{31}-COOH$  un oleīnskābes  $C_{17}H_{33}-COOH$  atlikumi. Šķīdros taukus sauc par eļļām. Tauki ir viena no pamatvielām, kas ietilpst dzīvajos organismos.

Tauku veidošanās no propāntriola-1,2,3 un karbonskābēm norisinās pēc vispārīgās esteru veidošanās shēmas:



Taukus hidrolizējot, norisinās pretreakcija un veidojas propāntriols-1,2,3 un karbonskābes. Realizējot hidrolīzi bāziskā vidē, iegūst karbonskābju sāļus. Tādā veidā iegūst ziepes:



### Ziepes ir augstāko karbonskābju ūdenī šķīstošie sāļi (nātrija un kālija sāļi).

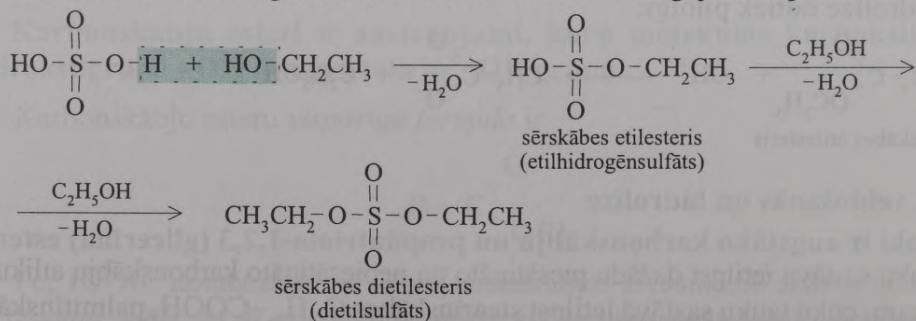
Augstāko karbonskābju nātrija sāļus sauc par *cietajām ziepēm*, bet kālija sāļus – par *šķīdrajām ziepēm*.

Tauku hidrolīzi bāziskā vidē sauc arī par *pārziepjošanas reakciju* (par ziepēm sk. 7.3. nodaļu, par taukiem – 13.1. nodaļu).

### Neorganisko skābju esteri

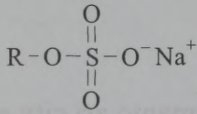
Neorganiskās skābes reakcijās ar spirtiem arī veido esterus. Par *sālsskābes esteri* var uzskatīt hloretānu, kas iegūts no etanola un sālsskābes. Skābekli saturošo neorganisko skābju esteri pēc uzbūves ir līdzīgi karbonskābju esteriem. Taču to veidošanās notiek citādi: skābekļa atoms ūdens molekulā nāk no spirta molekulas.

*Sērskābes esterus* iegūst, koncentrētai sērskābei reaģējot ar spirtu:



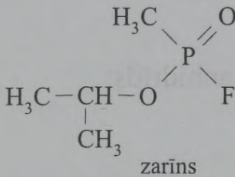
Sērskābes dietilesterim ir augsta reaģētspēja. Tas ir *ļoti indīgs*.

Sērskābes esterus izmanto mazgāšanas līdzekļu ieguvei. Par izejvielu izmanto augstākās karbonskābes, kuras vispirms reducē par spirtiem. Pēc tam reakcijā ar sērskābi iegūst sērskābes alkilesterus, kuru nātrija sāļiem piemīt ziepēm līdzīga mazgājošā darbība:



*Slāpekļskābes esterus* izmanto par sprāgstvielām, piemēram, glicerīna trislāpekļskābes esteri (nitroglicerīnu), celulozes trislāpekļskābes esteri (piroksilīnu).

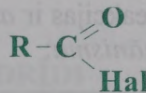
*Fosforskābes esteri* ietilpst nukleīnskābju sastāvā. Adenozīntrifosfāts veic enerģijas pārnēsi dzīvīvajās šūnās vielmaiņas procesos (sk. 14. un 15. nod.). Pie fosforskābes esteriem pieder arī ķīmiskā kaujas viela *zarīns*:



## 7.2.2. KARBONSKĀBJU HALOGENĪDI

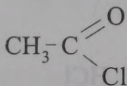
**Karbonskābju halogenīdi ir savienojumi, kuru molekulās karboksilgrupas hidroksilgrupa –OH ir aizvietota ar halogēna atomu.**

Karbonskābju halogenīdu *vispārīgā formula* ir



Karbonskābju halogenīdu nosaukumus pēc IUPAC nomenklatūras atvasina no skābes nosaukuma ar piedēkli *-oil*, pievienojot atbilstošā halogenīda nosaukumu. Parasti tos nosauc kā attiecīgās karbonskābes halogenīdus, lietojot karbonskābju triviālos nosaukumus.

*Piemērs:*



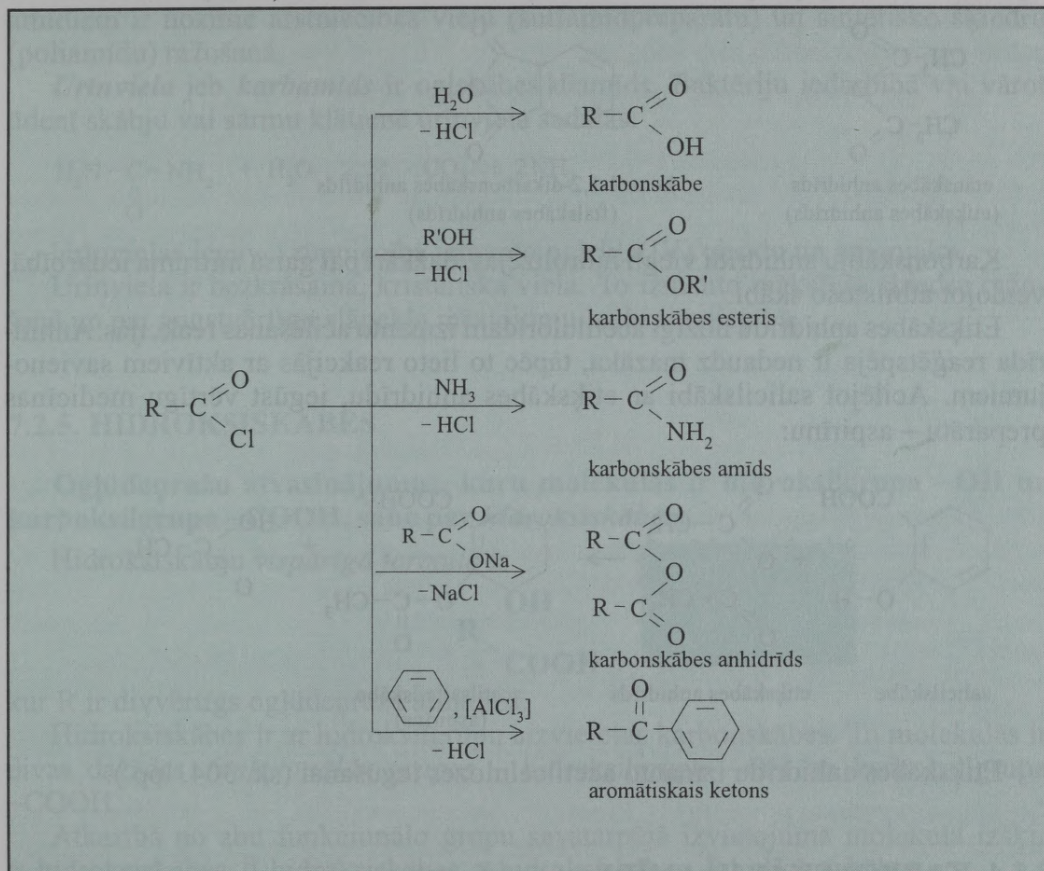
etanoilhlorīds  
(etiķskābes hlors, vēsturiskais nosaukums acetilhlorīds)

Visbiežāk lieto karbonskābju hlors. Karbonskābju hlors ir savienojumi ar augstu reaģētspēju. Tie ir aktīvāki par esteriem, jo hlora atomam piemīt liels



## Karbonskābju hlorīdu ķīmiskās īpašības

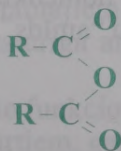
7.3. shēma



## 7.2.3. KARBONSKĀBJU ANHIDRĪDI

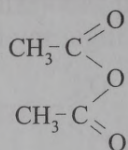
**Karbonskābju anhidrīdi** ir savienojumi, kas veidojas, ja no divām karboksilgrupām atšķēļ vienu ūdens molekulu.

Karbonskābju anhidrīdu *vispārīgā formula* ir

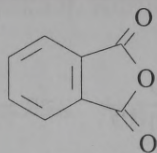


Pēc IUPAC nomenklatūras anhidrīdu nosaukumus atvasina no atbilstošās karbonskābes nosaukuma, pievienojot vārdu "anhidrīds". Vienkāršāko anhidrīdu nosaukšanai izmanto skābju triviālos nosaukumus.

Piemēri:



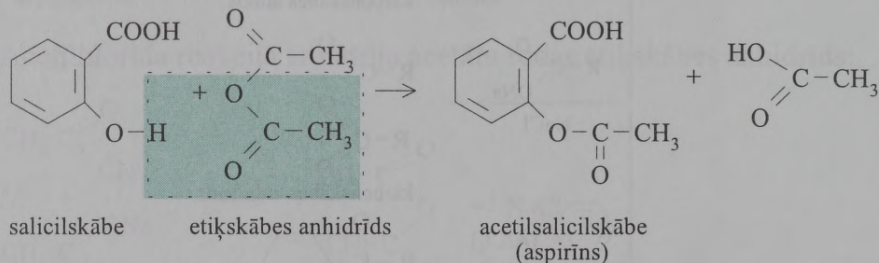
etānskābes anhidrīds  
(etiķskābes anhidrīds)



benzol-1,2-dikarbonskābes anhidrīds  
(ftalskābes anhidrīds)

Karbonskābju anhidrīdi viegli hidrolizējas, dažkārt pat gaisa mitruma iedarbībā, veidojot atbilstošo skābi.

Etiķskābes anhidrīdu līdzīgi acetilhlorīdam izmanto acilēšanas reakcijās. Anhidrīda reaģētspēja ir nedaudz mazāka, tāpēc to lieto reakcijās ar aktīviem savienojumiem. Acilējot salicilskābi ar etiķskābes anhidrīdu, iegūst vērtīgu medicīnas preparātu – aspirīnu:



salicilskābe

etiķskābes anhidrīds

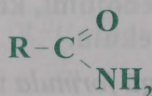
acetilsalicilskābe  
(aspirīns)

Etiķskābes anhidrīdu izmanto acetilcelulozes iegūšanai (sk. 304. lpp.).

#### 7.2.4. KARBONSKĀBJU AMĪDI

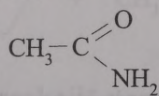
**Karbonskābju amīdi** ir savienojumi, kuru molekulās karboksilgrupas hidroksilgrupa  $-\text{OH}$  ir aizvietota ar aminogrupu  $-\text{NH}_2$ .

Karbonskābju amīdu *vispārīgā formula* ir



Amīdu nosaukumus pēc IUPAC nomenklatūras atvasina no skābei atbilstošā alkāna nosaukuma, pievienojot vārdu “amīds”. Vienkāršākajiem amīdiem izmanto triviālos nosaukumus.

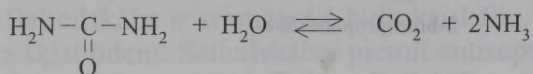
Piemērs:



etānamīds  
(etiķskābes amīds,  
vēsturiskais nosaukums acetamīds)

Karbonskābju amīdi ir stabili savienojumi ar mazu reaģētspēju. Karbonskābju amīdiem ir nozīme ārstniecības vielu (sulfamīdpreparātu) un sintētisko šķiedru (poliamīdu) ražošanā.

**Urīnviela** jeb **karbamīds** ir ogļskābes diamīds. Baktēriju iedarbībā vai vārot ūdenī skābju vai sārmu klātienē urīnviela sadalās:



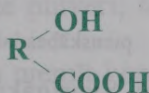
Urīnvielas ieguvei rūpniecībā izmanto oglekļa(IV) oksīdu un amonjaku.

Urīnviela ir bezkrāsaina, kristāliska viela. To izmanto mākslīgo šķiedru ražošanā un par augstvērtīgu slāpekļa mēslojumu lauksaimniecībā.

### 7.2.5. HIDROKSISKĀBES

**Ogļūdeņražu atvasinājumus, kuru molekulās ir hidroksilgrupa –OH un karboksilgrupa –COOH, sauc par hidroksiskābēm.**

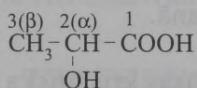
Hidroksiskābju vispārīgā formula ir



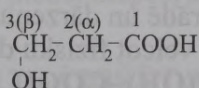
kur R ir divvērtīgs ogļūdeņraža atlikums.

Hidroksiskābes ir ar hidroksilgrupu aizvietotas karbonskābes. To molekulās ir divas dažādas *funkcionālās grupas* – hidroksilgrupa –OH un karboksilgrupa –COOH.

Atkarībā no abu funkcionālo grupu savstarpējā izvietojuma molekulā izšķir  $\alpha$ -hidroksiskābes,  $\beta$ -hidroksiskābes,  $\gamma$ -hidroksiskābes,  $\delta$ -hidroksiskābes utt.



2-hidroksipropānskābe  
( $\alpha$ -hidroksipropionskābe,  
pienskābe)



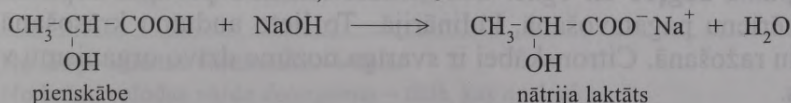
3-hidroksipropānskābe  
( $\beta$ -hidroksipropionskābe)

Hidroksiskābju molekulās var būt arī divas vai vairākas hidroksilgrupas un karboksilgrupas.

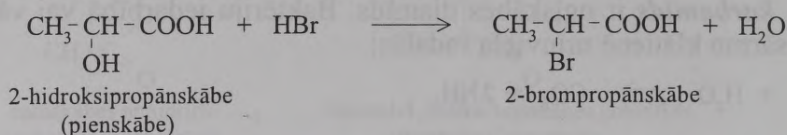
Hidroksiskābēm bez jau pazīstamajiem izomērijas veidiem, kas apskatīti pie spirtiem un karbonskābēm, raksturīga arī *optiskā izomērija*, par ko rakstīts 10.2. nodaļā.

Hidroksiskābju īpašības nosaka to funkcionālās grupas. Šiem savienojumiem ir sagaidāma zināma līdzība gan ar spirtiem, gan ar karbonskābēm.

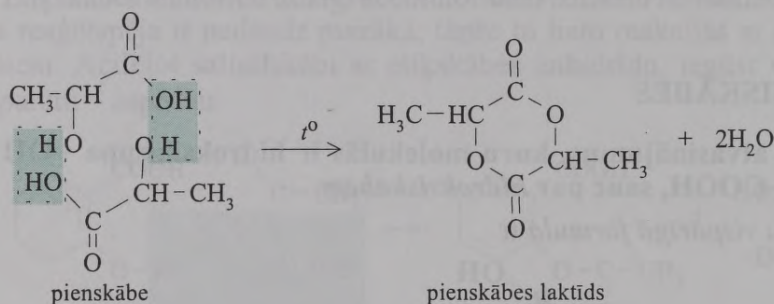
Hidroksiskābes veido sāļus reakcijās ar sārmim:



Pienskābei ir raksturīgas arī citas karbonskābju īpašības. Pienskābei reaģējot ar halogēnūdeņražiem, noris spirtiem raksturīgā reakcija – hidroksilgrupas nukleofila aizvietošana:



Paaugstinātā temperatūrā no hidroksiskābju molekulām atšķēlas ūdens. No divām  $\alpha$ -hidroksiskābes molekulām atšķēloties divām ūdens molekulām, veidojas ciklisks reakcijas produkts, ko sauc par **laktīdu**:



Hidroksiskābes ir izplatītas dabā. Svarīgākās no tām ir pienskābe, vīnskābe un citronskābe.

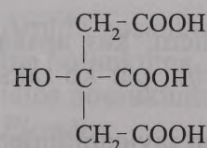
**Pienskābe**  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$  ir bezkrāsas kristāliska viela ar zemu kušanas temperatūru ( $25 - 26^\circ\text{C}$ ). Tā rodas, baktēriju iedarbībā rūgstot dažādiem ogļhidrātus saturošiem produktiem. Pienskābe sastopama skābā pienā, skābētos gurķos un skābētos kāpostos. Skābētajos produktos pienskābe uzkrājas. Ja tās koncentrācija pārsniedz 3%, tad tiek kavēta pūšanas baktēriju attīstība. Šo pienskābes konservanta īpašību izmanto piena produktu pārstrādē un dārzeņu skābēšanā.

Pienskābe veidojas muskuļaudos, veicot fizisku darbu.

**Vīnskābe**  $\text{HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH}$  ir bezkrāsas kristāliska viela, kas labi šķīst ūdenī. Vīnskābe sastopama vīnogās, pilādžogās un citos augļos. Dabā vīnskābe ir gan brīvā veidā, gan sāļu veidā. Vīnskābes sāļus sauc par **tartrātiem**.

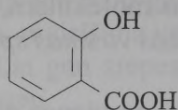
Vīnskābi izmanto pārtikas rūpniecībā un konditorejas rūpniecībā.

### Citronskābe



Citronskābe ir bezkrāsas kristāliska viela ar patīkamu skābu garšu, labi šķīst ūdenī. Tā sastopama augļos un ogās. Citronskābi izmanto pārtikas rūpniecībā, atspirdzinošu dzērienu pagatavošanā, kulinārijā. To lieto audumu krāsošanā un ārstniecības vielu ražošanā. Citronskābei ir svarīga nozīme dzīvo organismu vielmaiņas procesos.

## Salicilskābe



Salicilskābe ir aromātiskā hidroksiskābe. Tā ir bezkrāsas kristāliska viela, kas maz šķīst ūdenī. Salicilskābei piemīt antiseptiskas īpašības, tāpēc to lieto pārtikas produktu konservēšanā. Dabā salicilskābe sastopama kumelišu un vīgriežu ziedos. Salicilskābes metilestera glikozīds – salicīns sastopams vītola mizā, no kuras to pirmo reizi ieguva. No tā arī cēlies salicilskābes nosaukums\*. No salicilskābes iegūst pretsāpju un temperatūru pazeminošu ārstniecības vielu – *aspirīnu*.

## 7.3. MAZGĀŠANAS LĪDZEKĻI

**Mazgāšanas līdzekļi (deterģenti\*\*)** ir nepieciešami ķermeņa kopšanai, apģērba un dažādu virsmu tīrīšanai, mašīnu un ierīču mazgāšanai. Mazgāšanas līdzekļi ir dažādi – ziepes, veļas mazgājamie pulveri, šķidrie mazgāšanas līdzekļi, pastas, šampūni.

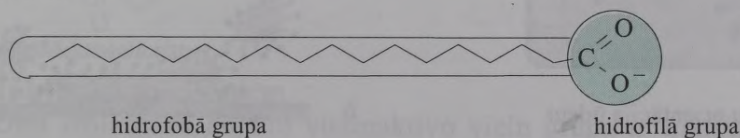
Visiem mazgāšanas līdzekļiem piemīt kopīga īpašība – spēja ūdens šķīdumā atdalīt netīrumus no mazgājamā materiāla un saistīt tos. Šī īpašība piemīt *virsmaktīvām vielām*, kas veicina mazgājamā materiāla un netīrumu saslapināšanos un putu veidošanos. Virsmaktīvā viela ir mazgāšanas līdzekļu galvenā sastāvdaļa.

**Virsmaktīvās vielas**, kas darbojas ūdens šķīdumā, ir organiski savienojumi, kuru molekulās ir *hidrofila grupa* ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COONa}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $-\text{OH}$  u.c.) un *hidrofoba grupa* (ogļūdeņraža atlikums  $\text{C}_8 - \text{C}_{20}$ ).

Pie virsmaktīvām vielām pieder ziepes, kas ir vissenākais mazgāšanas līdzeklis.

### 7.3.1. ZIEPES UN TO MAZGĀJOŠĀ DARBĪBA

Ziepju molekula sastāv no gara ogļūdeņraža atlikuma ( $\text{C}_{15} - \text{C}_{17}$ ) un karboksilātgrupas:



Izšķīdinot ziepes ūdenī, daļa ziepju molekulu nokļūst ūdens virspusē. Šo molekulu karboksilātgrupas mijiedarbojas ar ūdens molekulām, veidojot ūdeņraža saites. Hidrofobie ogļūdeņražu atlikumi atgrūžas no ūdens un tiecas ārā no tā (7.4. att.).

\* No latīņu valodas vārda *salix* – vītols.

\*\* No latīņu valodas vārda *deterģentis* – tāds, kas noslauka.

Ziepju šķīduma virsmu veido nepolāras ogļūdeņražu virknes, starp kurām ir ievērojami mazāki pievilkšanās spēki nekā starp polārajām ūdens molekulām, kas veido tīra ūdens virsmu. Šādā veidā ziepju klātie ūdens *virsmas spraigumu*.

Molekulas, kas atrodas uz robežvirsmas starp ūdeni un gaisu, no vienas puses saskaras ar citu fāzi – gaisu. Starp ūdens molekulām mijiedarbības spēki ir daudz stiprāki nekā starp ūdens un gaisa molekulām. Tāpēc ūdens virsma ir saspriegta. Pievienojot ūdenim ziepes, virsmas spraigums samazinās. Virsmas spraiguma samazināšanās atvieglo mazgājamā materiāla un netīrumu slāpināšanos.

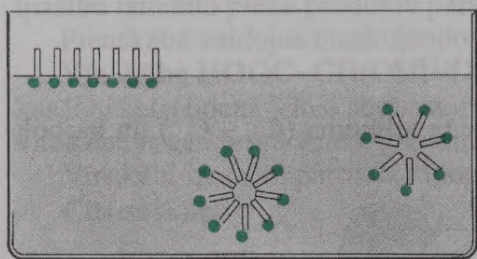
Ziepes samazina virsmas spraigumu arī uz robežvirsmas starp ūdeni un eļļu.

Ūdens šķīdumā esošās ziepju molekulas starpmolekulārās mijiedarbības rezultātā veido mazas lodītes – *micellas*. Ogļūdeņraža atlikumi ir vērsti uz micellas centru, bet hidrofilās karboksilātgrupas – uz ārpusi (sk. 7.4. att.).

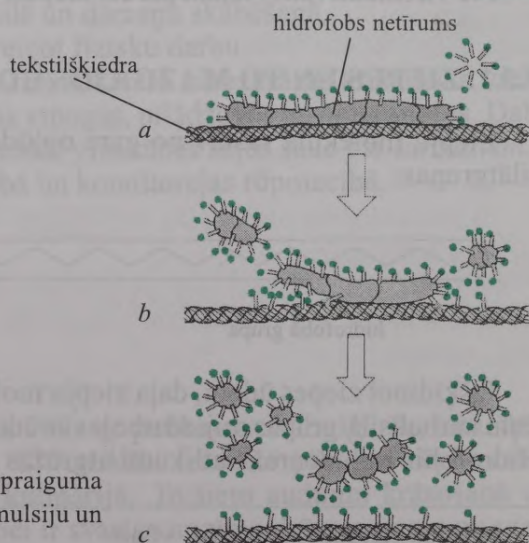
Ja mēģenē ielej ziepjūdeni, pievieno nedaudz eļļas un sakrata, veidojas pienam līdzīga duļķaina *emulsija*. Šāda sīkdispersa sistēma veidojas tāpēc, ka ziepes samazina virsmas spraigumu uz robežvirsmas starp eļļu un ūdeni. Ziepju molekulas veicina eļļas sadalīšanos sīkās daļiņās. Izveidojušies sīkie eļļas pilieniņi tiek saistīti lipofilajā micellas vidusdaļā. Emulsija kļūst stabila.

Ziepju molekulas saistās arī ar cietām, ūdenī nešķīstošām vielām. Saistoties ar cietām netīrumu daļiņām, ziepes veido sīkdispersu sistēmu – *suspensiju*.

**Ziepju mazgājošā darbība** pamatojas uz to spēju samazināt virsmas spraigumu. Vispirms ziepju molekulas aptver netīrumu daļiņas. Lipofilās alkilgrupas saistās ar nepolārajiem netīrumiem. Samazinās virsmas spraigums starp netīrumu daļiņām un ūdeni, un netīrumi atraujas no mazgājamās virsmas. Veidojas emulsijas un suspensijas, kas sastāv no ziepju micellām ar netīrumu daļiņām vidū (7.5. att.).



7.4. att. Ziepju molekulu orientācija ūdenī.

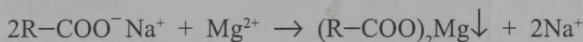


7.5. att. Ziepju mazgājošā darbība: virsmas spraiguma samazināšana (a), netīrumu atdalīšana (b) un emulsiju un suspensiju veidošana (c).

Mazgājošo darbību veicina arī putas, kas veidojas ziepju šķīdumā. Netīrumi pielīp pie putu gaisa pūslīšiem. Netīrumu atdalīšanos veicina arī mehāniska beršana, maisīšana un paaugstināta temperatūra.

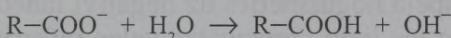
Lai gan ziepes ir plaši izplatīts mazgāšanas līdzeklis, tomēr tām piemīt daži trūkumi.

Ziepju mazgājošo darbību stipri mazina ciets ūdens, no kura ziepes izgulsnējas nešķīstošu magnija, kalcija un dzelzs sāļu veidā:



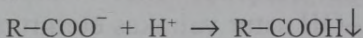
Ūdenī nešķīstošajiem kalcija un magnija sāļiem nepiemīt mazgājošā darbība, tie nogulsnējas uz mazgājamo iekārtu sienām, kā arī uz izmazgātajām drēbēm.

Ziepes ūdens šķīdumā daļēji hidrolizējas, veidojot bāzisku vidi:



Tas nelabvēlīgi iedarbojas uz dažām tekstilšķiedrām, piemēram, vilnu, zīdu, uz krāsām un jutīgu ādu.

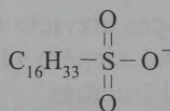
Ziepju mazgājošā darbība stipri samazinās skābā vidē, jo izgulsnējas ūdenī nešķīstošās augstākās karbonskābes:



### 7.3.2. SINTĒTISKĀS VIRSMĀKTĪVĀS VIELAS

Ziepju negatīvās īpašības rosināja meklēt jaunas virsmaktīvās vielas, kam būtu laba mazgājošā darbība un nebūtu ziepju negatīvo īpašību. Vistuvākie ziepju analogi ir savienojumi, kas satur garu, nepolāru ogļūdeņraža atlikumu ar polāru gala grupu. Pirmo sintētisko virsmaktīvo vielu molekulās līdzīgi ziepēm hidrofilā grupa bija *anjons*. Tagad ir pazīstamas arī *katjonu*, *nejonu* un *bipolārās virsmaktīvās vielas* (7.1. tab.).

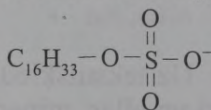
**Anjonu virsmaktīvās vielas.** Vistuvākie ziepju analogi ir *alkānsulfonāti* (alkānsulfoskābju sāļi ar garu oglekļa atomu virkni):



heksadekānsulfonāts

Tos iegūst no alkāniem.

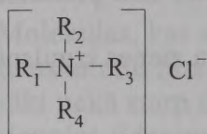
Otra izplatītākā anjonu virsmaktīvo vielu grupa ir *alkilhidrogēnsulfāti* (sērskābes monoesteri), kuru molekulās spirta atlikums ir gara alkilvirkne ( $C_{11} - C_{17}$ ):



heksadecilsulfāts

Anjonu virsmaktīvās vielas parasti lieto nātrija sāļu veidā.

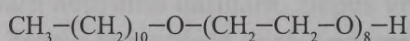
**Katjonu virsmaktīvās vielas.** Pazīstamākās katjonu virsmaktīvās vielas ir *tetraalkilamonija hlorīdi*, kuru molekulās hidrofilais centrs ir pozitīvi lādētais slāpekļa atoms, kas saistīts ar garām hidrofoba rakstura alkilgrupām:



Katjonu virsmaktīvās vielas mazgāšanā nedrīkst lietot kopā ar anjonu virsmaktīvajām vielām, jo notiks savstarpēja neitralizēšanās, veidojot ūdenī grūti šķīstošus sāļus, un šīs vielas pilnīgi zaudēs mazgātspēju.

Katjonu virsmaktīvajām vielām piemīt spēja nogulsnēties uz negatīvi lādētām virsmām, piemēram, tekstilšķiedrām. Tāpēc tās lieto izmazgātas veļas mīkstināšanai. Baktericīdo īpašību dēļ katjonu virsmaktīvās vielas izmanto par dezinficējošiem līdzekļiem un konservantiem.

**Nejonu virsmaktīvās vielas.** Šajos savienojumos hidrofilā grupa ir polāra molekulas daļa, kas ar ūdens molekulām spēj veidot ūdeņraža saites. Visbiežāk lieto *poliglikolēterus*, kas bez polārās gala grupas  $-OH$  satur vairākas ētergrupas, piemēram:



alkanolpoliglikolēteris

Nejonu virsmaktīvajām vielām piemīt laba mazgājošā darbība jau nelielās koncentrācijās un zemās temperatūrās. Tās nereaģē ar kalcija un magnija joniem. Alkilpoliglikolēterus izmanto veļas un trauku mazgāšanai un par emulgatoriem tehnikā.

**Bipolārās virsmaktīvās vielas.** To molekulās hidrofilā grupa ir bipolārs jons, kas vienlaikus satur pozitīvu un negatīvu lādiņu. Šīs vielas atstāj labvēlīgu ietekmi uz ādu un nekairina gļotādu. Bipolārās virsmaktīvās vielas izmanto šampūnu pagatavošanā. Lai gan tās ir arī labi mazgāšanas līdzekļi, finansiālu apsvērumu dēļ veļas mazgāšanai tās neizmanto.

Pēdējā laikā ziepju nozīme sadzīvē un tehnikā samazinās. Ziepes aizvieto *sintētiskie mazgāšanas līdzekļi*, kuriem ir lielāka mazgātspēja nekā ziepēm (10–30 reizes), mazāka pašizmaksa, pieejamas izejvielas un citas priekšrocības.

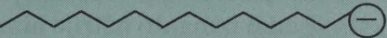
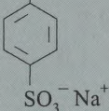

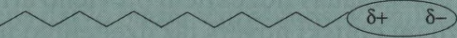

Sintētisko mazgāšanas līdzekļu sastāvā bez virsmaktīvajām vielām ir arī dažādas piedevas.

### 7.3.3. MAZGĀŠANAS LĪDZEKĻU PIEDEVAS

Veļas mazgāšana no ķīmiskā viedokļa ir sarežģīts process. Uz tekstilšķiedras var atrasties dažāda rakstura netīrumi – pārtikā lietojamie tauki un eļļas, minerāl-eļļas, putekļi, rūsa, dažādi krāsvielu un asiņu plankumi. Sintētiskā mazgāšanas līdzekļa sastāvā ir viena vai vairākas virsmaktīvās vielas un dažādas piedevas.

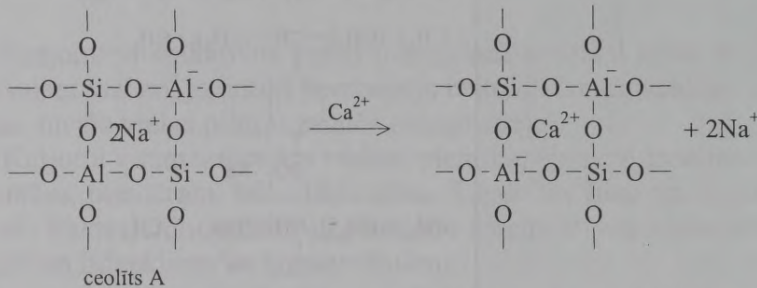
## Svarīgākās virsmaktīvās vielas

7.1. tabula

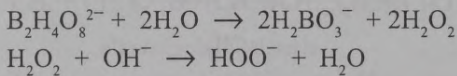
Nosaukums	Struktūrformula
<b>Anjonu virsmaktīvās vielas</b> 	
Ziepes	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}^- \text{Na}^+$
Alkilsulfāti	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ , $\text{R} = \text{C}_{11} - \text{C}_{17}$
Alkilbenzolsulfonāti	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$ 
Alkānsulfonāti	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}(\text{SO}_3^- \text{Na}^+)-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$
<b>Katjonu virsmaktīvās vielas</b> 	
Cetiltrimetilamonija hlorīds	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$
<b>Nejonu virsmaktīvās vielas</b> 	
Alkanolpoliglikolēteri	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ kur $n = 3 - 15$ , $\text{R} = \text{C}_8 - \text{C}_{18}$
Alkilfenolpoliglikolēteri	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ kur $n = 5 - 10$ ; $\text{R} = \text{C}_6 - \text{C}_{12}$
Alkānskābju amīdu poliglikolēteri	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CO}-\text{N} \begin{cases} (\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H} \\ (\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{H} \end{cases}$ kur $n, m = 0 - 2$
<b>Bipolārās virsmaktīvās vielas</b> 	
Cetildimetilglicīns	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$

Mazgāšanas līdzekļiem pievieno *ūdens mīkstinātājus*, kas samazina ūdens cietību un uzlabo mazgājošo darbību. Par ūdens mīkstinātāju agrāk izmantoja pentanātrijs trifosfātu, kas ar kalcija un magnija joniem veido ūdenī šķīstošu komplekso savienojumu. Taču šis fosforsaturošais savienojums piesārņo vidi.

Ūdens mīkstināšanai izmanto nātrijs alumīnija silikātu (ceolītu A), kas darbojas kā jonu apmainītājs. Nātrijs joni tiek apmainīti ar ūdenī esošajiem kalcija un magnija joniem:



Sintētiskajiem mazgāšanas līdzekļiem pievieno arī *balinātājus*. Par balinātāju parasti izmanto nātrijs perborātu. Sildot izdalās ūdeņraža peroksīds, kas bāziskā vidē veido perhidroksianjonu ( $\text{HO}_2^-$ ), kuram piemīt balinošas un dezinficējošas īpašības.



Dažiem mazgāšanas līdzekļiem pievieno arī *optiskos balinātājus*, kas saistās ar tekstilšķiedru un optiski novērš tās dzeltenīgo nokrāsu. Balta veļa pēc apstrādes ar optisko balinātāju izskatās žilbinoši balta.

Sintētiskajiem mazgāšanas līdzekļiem pievienojot *fermentus*, vieglāk iztīrāmi asiņu, piena, šokolādes un citi olbaltumvielas saturoši traipi, kurus parasti grūti izmazgāt.

Mazgāšanas līdzekļiem, kas paredzēti veļas mazgājamām mašīnām, pievieno *putu stabilizatorus* vai *dzēsējus*. Stipri putojoši mazgāšanas līdzekļi traucē mazgāšanas procesu, it īpaši trumuļtipa veļas mazgājamās mašīnās. Putas gan veicina mazgājošo darbību, tomēr putu daudzums neraksturo mazgāšanas līdzekļa kvalitāti.

Lai aizsargātu veļas mazgājamās mašīnas daļas, kas saskaras ar sārmainu ūdeni, mazgāšanas līdzekļiem pievieno *korozijas inhibitoru*.

Neitrālos sāļus pievieno pulverveida līdzekļiem, lai tie būtu birstoši un labāk uzglabātos (7.5. tab.).

Sintētisko mazgāšanas līdzekļu sastāvā ietilpst arī citas piedevas, kas veicina to mazgājošo darbību un uzlabo mazgāšanas kvalitāti.

Dažādas piedevas pievieno arī ziepēm. Tualetes ziepju iegūšanai izmanto cietās ziepes, kas iegūtas no augstas kvalitātes taukiem. Tām pievieno smaržvielas, piedevas ādas mīkstināšanai (lanolīnu), dezodorantus, stabilizatorus (antioksidantus) un krāsvielas.

## Sintētiskā mazgāšanas līdzekļa sastāvs (piemērs)

7.5. tabula

Sastāvdaļa	Masas daļa, %
Virsmaktīvā viela	10 – 15
Ūdens mikstinātājs	30 – 40
Balinātājs	20 – 30
Optiskais balinātājs	0,1 – 0,3
Fermenti	0,5 – 0,8
Pretkorozijas līdzeklis	3 – 6
Putu stabilizatori un dzēseji	2 – 3
Smaržviela	0,1 – 0,2
Neitrālie sāļi	40

## 7.3.4. MAZGĀŠANAS LĪDZEKĻU IETEKME UZ VIDU

Līdz pat 60. gadu sākumam mazgāšanas līdzekļos plaši izmantoja virsmaktīvās vielas ar sazarotām alkilgrupām. Tās bija viegli sintezējamas, un tām piemita teicama mazgājošā darbība. Taču kanalizācijas vados, kā arī upēs un ezeros, kur ieplūda mazgāšanas atūdeņi, veidojās putu grēdas. Tās apdraudēja ūdens dzīvās būtnes. Izrādījās, ka šādas virsmaktīvās vielas ļoti grūti noārdās baktēriju iedarbībā. Tagad izmanto savienojumus ar nesazarotām alkilgrupām.

Palielināts fosfora mēslojuma daudzums veicina ūdens augu, aļģu augšanu un vairošanos. Tas savukārt izraisa ūdens dzīvo būtnu vairošanos. Rezultātā palielinās arī augu un dzīvnieku atlieku daudzums, tāpēc masveidā sāk vairoties baktērijas. Tās savukārt patērē daudz skābekļa, un ūdens dzīvniekiem un zivīm sāk trūkt skābekļa. Anaerobo baktēriju (tās var dzīvot bez skābekļa) darbības rezultātā veidojas arī daudz kaitīgu savienojumu: metāns, amonjaks, sērūdeņradis. Tāpēc ūdens mikstināšanai polifosfātus aizvieto ar citām vielām, piemēram, ar ceolītu A.

Dabu piesārņo arī balinātāji, kuru iedarbība ir agresīva. Optiskie balinātāji paliek uz tekstilšķiedru virsmas un līdz ar to nonāk saskarē ar ādu. Tie var izraisīt alerģiju.

Uz ādu iedarbojas arī fermenti, un tie atsevišķos gadījumos var izraisīt kairinājumu.

## KOPSAVILKUMS

Karbonskābju *vispārīgā formula* ir  $R-COOH$ . To *funkcionālā grupa* ir karboksilgrupa  $-COOH$ .

No alkāniem atvasinātās karbonskābes sauc par alkānskābēm, bet no arēniem atvasinātās – par arēnkarbonskābēm. Izplatītākajām karbonskābēm lieto triviālos nosaukumus.

Karbonskābju molekulas gāzveida stāvoklī veido dimērus, tāpēc to viršanas temperatūras ir augstas. Zemākās alkānskābes labi šķīst ūdenī.

Karbonskābju īpašības nosaka *karboksilgrupa*, kura sastāv no *karbonilgrupas* un *hidroksilgrupas*.

Alkānskābēm *aciditāte* ir mazāka nekā neorganiskajām skābēm. To paaugstina aizvietotāji ar negatīvu indukcijas efektu (-I). Karbonskābes viegli veido *sāļus*, jo rodas stabils *karboksilātjons*.

Karbonskābes veido *esterus*, *halogenīdus*, *anhidrīdus* un *amīdus*. Karbonskābju atvasinājumu veidošanās formāli ir *aizvietošanas reakcija*, bet tā noris pēc *pievienošanas-atšķelšanas mehānisma*.

Svarīgākās karbonskābes ir metānskābe (skudrskābe), etānskābe (etiķskābe), etāndiskābe (skābeņskābe) un benzolkarbonskābe (benzoscābe).

Karbonskābju funkcionālo atvasinājumu molekulās aizvietota ir karboksilgrupas -COOH hidroksilgrupa -OH.

*Esterus* RCOOR' izmanto par smaržvielām pārtikas rūpniecībā. Ūdens šķīdumā bāzes vai skābes klātienē esteri hidrolizējas par karbonskābi un spirtu.

Augstāko karbonskābju un propāntriola-1,2,3 (glicerīna) esterus sauc par *taukiem*, kas ietilpst dzīvo organismu sastāvā. Tauku hidrolizē bāziskā vidē iegūst *ziepes (pārziepjošanas reakcija)*.

Esterus veido arī neorganiskās skābes – sērskābe, slāpekļskābe, fosforskābe.

*Karbonskābju hlorīdi* RCOCl ir atvasinājumi ar augstu reaģētspēju. Tos izmanto esteri, anhidrīdu un amīdu iegūšanai. Ūdens klātienē karbonskābju hlorīdi hidrolizējas par karbonskābi un hlorūdeņradi. *Acilējot* benzolu ar acetilhlorīdu katalizatora AlCl<sub>3</sub> klātienē, iegūst aromātisko ketonu.

*Karbonskābju anhidrīdi* (RCO)<sub>2</sub>O viegli hidrolizējas, veidojot karbonskābi. Tos izmanto par acilējošiem reaģentiem. Salicilskābei reaģējot ar etiķskābes anhidrīdu, iegūst acetilsalicilskābi (*aspirīnu*).

*Karbonskābju amīdi* RCONH<sub>2</sub> ir stabili savienojumi. *Urīnvielu* (ogļskābes diamīdu) H<sub>2</sub>NCONH<sub>2</sub> izmanto polimēru ražošanā un lauksaimniecībā par slāpekļa mēslojumu.

Pie *mazgāšanas līdzekļiem* pieder ziepes un dažādi *sintētiskie mazgāšanas līdzekļi*. To galvenā sastāvdaļa ir *virsmaktīvā viela*, kuras uzbūvē ietilpst *hidrofīlā grupa* un *hidrofobā grupa*.

Ziepju un citu virsmaktīvo vielu *mazgājošā darbība* balstās uz spēju samazināt *virsmas spraigumu*, atdalīt netīrumus un saistīt tos. Ziepju molekulas ūdens šķīdumā veido *micellas*, kas piesaista netīrumu daļiņas. Rodas sīkdispersas sistēmas – *emulsijas* un *suspensijas*. Mazgājošo darbību veicina *putas*.

Ziepēm atšķirībā no sintētiskajiem mazgāšanas līdzekļiem ir maza mazgātspēja cietā ūdenī un skābā vidē. Ziepes ūdenī daļēji hidrolizējas, veidojot bāzisku vidi, kas ir kaitīga jutīgai ādai, kā arī vilnas un zīda izstrādājumiem.

Sintētiskās virsmaktīvās vielas iedala četrās grupās: *anjonu*, *katjonu*, *nejonu* un *bipolārās virsmaktīvās vielas*.

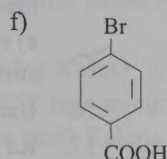
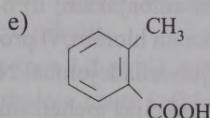
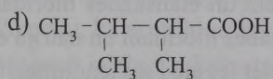
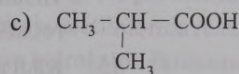
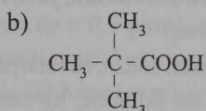
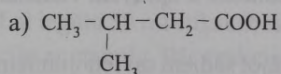
Mazgāšanas līdzekļa sastāvā ietilpst dažādas *piedevas*: ūdens mīkstinātājs, bali-nātājs, optiskais balinātājs, ferments, pretkorozijas līdzeklis, putu stabilizators un dzēsējs, smaržviela un neitrālie sāļi.

Mazgāšanas līdzekļi un to piedevas piesārņo vidi.



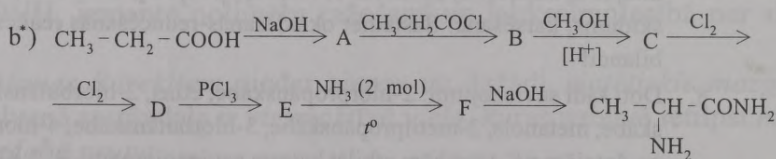
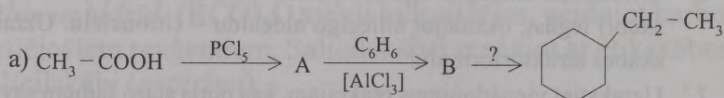
## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

1. Kas ir karbonskābes, un kā tās var iedalīt?
2. Kas ir karboksilājons, un kāda ir tā uzbūve? Vai tas var pastāvēt a) skābā vidē, b) bāziskā vidē, c) neitrālā vidē?
3. Kāpēc karbonskābes veido sāļus vieglāk nekā spirti? Izskaidrojiet to no savienojumu uzbūves viedokļa!
4. Nosauciet pēc IUPAC nomenklatūras šādus savienojumus:



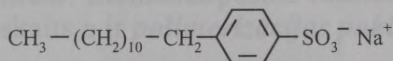
5. Uzrakstiet šādu skābju struktūrformulas: a) propionskābe, b\*) izosviestskābe, c)  $\alpha$ -bromaldriānskābe, d)  $\beta$ -hlorpropionskābe, e) skudrskābe, f) 2-hidroksibenzoskābe (salicilskābe), g) *m*-nitrobenzoskābe!
6. Citronu un eikaliptu eļļā ietilpstošo citrolēnskābi (3,7-dimetiloktēn-2-karbonskābi) iegūst, oksidējot attiecīgo aldehīdu – citronelālu. Uzrakstiet aldehīda un skābes struktūrformulu!
- 7.\* Uzrakstiet vienādojumus reakcijām, kas noris starp šādiem savienojumiem norādītajos apstākļos: a) butanols-1,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , karsēšana; b) toluols,  $\text{KMnO}_4$  šķīdums, karsēšana! Sastādiet oksidēšanās-reducēšanās reakciju jonu-elektronu bilanci!
8. Doti šādi savienojumi: 2-hlorpropānskābe, etīns, 2-hlorbutānskābe, trifluoretānskābe, metanols, 2-metilpropānskābe, 3-hlorbutānskābe, 4-hlorbutānskābe. Kura no dotajām  $\text{pK}_a$  vērtībām atbilst katram savienojumam: -3; 2,83; 2,86; 4,05; 4,52; 4,86; 16; 22? Paskaidrojiet aciditātes atkarību no savienojumu struktūras!
- 9.\* Dots divu skābju maisījums, kas sastāv no 1 mol skābes A, kuras  $\text{pK}_a=2$ , un 1 mol skābes B, kuras  $\text{pK}_a=4$ . Vai var pilnīgi atdalīt skābes vienu no otras, maisījumu neutralizējot ar 1 mol nātrija sārma?
10. Uzrakstiet vienādojumus reakcijām, kurās no propānskābes var iegūt šādus atvasinājumus: a) anhidrīdu, b) metilesteri, c) bromīdu, d) amīdu!
11. Uzrakstiet reakciju vienādojumus atbilstoši šādām shēmām:
  - a)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Br} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{COOH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ ;
  - b)  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow \text{BrCH}_2 - \text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{HC} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \rightarrow \text{aspirīns!}$
- 12.\* Uzrakstiet reakciju vienādojumus šādām vairākstadiju sintēzēm:
  - a)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COONa}$ ,
  - b)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOC}_3\text{H}_7$ ,

- c)  $\text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CONH}_2$ ,  
 d)  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-COCl}$ ,  
 e) toluols  $\rightarrow$  3-nitrobenzoscābe,  
 f) toluols  $\rightarrow$  4-brombenzoscābe!
13. Ar kādām ķīmiskām reakcijām var atšķirt a) metānskābi no etānskābes, b) oktānskābi no oktanola-2, c) heptānskābi no heptanona-3, d) stearīnskābi no oleīnskābes, e) benzoscābi no 4-metilfenola?
14. Salīdziniet alkānskābju esteru viršanas temperatūras ar alkānskābju un alkanolu viršanas temperatūrām, ja to molekulmasas ir aptuveni vienādas! Kā var izskaidrot atšķirības?
15. Kādi produkti rodas, savstarpēji reaģējot šādiem savienojumiem: a) propānskābes hlorīdam un ūdenim, b) etanolam un butānskābes hlorīdam, c) benzoscābes hlorīdam un amonjakam, d) benzolam un etānskābes hlorīdam  $\text{AlCl}_3$  klātienē, e) etānskābei un hloram, f) propānskābes hlorīdam un nātrija etanoātam! Uzrakstiet reakciju vienādojumus! Nosauciet iegūtos savienojumus!
- 16.\* Uzrakstiet reakcijas mehānismu etānskābes hlorīda reakcijai ar amonjaku!
17. Kā veikt šādas pārvērtības:  
 a)  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_3$ ,  
 b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$ ?
18. Uzrakstiet reakciju vienādojumus pēc šādām shēmām:



- 19.\* Sildot savienojumu  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$  nātrija sārma ūdens šķīdumā, veidojas metanols un savienojums  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2$ . Savienojumu  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2$  paskābinot, iegūst skābi  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ , kura karsējot pārvēršas par oglekļa(IV) oksīdu un propānskābi. Nosakiet izejvielas struktūru!
20. Nosauciet hidroksiskābju svarīgākās ķīmiskās īpašības! Uzrakstiet atbilstošo reakciju vienādojumus!
21. Kur izmanto pienskābi un salicilskābi?
22. Ko sauc par virsmaktīvām vielām?
- 23.\* Vai ir iespējams mazgāt neūdens (nepolārā) vidē? Spriedumu pamatojiet!
24. Kādēļ traipus ieteicams iztīrīt nekavējoties?
25. Kāpēc ziepju mazgājošā darbība samazinās skābā vidē un cietā ūdenī? Uzrakstiet attiecīgo reakciju vienādojumus! Kāpēc sintētisko mazgāšanas līdzekļu mazgājošā darbība skābā vidē un cietā ūdenī nesamazinās? Atbildi pamatojiet!

26. Lielākajai daļai tekstilšķiedru piemīt negatīvs lādiņš. Vai šādu apģērbu mazgāšanai labāk izvēlēties mazgāšanas līdzekli, kas satur anjonu vai katjonu virsmaktīvo vielu?
27. Daudzu mazgāšanas līdzekļu sastāvā ir šāda anjonu virsmaktīvā viela:



To iegūst trīspakāpju sintēzē no benzola, izmantojot oleumu, nātrija hidroksīdu un hloralkānu. Uzrakstiet reakciju vienādojumus un nosauciet iegūtos produktus!

28. Lai iegūtu 50 ml etiķskābes etilestera ( $\rho = 0,9 \text{ g/ml}$ ), izmantoja acetilhlorīda reakciju ar etanolu. Pēc reakcijas šķīdumu neitralizēja ar nātrija hidroksīda šķīdumu. Cik mililitru 10% nātrija hidroksīda šķīduma ( $\rho = 1,109 \text{ g/ml}$ ) izlietoja, ja etanolā izšķīda 2/3 no kopējā hlorūdeņraža tilpuma, bet pārējais izdalījās gāzes veidā? Pieņemt, ka acetilhlorīds izreaģēja pilnīgi.
29. Mēģenē ieleja 5 ml skudrskābes ( $\rho = 1,2 \text{ g/ml}$ ), pievienoja 1 g  $\text{KMnO}_4$  un lēni karsēja. Izdalījās gāze, kuru burbuļoja cauri kaļķūdenim. Cik liels minimālais kaļķūdens tilpums vajadzīgs, lai pilnīgi uztvertu izdalījušos gāzi? Kalcija hidroksīda šķīdība ir 0,17 g/100 g ūdens.
30. Par līdzekli pret odiem (repelentu) izmanto ftalskābes dimetilesteri. Cik liela masa naftalīna nepieciešama, lai, to oksidējot ar  $\text{KMnO}_4$ , iegūtu tik lielu masu ftalskābes, no kuras varētu pagatavot 1 l 10% ftalskābes dimetilestera šķīduma etanolā? Abu reakciju iznākumi ir 80%.
31. Ziepjū burbuļa diametrs ir 5 cm, tā plēvītes biezums – aptuveni  $10^{-3} \text{ mm}$ . Ziepjū šķīduma blīvums  $\rho_z \approx 1,2 \text{ g/ml}$ , gaisa blīvums  $\rho_g = 1,2 \text{ g/l}$ . Cik liela ir ziepjū burbuļa masa?
32. 20 ml pienskābes ( $\rho = 1,206 \text{ g/ml}$ ) sajauc ar 50 ml etanola ( $\rho = 0,8 \text{ g/ml}$ ) un 0,5 ml koncentrētas sērskābes. Maisījumu karsēja. Ieguva produktu, kura molmasa 146 g/mol. Uzrakstiet reakcijas vienādojumu! Cik mililitru ūdens izdalījās šajā reakcijā, ja reakcijas iznākums ir 70%?
33. Nezināma organiska savienojuma elementānālies rezultāti ir šādi: 41,38% C, 3,45% H un 55,17% O. Savienojuma molmasa ir 116 g/mol. Tā ūdens šķīdumam ir skāba reakcija. Titrējot 10 ml šā savienojuma ūdens šķīduma ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) fenolftaleīna klātienē līdz indikatora krāsas maiņai, izlietoja 20 ml nātrija hidroksīda šķīduma ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ). Savienojums atkrāso bromūdeni. Nosakiet savienojuma struktūrformulu!

## 8. SINTĒTISKIE LIELMOLEKULĀRIE SAVIENOJUMI

Pirms 100 gadiem tika radīti pirmie mākslīgie lielmolekulārie savienojumi – celuloīds (1869), viskoze (1892), galalīts (1897). Tos ieguva, ķīmiski modificējot dabiskās makromolekulas – celulozi un proteīnus (olbaltumvielas).

Pirmo sintētisko lielmolekulāro savienojumu ieguva 1907. gadā. Tas bija bakelīts. Sākās intensīvu pētījumu un jaunu polimērmateriālu meklējumu periods. Bez īpašiem panākumiem pagāja aptuveni 30 gadu. Straujš pavērsiens lielmolekulāro savienojumu ķīmijā bija kaprona, neilona, polistirola, polietilēna un polivinilhlorīda iegūšana.

Tagad ir radīti sintētiskie lielmolekulārie savienojumi, ar kuriem var aizstāt dabiskos materiālus – koku, metālu, stiklu un dabiskās šķiedras. Jaunākie sintētiskie materiāli īpašību ziņā pat pārspēj dabiskos materiālus, tā atrisinādami ne vienu vien problēmu tehnikā un medicīnā.

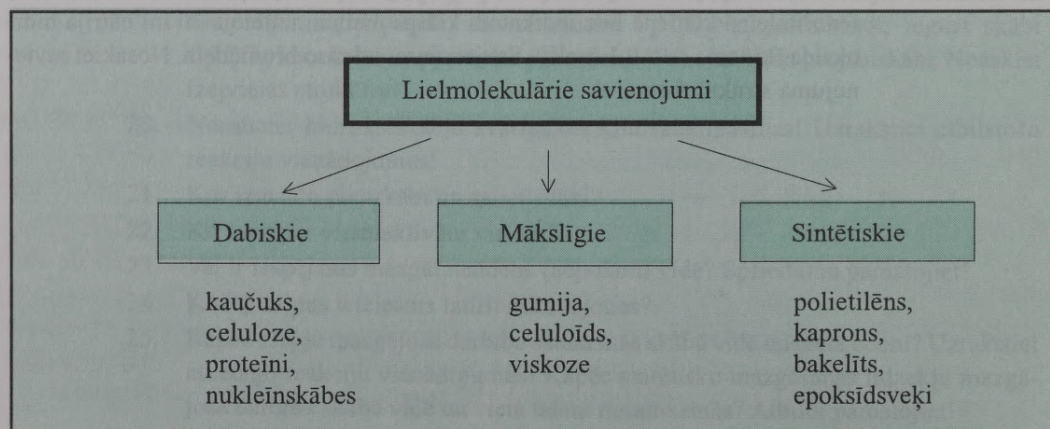
Pēdējā laikā jaunus polimērmateriālus ar vēlamām īpašībām galvenokārt iegūst, modificējot jau esošos lielmolekulāros savienojumus.

**Lielmolekulārie savienojumi jeb polimēri ir savienojumi, kuriem ir liela molekulmasa.**

Visus lielmolekulāros savienojumus pēc izcelsmes var iedalīt trīs grupās (8.1. shēma).

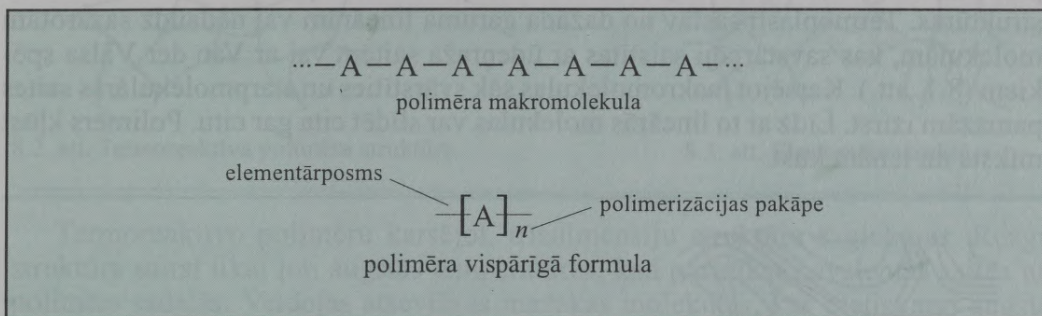
**Lielmolekulāro savienojumu iedalījums**

8.1. shēma



*Sintētiskie lielmolekulārie savienojumi ir tādi polimēri, kas iegūti sintēzes procesā no mazmolekulāriem savienojumiem – monomēriem.*

Polimēru molekulas sauc par **makromolekulām**. Tās veidojas, daudziem monomēriem savstarpēji saistoties. Posmus, kas makromolekulā atkārtojas, sauc par **elementārposmiem**. Elementārposms raksturo polimēra sastāvu un uzbūvi. Elementārposmu skaits  $n$  ir **polimerizācijas pakāpe**.



Iegūstot sintētiskos lielmolekulāros savienojumus, monomēra atlikumi saistās savā starpā ar kovalentajām saitēm, veidojot garas virknes – makromolekulas. Piemēram, no etilēna  $CH_2=CH_2$  veidojas polietilēns, kura elementārposms ir  $-CH_2-CH_2-$  un vispārīgā formula  $-[CH_2-CH_2]_n-$ .

Polimēra makromolekulu raksturo **polimerizācijas pakāpe  $n$**  un polimēra **molekulmasa  $M$** :

$$n = \frac{M}{M_0},$$

kur  $M_0$  ir elementārposma molekulmasa.

Polimerizācijas pakāpe dažādiem polimēriem var būt ļoti atšķirīga. Tā atšķiras arī viena un tā paša polimēra dažādām makromolekulām, t.i., visām molekulām nav vienāds garums. Polimerizācijas pakāpe un molekulmasa, ko nosaka eksperimentāli, ir *vidējie lielumi*. Polimerizācijas pakāpe parasti sniedzas simtos un tūkstošos, relatīvā molekulmasa ir ap  $10^5$  un lielāka.

Par makromolekulām parasti sauc molekulas, kuru relatīvā molekulmasa ir lielāka par 10 000. Lielmolekulāro savienojumu īpašības daudzējādā ziņā atšķiras no atbilstošo monomēru īpašībām.

## 8.1. POLIMĒRU IEDALĪJUMS

Polimērus var iedalīt pēc dažādām pazīmēm: *pēc sastāva, uzbūves, iegūšanas veida un īpašībām*.

Polimēru apstrādē un dažādu izstrādājumu izgatavošanā svarīga ir polimēru izturēšanās karsējot. Pēc izturēšanās karsējot polimērus iedala *termoplastiskajos polimēros* un *termoreaktīvajos polimēros*.

### 8.1.1. TERMOPLASTISKIE POLIMĒRI

**Polimērus, kuri termiskās apstrādes laikā nezaudē spēju mainīt savu formu, t.i., saglabā plastiskumu, sauc par *termoplastiskajiem polimēriem*.**

*Termoplastiskajiem polimēriem* (termoplastiem) nav noteiktas kušanas temperatūras. Karsējot tie vispirms kļūst mīksti un pēc tam plašā temperatūru intervālā pāriet šķidrā (*viskozi tekošā*) stāvoklī. Pakāpeniskā sašķidrināšanās izriet no to struktūras. Termoplasti sastāv no dažāda garuma lineārām vai nedaudz sazartotām molekulām, kas savstarpēji saistītas ar ūdeņraža saitēm vai ar Van der Vālsa spēkiem (8.1. att.). Karsējot makromolekulas sāk svārstīties un starpmolekulārās saites pamazām izirst. Līdz ar to lineārās molekulas var slidēt cita gar citu. Polimērs kļūst mīksts un lēnām kūst.



8.1. att. Termoplastiskā polimēra struktūra.

Šo īpašību izmanto termoplastisko polimēru apstrādē. Paaugstinātā temperatūrā tos ar dažādām metodēm (liešanu, presēšanu u.c.) izveido vajadzīgajā formā. Atzdesējot iegūst cietu, noteiktas formas izstrādājumu. Karsēšanu un atzdesēšanu iespējams atkārtot.

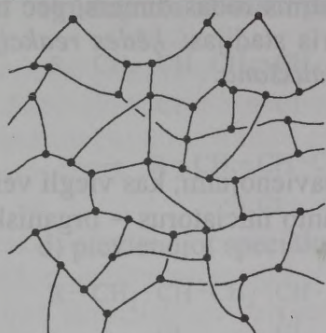
Pie termoplastiskajiem polimēriem pieder *polietilēns, polistirols, neilons* un *kaprons*.

### 8.1.2. TERMOREAKTĪVIE POLIMĒRI

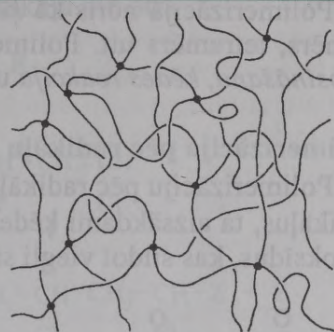
**Polimērus, kuri karsējot pārvēršas par cietiem, nekūstošiem un nešķīstošiem materiāliem, sauc par *termoreaktīvajiem polimēriem*.**

*Termoreaktīvie polimēri*, paaugstinot temperatūru, nekļūst mīksti vai šķidri. Tiem nevar termiski mainīt formu. Šādas īpašības pamatā ir makromolekulu režģveida struktūra. Monomēra atlikumi, savstarpēji saistoties ar kovalentām saitēm, veido blīvu trīsdimensiju režģi (8.2. att.).

Termoreaktīvo polimēru paveids ir *elastomēri*, kuru molekulām režģa struktūra ir reta, neblīva (8.3. att.). Starp režģa krustpunktiem molekula var brīvi svārstīties – izstiepties un atkal saritināties. Šie polimēri ir elastīgi.



8.2. att. Termoreaktīvā polimēra struktūra.



8.3. att. Elastomēra struktūra.

Termoreaktīvo polimēru karsējot, trīsdimensiju struktūra saglabājas. Režģa struktūra sairst tikai ļoti augstās temperatūrās, kad pārtrūkst kovalentās saites un polimērs sadalās. Veidojas atsevišķas mazākas molekulas, kas pietiekami augstā temperatūrā sadalās pilnīgi, un polimērs pārogļojas.

Termoreaktīvā polimēra izstrādājumi vēlamajā formā jāiegūst jau sintēzes procesā. Vispirms iegūst nepilnīgi “sašūtu” materiālu (prespulveri), kuru ievieto presformā un karsē. Veidojas šķērssaites, un materiāls cietē. Termoreaktīvā materiāla izstrādājumus pēc sacietēšanas var apstrādāt tikai mehāniski – zāģēt, urbt, slīpēt.

Pie termoreaktīvajiem polimēriem pieder *bakelīts*, pie elastomēriem – *kaučuki*.

## 8.2. LIELMOLEKULĀRO SAVIENOJUMU IEGŪŠANAS METODES UN SVARĪGĀKIE PĀRSTĀVJI

Sintētisko lielmolekulāro savienojumu iegūšanas metodes pamatojas uz  $\pi$  saites pārtrūkšanu monomēru molekulās un uz monomēru funkcionālo grupu reakcijām. Jaunus polimērus var iegūt arī, ķīmiski modificējot polimērus.

### 8.2.1. POLIMERIZĀCIJAS REAKCIJAS UN TO PRODUKTI

**Polimerizācijas reakcijās polimēra molekula veidojas, monomēru molekulās pārtrūkstot  $\pi$  saitēm un šīm molekulām pakāpeniski savienojoties garās virknēs. Polimerizācija ir ķēdes reakcija.**

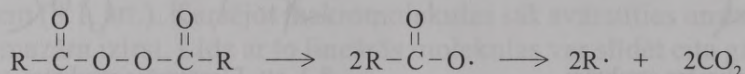
Polimerizācijas reakcijas izejviela ir nepiesātināts monomērs, kura molekulā ir, piemēram, divkārsnā saite  $C=C$  vai  $C=O$ . Polimerizēties spēj arī daži nestabilie cikliskie savienojumi (piemēram, cikliskie ēteri).

Polimerizācijas reakciju ierosina katalizatori vai speciāli savienojumi – *iniciatori*. Atkarībā no monomēra uzbūves un iniciatora veida polimerizācija noris pēc radikāļu vai jonu mehānisma. Polimerizāciju pēc radikāļu mehānisma var ierosināt arī termiski vai fotoķīmiski.

Polimerizācija noris kā *ķēdes reakcija*, kurā vispirms rodas dimērs, pēc tam trimērs, tetramērs utt. Polimerizācijas reakcijai ir trīs stadijas: *ķēdes reakcijas ierosināšana*, *ķēdes reakcija* un *ķēdes reakcijas pārtraukšana*.

### Polimerizācija pēc radikāļu mehānisma

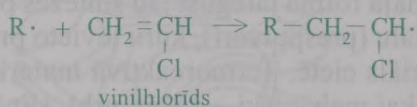
Polimerizāciju pēc radikāļu mehānisma ierosina savienojumi, kas viegli veido radikāļus, tā aizsākdami ķēdes reakciju. Parasti izmanto iniciatorus – organiskos peroksīdus, kas sildot viegli sadalās par radikāļiem:



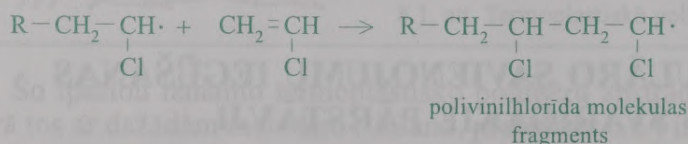
Ķēdes reakcijas ierosināšana ir polimerizācijas reakcijas lēnākā stadija. Tai seko tūkstošiem reakciju, kuru rezultātā pirmajam radikālim pa vienai pievienojas arvien jaunas monomēra molekulas, un radikālis kļūst garāks. Polimēra virkne aug.

Polimerizācijas procesā var izdalīt trīs stadijas.

#### 1. Ķēdes reakcijas ierosināšana:



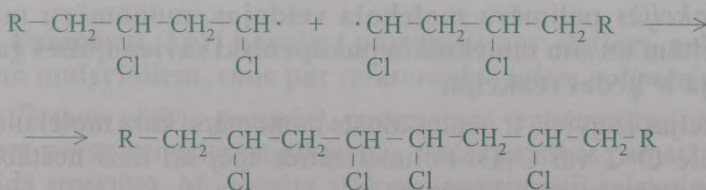
#### 2. Ķēdes reakcija (polimēra virknes augšana):



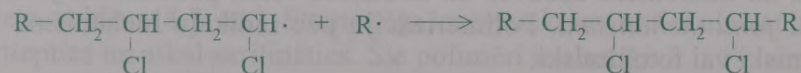
Polimēra virknes augšana noris ātri – tā ilgst tikai dažas sekundes. Makromolekulas augšana beidzas, kad ir izreaģējuši visi radikāļi.

3. *Ķēdes reakcijas pārtraukšana* (polimēra virknes apraušana) var norisināties dažādos veidos:

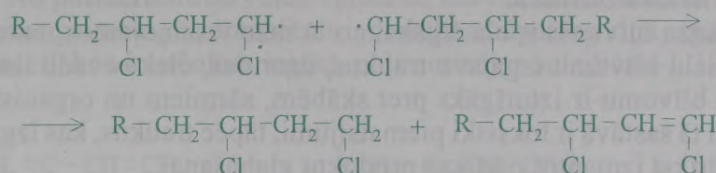
#### a) diviem makroradikāļiem savienojoties



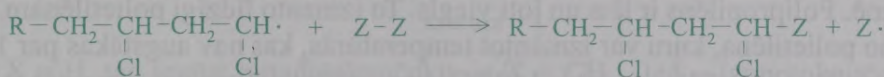
#### b) makroradikāļiem savienojoties ar iniciatora veidoto radikāli



c) ūdeņraža atomam pārejot no viena makroradikāļa pie otra



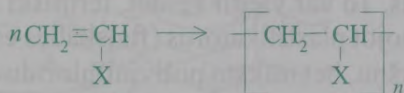
d) pievienojot speciālus inhibitorus



**Polimerizācijas inhibitori** ir savienojumi, kurus pievieno polimerizācijas procesā makromolekulas garuma regulēšanai. Inhibitori veido stabilus radikāļus, kas ķēdes reakciju nespēj turpināt.

Ķēdes augšana bieži vien apraujas patvaļīgi, jo jebkurā brīdī var savstarpēji savienoties divi reakcijas maisījumā esoši radikāļi. Tāpēc arī visām makromolekulām nav vienāds garums. Izvēloties piemērotākos polimerizācijas reakcijas apstākļus, var regulēt polimēra vidējo molekulmasu.

Alkēnu un to atvasinājumu polimerizāciju var attēlot ar šādu vispārīgu shēmu:



kur X = CH<sub>3</sub>, Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CN, OH, COOH, NH<sub>2</sub>, COOCH<sub>3</sub>.

### Polimerizācija pēc jonu mehānisma

Ja ķēdes reakciju iniciē katjons (piemēram, stipra skābe, kuras molekulā ir H<sup>+</sup>), tad augošā polimēra virkne ir makrokatjons. Iniciējot ķēdes reakciju ar anjonu (piemēram, ar stipru bāzi nātrija amīdu, kura molekulā ir amīdjons NH<sub>2</sub><sup>-</sup>), reakcijā veidojas makroanjonu. Polimerizācija pēc jonu mehānisma principā neatšķiras no polimerizācijas pēc radikāļu mehānisma.

Polimerizācijas reakcijas parasti notiek augstā temperatūrā un spiedienā. Reakcijas apstākļi ir atkarīgi no monomēru uzbūves. Polimerizācijas reakcijās neizdalās blakusprodukti. Tāpēc polimēram, ko iegūst polimerizācijas reakcijā, un monomēram, no kura polimērs iegūts, ir vienāds elementsastāvs, bet dažāda uzbūve un molekulmasa.

Polimerizācijas reakcijās parasti iegūst termoplastiskos polimērus. Izplatītākie ir polimēri, kas iegūti no monomēriem, kuru molekulā ir divkāršā saite C=C. Polimerizācijas reakcijās iegūst polietēnu, polipropēnu, polistirolu, polivinilhlorīdu, politetrafluoretēnu, polivinilacetātu, polimetilmetakrilātu, poliakrilnitrilu, kā arī sintētiskos kaučukus.

**Polietēns** (polietilēns) atkarībā no iegūšanas apstākļiem ir ar dažādām īpašībām. Polimerizējot etēnu augstā spiedienā (100–300 MPa), rodas daļēji sazarots polimērs ar *mazu blīvumu*. Veicot polimerizāciju zemā spiedienā (0,1 MPa)

Cīglera–Natas\* katalizatoru (trietilalumīnija un titāna hlorīda) klātienē, iegūst nesazarotu polimēru ar *lielāku blīvumu*.

Polietilēns ar mazu blīvumu ir elastīgāks, no tā ražo iesaiņojamos materiālus. No polietilēna ar lielu blīvumu izgatavo traukus, caurules, elektro vadu izolāciju. Polietilēns ar lielu blīvumu ir izturīgāks pret skābēm, sārmjiem un organiskajiem šķīdinātājiem. Taču tā sastāvā ir toksiski piemaisījumi, tāpēc traukus, kas izgatavoti no šī polimēra, nedrīkst izmantot pārtikas produktu glabāšanai.

**Polipropēnu** (polipropilēnu) iegūst zemā spiedienā Cīglera–Natas katalizatoru klātienē. Polipropilēns ir lēts un ļoti viegls. To izmanto līdzīgi polietilēnam. Atšķirībā no polietilēna, kuru var izmantot temperatūrās, kas nav augstākas par 100 °C, polipropilēna izstrādājumi iztur 140 °C temperatūru, un tos var izmantot sterilizācijas vajadzībām. Toties polipropilēna aukstumizturība ir maza (līdz –15 °C).

Polietilēns un polipropilēns parastajos apstākļos nešķīst organiskajos šķīdinātājos. Paaugstinātā temperatūrā (70–150 °C) tos var izšķīdināt aromātiskajos ogleņdeņražos (benzolā, toluolā, ksilolā).

**Polistirols** ir ciets polimērs. No polistirola izgatavo visdažādākos priekšmetus laboratorijai, mājsaimniecībai, sadzīvei (telefonu aparātu, radioaparātu korpusi). Celtniecībā, saldējamās iekārtās par siltumizolācijas materiālu izmanto putu polistirolu (stiroporu). Polistirols šķīst daudzos organiskajos šķīdinātājos.

**Polivinilhlorīds** (PVH) ir ciets materiāls. To var viegli veidot, termiski apstrādājot. Polivinilhlorīdu var mīkstināt, pievienojot plastifikatorus (ftalskābes esterus). Cieto polivinilhlorīdu izmanto cauruļu, plākšņu, bet mīksto polivinilhlorīdu – mākslīgo ādu, dažādu plēvju, grīdas segumu, lietusmēteļu, rotaļlietu izgatavošanai. Lielu polivinilhlorīda daudzumu izlieto dažādu trauku un tvertņu ražošanai. Polivinilhlorīds nedaudz šķīst tetrahlorometānā un hloroformā.

**Politetrafluoretēns** (teflons) izceļas ar īpaši lielu termisko un ķīmisko stabilitāti, tāpēc to izmanto ķīmiskajā rūpniecībā (cauruļvadi, blīves), ķirurģijā kaulu un locītavu protēžu izgatavošanā, mājsaimniecībā cepešpannu iekšējās virsmas pārklāšanai. Teflons nešķīst organiskajos šķīdinātājos. Tas ir izmantojams temperatūrās līdz 300 °C.

**Polivinilacetātu** (PVA) izmanto papīra un audumu piesūcināšanai, koka, papīra, linoleja, audumu līmēšanai. Polivinilacetātu plaši lieto kantora līmju un emulsijas krāsu ražošanā, kuras ir stabilas pret gaismas iedarbību. Polivinilacetāts šķīst etilacetātā, acetonā, toluolā, etanolā un citos organiskajos šķīdinātājos.

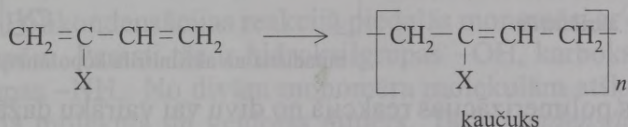
**Polimetilmetakrilātu (organisko stiklu)** izmanto par stikla aizstājēju dažāda biezuma lokšņu veidā, saules brillēs, kā arī zobu protēžu, mājsaimniecības piederumu izgatavošanā un aparātu būvē. Tas šķīst organiskajos šķīdinātājos (dihlortēnā, acetonā).

\* **Karls Cīglers** (1898–1973), vācu ķīmiķis, 1954. gadā atklāja kompleksus katalizatorus, kas sastāv no trietilalumīnija un titāna hlorīda.

**Džūlio Nata** (1903–1979), itāļu ķīmiķis, izmantojot K.Cīglera izstrādātos katalizatorus, atklāja metodi vienkāršāko nepiesātināto ogleņdeņražu polimerizācijai ievērojami zemākā spiedienā. 1963. gadā Dž. Nata kopā ar K.Cīgleru saņēma Nobela prēmiju.

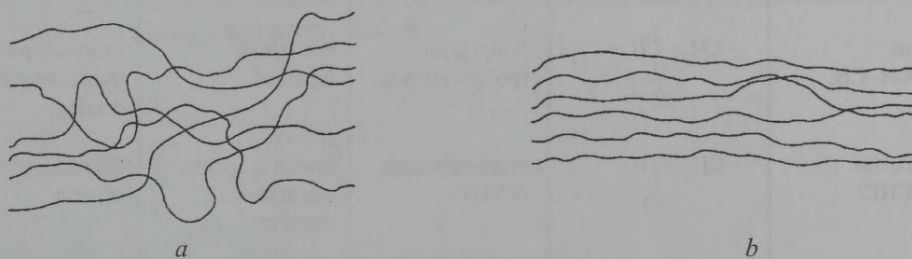
**Poliakrilnitrils (PAN)** ir vērtīga izejviela tekstilšķiedru (orlona, nitrona) iegūšanai. No poliakrilnitrila veido šķiedras, kas neburzās, samērā labi uzsūc mitrumu, ir stabilas gaismas un atmosfēras iedarbībā un īpašību ziņā atgādina vilnas šķiedru.

**Sintētiskos kaučukus** iegūst, polimerizējot butadiēnu-1,3, izoprēnu vai hloroprēnu:

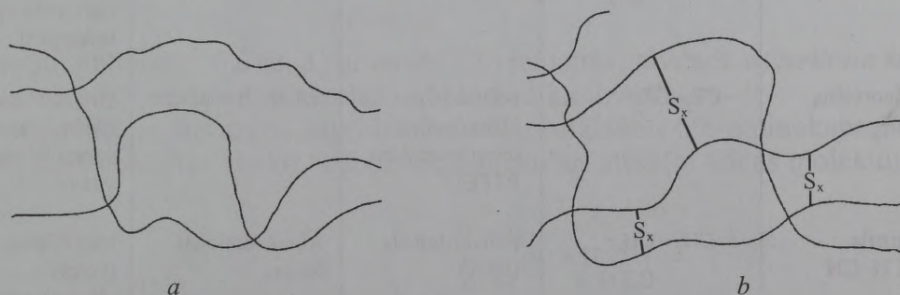


Ja  $X = \text{H}$ , tad iegūst butadiēnkaučuku, ja  $X = \text{CH}_3$ , tad – izoprēnkaučuku, ja  $X = \text{Cl}$ , tad – hloroprēnkaučuku.

Kaučuks ir plastisks polimērs. Stiepjot molekulas iztaisnojas (8.4. att.) un viegli var slidēt cita gar citu. Kaučuku vulkanizējot (apstrādājot ar sēru), tas zaudē plastiskumu un kļūst elastīgs. Sērs pievienojas pie makromolekulu divkāršajām saitēm, “sašujot” molekulu ar t.s. *sēra tiltiņiem*. Veidojas trīsdimensionāla režģa struktūra (8.5. att.).



8.4. att. Sintētiskā kaučuka struktūra bez slodzes (a) un slodzes iedarbībā (b).



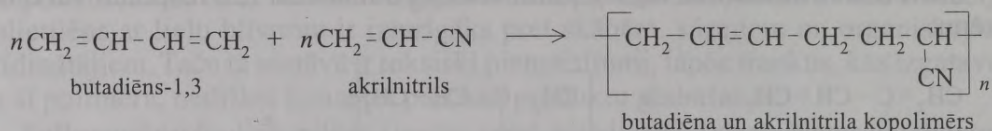
8.5. att. Nevulkanizēta (a) un vulkanizēta (b) kaučuka struktūra.

Ja sēra tiltiņi ir veidojušies tikai atsevišķās vietās, tad makromolekulām ir iespēja svārstīties zināmās robežās. Šādu vulkanizēto kaučuku sauc par *gumiju*. Gumija ir elastomērs.

Lai uzlabotu gumijas īpašības, tai pievieno arī citas piedevas. Kvēpi palielina blīvumu un nodilumizturību, antioksidanti aizsargā pret novecošanu.

Ja kaučukam pievieno vairāk sēra, iegūst cietu, neelastīgu produktu – ebonītu.

Lai iegūtu augstvērtīgus sintētiskos kaučukus, butadiēnu-1,3 polimerizē kopā ar citu savienojumu, kura molekulā ir divkārsā saite C=C, piemēram, ar akrilnitrilu:



Polimērus, kas veidojušies polimerizācijas reakcijā no divu vai vairāku dažādu monomēru molekulām, sauc par *kopolimēriem*.

8.1. tabulā sniegts svarīgāko polimerizācijas produktu raksturojums.

### Svarīgākie polimerizācijas produkti

8.1. tabula

Monomērs	Sintētiskais lielmolekulārais savienojums			
	elementārposms	nosaukums	citi sastopamie nosaukumi	izmantošana
Etēns $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$	polietēns (polietilēns)	hostalēns, lupolēns	caurules, plēves, trauki
Propēns $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} -$	polipropēns (polipropilēns)	holstalēns, luparēns	caurules, plēves, trauki, aparātu detaļas
Vinilhlorīds $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} -$	polivinilhlorīds (PVH)	hostalīts, igelīts, mipolams, vestolīts	folijas, grīdas segumi
Stirols $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}_2$	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} -$	polistirols	stirofors, hostirēns, fostalēns	iesaiņojuma un izolācijas materiāli, radioaparātu korpusi
Tetrafluoretēns $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	$-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$	politetrafluoretēns (politetrafluoretilēns, PTFE)	teflons, hostaflons	ķīmiskie aparāti, blīves, cepešpannu iekšējā virsma
Akrilnitrils $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{C} \equiv \text{N}}{\text{CH}} -$	poliakrilnitrils (PAN)	orlons, dralons, dolāns	tekstilšķiedras (volprila, nitrons), virves
Vinilacetāts $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOCH}_3$	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}} -$	polivinilacetāts (PVA)	ponāls	limes izejviela, mazgājamās tapetes
Metilmetakrilāts $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{COOCH}_3$	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} -$	polimetilmetakrilāts (PMMA)	organiskais stikls, degalāns	mājsaimniecības piederumi, briļļu stikli

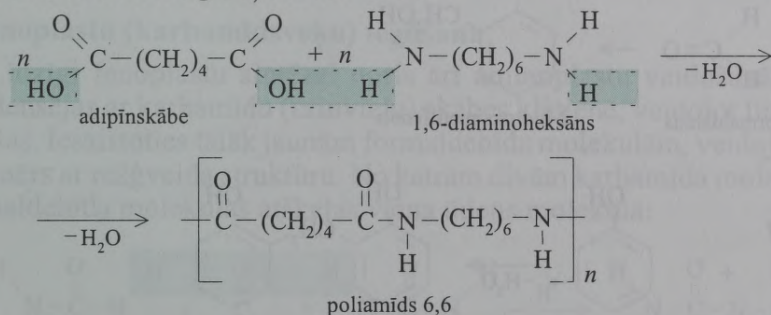
## 8.2.2. POLIKONDENSĀCIJAS REAKCIJAS UN TO PRODUKTI

Reakcijas, kurās polimēra molekula veidojas, savstarpēji saistoties divu dažādu monomēru molekulām un atšķēloties mazmolekulāra savienojuma molekulai, sauc par *polikondensācijas reakcijām*.

Polikondensācijas reakcijā piedalās monomēri ar divām aktīvām funkcionālām grupām. Parasti tās ir hidroksilgrupas  $-OH$ , karboksilgrupas  $-COOH$  un amino- grupas  $-NH_2$ . No divām monomēra molekulām atšķēlas mazmolekulāra savienojuma molekula un veidojas dimērs. Tā ir *kondensācijas reakcija*. Kondensācijai turpinoties, veidojas makromolekula. Katrā reakcijas stadijā no divām savstarpēji reaģējošām funkcionālām grupām atšķēlas mazmolekulārs savienojums (visbiežāk  $H_2O$ ,  $HCl$  u.c.). Tāpēc polimēriem, kuri iegūti polikondensācijas reakcijās, ir no monomēriem atšķirīgs elementsastāvs.

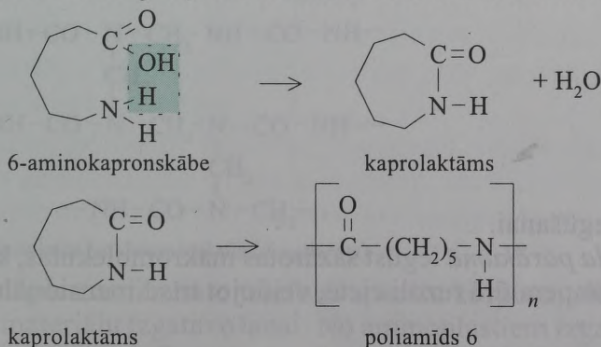
## Poliamīdu veidošanās

Reaģējot dikarbonskābei ar diamīnu, veidojas *amīdsaite*  $-CO-NH-$ . Polikondensējot heksāndiskābi (adipīnskābi) un 1,6-diaminoheksānu, iegūst *poliamīdu 6,6*. Cipari 6,6 norāda, ka poliamīds ir sintezēts no diviem dažādiem monomēriem, kuru molekulās ir seši oglekļa atomi katrā:



Iegūto poliamīdu 6,6 sauc par *amīdu\**. To izmanto galvenokārt *neilona šķiedru* ražošanai. Neilona šķiedras izceļas ar lielu nodilumizturību.

Poliamīdus iegūst arī no kaprolaktāma. Kaprolaktāms ir 6-aminokapronskābes amīds, kurš veidojies, no šīs skābes iekšmolekulāri atšķēlot ūdens molekulu:



\* Ārzemju literatūrā sastopams nosaukums neilons 6,6.

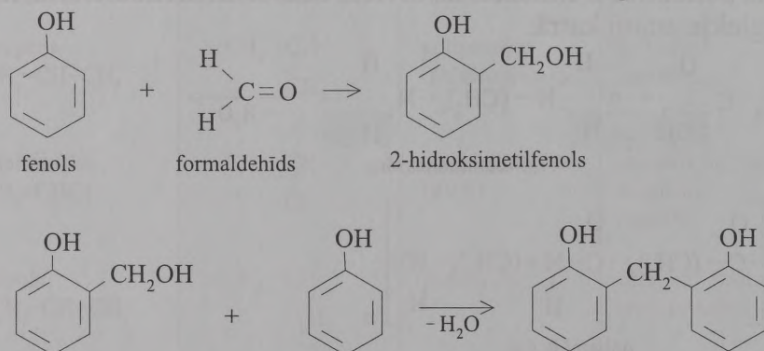
Veidojoties poliamīda makromolekulai, kaprolaktāma cikls šķeļas un veidojas amīdsaites starp blakus esošo monomēru  $\text{-NH-}$  un  $\text{>C=O}$  grupām. Formāli (izejot no 6-aminokapronskābes) tā ir polikondensācijas reakcija. Iegūto polimēru sauc par poliamīdu 6 jeb *kapronu*\*. Cipars 6 norāda, ka poliamīds ir iegūts no viena monomēra ar sešiem oglekļa atomiem molekulā.

No poliamīda 6 iegūst sintētisku šķiedru – kapronu. Vairāk nekā 90% no pasaulē ražotajiem poliamīdiem ir neilons un kaprons. Abiem poliamīdiem ir izcilas mehāniskās īpašības. Tos izmanto galvenokārt tekstilšķiedru ražošanai, bieži kombinējot tos ar dabiskajām šķiedrām. Pievienojot poliamīdiem pildvielas, iegūst *plastmasas*, no kurām izgatavo mašīnu detaļas, dzenskrūves, kaulu protēzes.

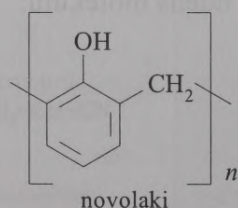
*Plastmasas* ir cieti polimērmateriāli, kurus iegūst no polimēriem, tos termiski vai ķīmiski apstrādājot un pievienojot piedevas.

### Fenoplastu (polifenolformaldehīda) veidošanās

Fenoplastus iegūst, kondensējot fenolu (vai tā homologus) ar formaldehīdu. Kondensācija notiek kā elektrofīlā aizvietošanās benzola gredzenā. Fenola hidroksilgrupas orientē formaldehīda molekulu uz 2. un 4. stāvokli. Vispirms veidojas 2-hidroksimetilfenols. Pēc tam notiek tā kondensācija ar otru fenola molekulu:



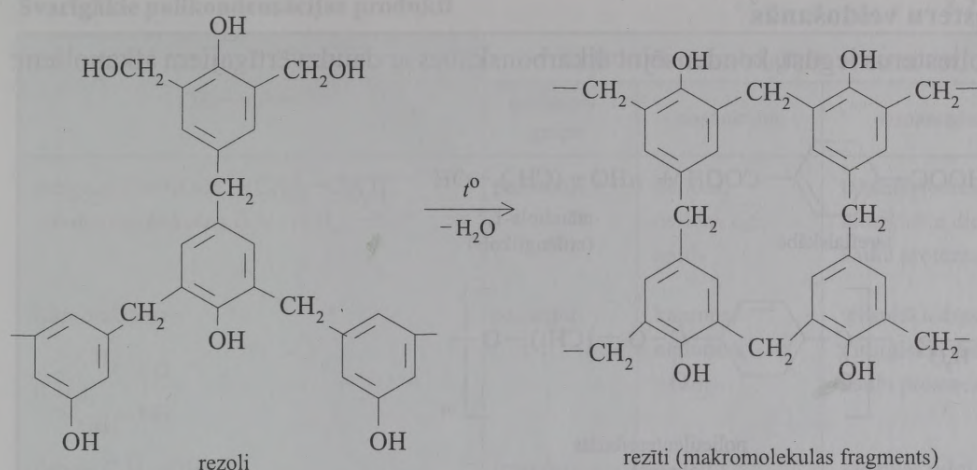
Šajā savienojumā abas fenola molekulas savā starpā saistītas ar metilēntiltiņu  $\text{-CH}_2\text{-}$ . Turpinot reakciju *fenola pārākumā skābā vidē*, veidojas lineāras makromolekulas – **novolaki**:



Tos izmanto līmju un laku iegūšanai.

*Bāziskā vidē formaldehīda pārākumā* iegūst sazarotas makromolekulas, ko sauc par **rezolēm**. Paaugstinātā temperatūrā rezoli cietē, veidojot trīsdimensionālu režģveida struktūru – **rezītu**:

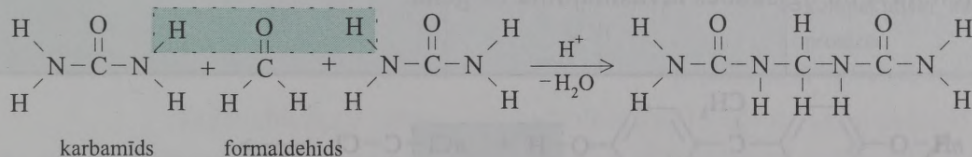
\* Ārzemju literatūrā sastopams nosaukums neilons 6 jeb perlons.



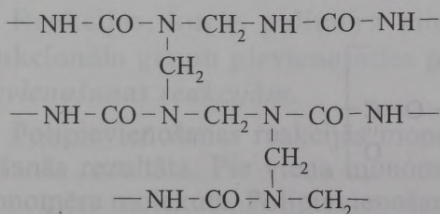
Rezīta plastmasu, kas satur dažādas pildvielas, sauc par **bakelītu**. Bakelīts ir ciets un trausls materiāls. To izmanto elektroaparātūras un sadzīves priekšmetu izgatavošanā. Polifenolformaldehīdu agrāk izmantoja par pildvielu un saistvielu skaidu platēs.

### Aminoplastu (karbamīdsveķu) iegūšana

Līdzīgi fenoplastu sintēzei noris arī aminoplastu veidošanās. Formaldehīds kondensējas ar karbamīdu (urīnvielu) skābes klātienē, veidojot lineāras makromolekulas. Iesaistoties tālāk jaunām formaldehīda molekulām, veidojas termoreaktīvs polimērs ar režģveida struktūru. No katrām divām karbamīda molekulām un vienas formaldehīda molekulas atšķēlas viena ūdens molekula:



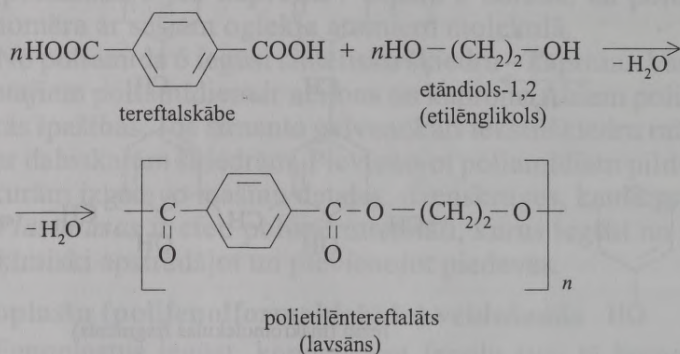
Formaldehīda pārākumā veidojas sazarotas makromolekulas:



Aminoplastus izmanto telefona aparātu korpusu, slēdžu, apgaismes armatūru, apdares materiālu izgatavošanai. No aminoplastiem izgatavo arī *putuplastus*, kas ir labi siltumizolatori. Putuplastus iegūst, tehnoloģiskajā procesā pievienojot vielas, kas sadalās, izdalot  $\text{CO}_2$  vai  $\text{N}_2$ .

### Poliesteru veidošanās

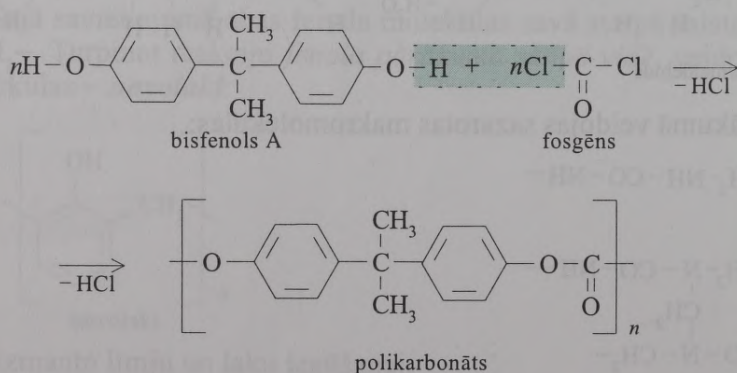
Poliesterus iegūst, kondensējot dikarbonskābes ar daudzvērtīgiem alkanoliem:



Poliesteri ir termoplasti ar labām mehāniskajām īpašībām. Kopā ar kokvilnas vai vilnas šķiedrām tos izmanto jaukto tekstilšķiedru iegūšanai. No šīm šķiedrām austi audumi neraujas, neburzās un ir viegli mazgājami.

Poliesteru sintēzes procesā pievienojot alkēnu atvasinājumus, iegūst *poliesteru sveķus*. Par *sveķiem* sauc termoreaktīvos polimērus ar nelielu molekulmasu. Ja poliesteru sveķiem pievieno cietinātājus (peroksīdus), iegūst materiālus ar telpisku struktūru un termoreaktīvām īpašībām. Poliesteru sveķi, kam pievienota stikla šķiedra, ir sevišķi cieti materiāli, kurus izmanto kuģu būvē. Poliesteru sveķus izmanto arī laku izgatavošanai.

Īpaša poliesteru grupa ir *polikarbonāti*, ko iegūst no dihidroksisavienojuma – bisfenola A un ogļskābes atvasinājuma fosgēna:



Veidojas polikarbonāti ar termoplastiskām īpašībām. Tos izmanto augstvērtīgu medicīnas un smalkmehānikas aparātu ražošanā. Polikarbonātus lieto arī mājsaimniecības trauku un kompaktdisku izgatavošanai.

8.2. tabulā sniegts dažu polikondensācijas produktu raksturojums.

## Svarīgākie polikondensācijas produkti

8.2. tabula

Monomērs	Sintētiskais lielmolekulārais savienojums		
	polimēru grupa	nosaukums	izmantošana
Adipīnskābe $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ 1,6-diaminoheksāns $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	poliamīdi	neilons, neilons 6,6, anīds	tekstilšķiedras, ķirurģiskie diegi, kaulu protēzes
Kaprolaktāms $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ / \quad   \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \backslash \quad   \\ \text{CH}_2-\text{NH} \end{array}$	poliamīdi	kaprons, neilons 6, perlons	tekstilšķiedras, ķirurģiskie diegi, kaulu protēzes
Fenols $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$ Formaldehīds $\text{HCHO}$	fenoplasti	bakelīts, fenodūrs	sadzīves priekšmeti, elektroaparātūra, celtniecības materiāli
Karbamīds $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ Formaldehīds $\text{HCHO}$	aminoplasti	karbamīdsveķi, mipora	lakas, krāsas, porainie apdares materiāli
Tereftālskābe $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ Etilēnglikols $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	poliesteri	lavsāns, terilēns	tekstilšķiedras, folijas
Bisfenols A $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ Fosgēns $\text{COCl}_2$	polikarbonāti	diflons, makrolons	materiāli elektroteh- nikai un elektronikai, kompaktdiski, kaulu protēzes

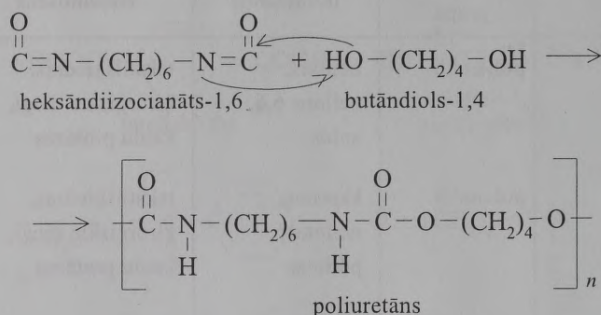
## 8.2.3. POLIPIEVIEŅOŠANAS REAKCIJAS UN TO PRODUKTI

Reakcijas, kurās polimēra molekula veidojas, vienam monomēram ar funkcionālo grupu pievienojoties pie otra monomēra  $\pi$  saites, sauc par *polipievienošanas reakcijām*.

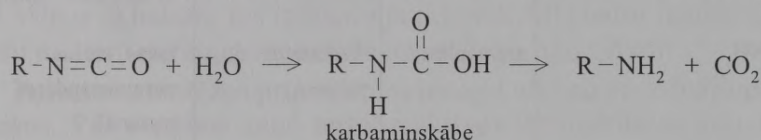
Polipievienošanas reakcijās monomēru saistīšanās notiek gala grupu pievienošanās rezultātā. Pie viena monomēra, kurā ir divkāršā saite, pievienojas otra monomēra molekula. Polipievienošanas reakcijas pēc norises veida nedaudz atgādina polikondensācijas reakcijas. Galvenā atšķirība ir tā, ka polipievienošanas reakcijās nenotiek mazmolekulāra savienojuma atšķelšanās. No bifunkcionāliem monomēriem iegūst termoplastiskos polimērus, turpretī trifunkcionāli monomēri veido termoreaktīvus polimērus. Svarīgākie polipievienošanās produkti ir *poliuretāni* un *epoksīdsveķi*.

### Poliuretānu veidošanās

Poliuretānu iegūst no heksāndiizocianāta-1,6 un butāndiola-1,4. Butāndiola-1,4 hidroksilgrupas pievienojas pie diizocianāta divkāršās saites N=C:



Poliuretānus lieto galvenokārt kā *putuplastu*. Lai iegūtu putuplastu, heksāndiizocianātu-1,6 ņem pārākumā. Tas reakcijā ar ūdeni veido oglekļa dioksīdu:

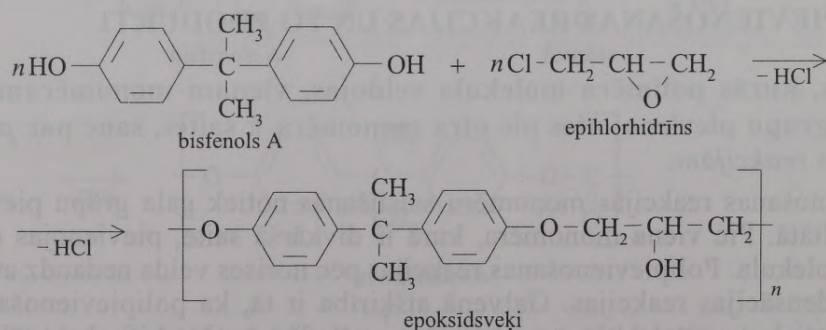


Izdalījusies gāze "uzpūš" lielmolekulāro produktu, veidojot porainu materiālu.

Poliuretānu putuplasti (poroloni) ir izcili siltuma un skaņas izolatori. 7 cm biezas putuplastu plāksnes siltumizolācija ir līdzvērtīga 3 ķieģeļu biežai mūra sienai. Poliuretānus izmanto vieglu apdares materiālu, tekstilmateriālu, mākslīgās ādas, kā arī cietu izolācijas materiālu ieguvei. Par izejvielu izmantojot trīsvērtīgu spirtu, iegūst polimēru ar režģveida struktūru, ko lieto laku, krāsu un līmju ražošanai.

### Epoksīdsveķu veidošanās

Bisfenolam A reaģējot ar epihlorhidrīnu, iegūst epoksīdsveķus:



Šajā reakcijā notiek gan pievienošanās, gan kondensācija.

Epoksīdsveķi ir lineārs polimērs. Ja tam pievieno speciālas vielas (poliamīnus, dikarbonskābes), tas sacietē, veidojot blīvu režģveida struktūru. Epoksīdsveķiem

ir labas mehāniskās īpašības. Tie labi saistās ar dažādiem materiāliem, ir stabili dažādos laika apstākļos un izturīgi pret skābēm, sārmiem un benzīnu. Lielāko daļu epoksīdsveķu izmanto līmju un laku ražošanā.

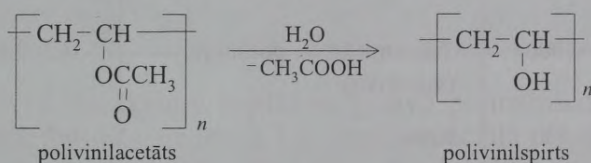
### 8.2.4. POLIMĒRANALOĢISKĀS REAKCIJAS UN TO PRODUKTI

Sintētiskos lielmolekulāros savienojumus, kas iegūti no monomēriem, var iesaistīt reakcijās ar dažādiem reaģentiem, ja to molekulās ir reaģētspējīgas grupas. Tādā veidā var iegūt polimērus ar citām īpašībām.

**Polimēru ķīmiskās modificēšanas reakcijas, kurās nemainās polimēra pamatvirkne, sauc par polimēranaloģiskajām reakcijām.**

No polivinilacetāta iegūst polivinilspirtu, kuru nevar iegūt tiešā polimerizācijas reakcijā, jo tā monomērs vinilspirts jeb etenols ir nestabils un pastāv tikai tautomērajā aldehīda (etanāla) formā.

Polivinilspirta iegūšanas reakcijā notiek polivinilacetāta estera grupas hidrolīze, kurā atbrīvojas etiķskābes molekula:



Polivinilspirts ir termoplastisks polimērs, kas šķīst ūdenī. No tā ražo sintētisko šķiedru brūču saūšanai ķirurgijā (pēc brūces sadzišanas šī šķiedra uzsūcas). Polivinilspirtu izmanto caurspīdīgu materiālu, piemēram, stikla lokšņu salīmēšanai (triplekša ražošanā). Apstrādājot polivinilspirtu ar formaldehīdu, iegūst ūdenī nešķīstošu materiālu, ko lieto īpaši izturīgu šķiedru – vinilona iegūšanai (lietusmēteļu, peldkostīmu, filtru, tīklu izgatavošanai).

### 8.3. POLIMĒRMATERIĀLI UN TO MEHĀNISKĀS ĪPAŠĪBAS

Pievienojot polimēram dažādas piedevas, iegūst polimērmateriālus ar vēlamām īpašībām. Pie polimērmateriāliem pieder *plastmasas, sintētiskās šķiedras, lakas un līmes*. Atkarībā no piedevām viens un tas pats polimērs var būt elastīgs vai ciets, veidot plastmasu vai šķiedru. Daudzu polimērmateriālu sastāvā ietilpst divi vai vairāki polimēri.

Polimērmateriālu īpašības var būt ļoti daudzveidīgas. Tie var būt mīksti, cieti, elastīgi vai trausli. Daži no tiem šķīst organiskajos šķīdinātajos, citi tajos tikai uzbriest, bet vēl citi tajos nešķīst nemaz.

Neraugoties uz lielo dažādību, šīm vielām var atrast arī dažas kopīgas iezīmes, kas tos atšķir no dabiskajiem materiāliem. Daudziem polimēriem ir zema cietība, bieži vien tos var viegli ieskrāpēt ar nazi vai pat ar nagu. Daudzu sintētisko polimērmateriālu priekšrocība ir to elastība: tos var izstiept garumā divas vai pat vairāk

reižu. Turpretī tērauds un koks ir izstiepjami tikai par 0,01–1,5% (8.3. tab.). Sintētiskajiem polimēriem ir raksturīgs mazs blīvums (0,9–2 g/cm<sup>3</sup>). Vismazākais blīvums ir putuplastiem. Polimērmateriāliem ir zema siltumvadītspēja, tie labi apsūpē skaņu, ir stabili gaisā, ūdenī un daudzu ķīmisku reaģentu iedarbībā.

## Sintētisko polimērmateriālu un dabisko materiālu īpašības

8.3. tabula

Materiāls	Mehāniskā stiprība, N/mm <sup>2</sup>	Materiāls	Relatīvā stiepes deformācija, %
Poliamīdi (vērpsti)	500–800	Sintētiskās šķiedras	10–1000
Poliesteri (stiprināti ar stikla šķiedru)	200–630	Termoplastiskie polimēri	3,3–80
Termoplastiskie polimēri (stiprināti ar stikla šķiedru)	35–250	Termoplastiskie polimēri (stiprināti ar stikla šķiedru)	1,1–3,3
Termoplastiskie polimēri (bez stiprinājuma)	2–70	Termoreaktīvie polimēri	0,8–3,1
Tērauds	400–1000	Termoreaktīvie polimēri (stiprināti)	0,2–0,8
Dzelzs	300–400	Koks	0,7–1,5
Alumīnijs	150–290	Stikls	–0,15
Koks	60–85	Tērauds	–0,05

Sintētisko polimēru īpašības ir stipri atkarīgas no temperatūras. Zemās temperatūrās tie parasti ir izturīgi, bet augstās temperatūrās to cietība samazinās. Tāpēc daudzi polimēri ir izmantojami praksē tikai noteiktā temperatūru intervālā.

**Plastmasas.** Plastmasas ir polimērmateriāli, kas izstrādājuma veidošanas laikā ir plastiski, bet pēc tam kļūst cieti. Plastmasām var būt termoplastiskas vai termoreaktīvas īpašības.

Plastmasās līdz ar galveno komponentu – polimēru ir arī *pildvielas*, *plastifikatori* un citas piedevas. Par pildvielām izmanto koka miltus, audumu, azbestu, stikla šķiedras un citus materiālus. Par plastifikatoriem lieto organiskos savienojumus, kas palielina materiāla plastiskumu, novērš trauslumu, padara to vieglāk apstrādājamu.

Dažu pazīstamāko plastmasu raksturīgākās pazīmes apkopotas 8.4. tabulā.

**Sintētiskās šķiedras.** Šķiedrās makromolekulas ir orientētas galvenokārt savstarpēji paralēli. Mehāniskā izturība šķiedras virzienā ir liela. Sintētiskajām šķiedrām raksturīga elastība un nodilumizturība. Tekstilizstrādājumi no sintētiskajām šķiedrām neburzās.

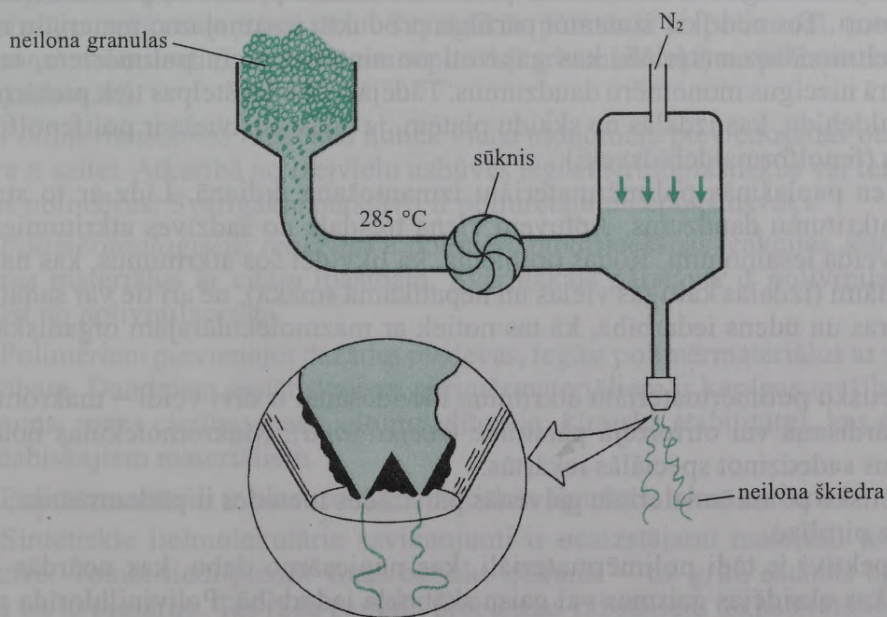
No sintētiskajām šķiedrām izgatavo transportlentes, virves, zvejas tīklus, apģērbus.

## Pazīstamāko plastmasu raksturīgās pazīmes

8.4. tabula

Savienojums	Mehāniskās īpašības	Degšana	Temperatūra, kurā kļūst mīksts, °C	Izturēšanās acetona
Cietais polivinilhlorīds	ciets, lūst	nodziest pēc izņemšanas no liesmas	100–130	uzbriest
Mikstais (plastificētais) polivinilhlorīds	mīksts, elastīgs	nodziest pēc izņemšanas no liesmas	~75	uzbriest
Polistirols	trausls, viegli lūst	deg ar stipri kūpošu	100–130 liesmu	šķīst
Polietilēns	lokans	deg pilot	100–130	nešķīst
Fenoplasti	trausls, lūst	pārogļojas liesmā	nekļūst mīksts	nešķīst
Polimetilmetakrilāts (organiskais stikls)	ciets, viegli lūst	deg sprakšķot	120–140	grūti šķīst

Neilona šķiedru iegūšanai gatavo polimērmateriāla granulas, kuru sastāvā ir nepieciešamās piedevas. Tās iepilda speciālā tvertnē. Granulas izkausē, un pēc tam spiediena iedarbībā iegūst tievas šķiedras (8.6. att.).



8.6. att. Neilona šķiedru iegūšana.

**Lakas.** Polimērus izmanto laku iegūšanai. Lakas sastāv no trim pamatkomponentiem: saistvielas, šķīdinātāja un krāsvielas. Bieži lakas sastāvā ietilpst monomēri, kas, šķīdinātājam iztvaikojot, polimerizējas un veido cietu lakas plēvīti. Lakas, kurās saistviela ir veidojusies polikondensācijas reakcijā, parasti izceļas ar lielu izturību.

Polimērus izmanto par saistvielu arī emaljas krāsās un ūdensemulsiņas krāsās.

**Līmes.** Līmes lieto divu materiālu savienošanai. Līdz ar dabiskajām līmēm jau sen ir pazīstamas sintētiskās līmes – polimēri. Jaunākā līmju grupa ir tādi savienojumi, kas veido polimēru līmēšanas procesā. Visizturīgākās līmes veidojas polikondensācijas un polipievienošanas reakcijās. Epoksīdsveķi un poliuretāni līmēšanas procesā reaģē ar cietinātāju. Veidojas divkomponentu polimēri.

## 8.4. SINTĒTISKO LIELMOLEKULĀRO SAVIENOJUMU IETEKME UZ APKĀRTĒJO VIDĪ

Polimērmateriālu ražošana un patēriņš arvien paplašinās. Līdz ar to palielinās nepieciešamība rūpēties par tīru, nepiesārņotu vidi.

Daudzi monomēri, kas vajadzīgi polimēru sintēzei, ir indīgi, daļa no tiem ir kancerogēni vai mutagēni (vinilhlorīds, stirols, akrilnitrils, epihlorhidrīns, formaldehīds, fenols, diizocianāti).

Lai gan tiek uzlabotas ražošanas metodes un veikti nepieciešamie aizsargpasākumi, tomēr zināmi daudzumi kaitīgo vielu nonāk apkārtējā vidē.

Veselībai kaitīgas ir arī dažādas polimērmateriālu piedevas, plastifikatori un stabilizatori. Tos nedrīkst izmantot pārtikas produktu iesaiņojamo materiālu ražošanā. Celtniecības materiāli, kas gatavoti no sintētiskajiem polimēriem, izdala atmosfērāniecīgus monomēru daudzumus. Tādējādi ēku iekštelpas tiek piesārņotas ar formaldehīdu, kas izdalās no skaidu platēm, ja tajās saistviela ir polifenolformaldehīds (fenolformaldehīdsveķi).

Arvien paplašinās polimērmateriālu izmantošana ikdienā. Līdz ar to strauji pieaug atkritumu daudzums. Aptuveni viena trešdaļa no sadzīves atkritumiem ir dažāda veida iesaiņojumi. Rodas problēma, kā likvidēt šos atkritumus, kas nav ne sadedzināmi (izdalās kaitīgas vielas un nepatīkama smaka), ne arī tie var sadalīties atmosfēras un ūdens iedarbībā, kā tas notiek ar mazmolekulārajām organiskajām vielām.

Sintētisko polimērmateriālu atkritumu likvidēšanai ir divi veidi – makromolekulu noārdīšana vai otrreizējā pārstrāde (*reciklēšana*). Makromolekulas noārda, polimērus sadedzinot speciālās iekārtās.

Sintētisko polimērmateriālu galvenās pārstrādes metodes ir pārkausēšana, hidrolīze un pirolīze.

Perspektīvi ir tādi polimērmateriāli, kas nepiesārņo dabu, kas noārdās bioloģiski, kas oksidējas gaismas vai gaisa skābekļa iedarbībā. Polivinilhlorīda polimerizācijas procesā pievienojot neredz cietes, iegūst produktu, kuru pamazām noārda baktērijas un kurš līdz ar to nepiesārņo apkārtējo vidi.

## KOPSAVILKUMS

Savienojumus ar lielu molekulmasu sauc par *lielmolekulārajiem savienojumiem*.

Lielmolekulāro savienojumu jeb polimēru molekulmasa ir ap  $10^5$  un lielāka. Visus lielmolekulāros savienojumus iedala *dabiskajos, mākslīgajos* un *sintētiskajos* lielmolekulārajos savienojumos.

*Makromolekulas* sastāv no *elementārposmiem*, kuru skaitu  $n$  sauc par *polimerizācijas pakāpi*.

Polimērus iedala divās grupās. *Termoplastiskie polimēri* sastāv no lineārām vai nedaudz sazarotām molekulām. Šiem polimēriem var termiski mainīt formu. *Termoreaktīvie polimēri* ir ar režģveida struktūru. To formu termiski mainīt nevar. Vēlamo izstrādājuma formu iegūst polimēra sintēzes procesā. Termoreaktīvo polimēru paveids ir *elastomēri*.

Lielmolekulāro savienojumu iegūšanai izmanto četrus reakciju veidus.

*Polimerizācijas reakcijās* polimēra ķēde veidojas, pārtrūkstot  $\pi$  saitēm monomēra molekulās. Svarīgākie pārstāvji ir polietilēns, polistirols, polivinilhlorīds, poliakrilnitrils, sintētiskais kaučuks un citi. Sintētisko kaučuku vulkanizējot, iegūst gumiju. Tās elastību nodrošina sēra tiltiņi, kas rada elastomēram raksturīgo polimēra struktūru.

*Polikondensācijas reakcijās* reaģē divu monomēru molekulu funkcionālās grupas, atšķeloties mazmolekulāra savienojuma molekulai. Šajās reakcijās vispirms veidojas termoplastisks polimērs, kas tālāk var veidot termoreaktīvam polimēram raksturīgo režģveida struktūru. Svarīgākie pārstāvji ir poliamīdi (neilons un kaprons), fenoplasti (bakelīts), aminoplasti (karbamīdsveķi) un poliesteri (lavsāns, polikarbonāti).

*Polipievienošanas reakcijās* notiek viena monomēra pievienošanās otra monomēra  $\pi$  saitei. Atkarībā no izejvielu uzbūves iegūst termoplastiskus vai termoreaktīvus polimērus. Svarīgākie pārstāvji ir poliuretāni un epoksīdsveķi.

*Polimēranaloģiskās reakcijas* ir polimēru modificēšanas reakcijas, kurās iegūst jaunus materiālus ar citām īpašībām. Svarīgākais pārstāvis ir polivinilspirts, ko iegūst no polivinilacetāta.

Polimēriem pievienojot dažādas piedevas, iegūst polimērmateriālus ar vēlamām īpašībām. Daudziem sintētiskajiem polimērmateriāliem ir kopīgas īpašības (mazs blīvums, maza cietība, maza siltumvadītspēja, ķīmiskā stabilitāte), kas tos atšķir no dabiskajiem materiāliem.

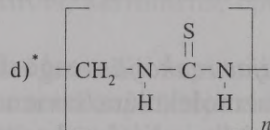
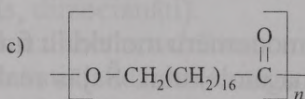
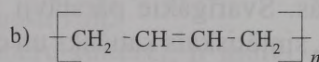
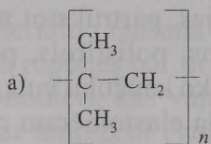
Polimērmateriāli ir plastmasas, sintētiskās šķiedras, lakas un līmes.

Sintētiskie lielmolekulārie savienojumi ir neaizstājami materiāli tehnikā un sadzīvē. Tomēr tiem piemīt viens būtisks trūkums – tie grūti sadalās bioloģiskā vidē un to piesārņo. Tas rada papildu problēmas ražotājiem un patērētājiem.



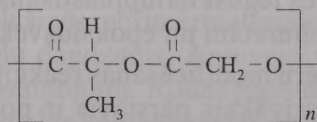
### JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

1. Ko sauc par lielmolekulāriem savienojumiem, un kā tos iedala?
2. Aprēķiniet relatīvo molekulu masu polivinilhlorīdam, ja tā polimerizācijas pakāpe ir 5000!
3. Aprēķiniet polimerizācijas pakāpi polistirolam, ja tā relatīvā molekulu masa ir 10 000!
4. Raksturojiet termoplastiskos un termoreaktīvos polimērus! Miniet piemērus!
5. Vai iespējamas šādas pārejas: termoplastisks polimērs → termoreaktīvs polimērs → termoplastisks polimērs? Miniet piemērus!
6. Kas kopīgs un kas atšķirīgs polimerizācijas, polikondensācijas un polipievienošanas reakcijām?
7. Salīdziniet monomēru un atbilstošo polimēru elementārposmu struktūrformulas! Vai visiem polimēriem elementsastāvs ir tāds pats kā atbilstošajiem monomēriem?
8. No kādiem monomēriem var iegūt šādus polimērus?



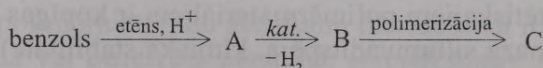
Uzrakstiet šo polimēru veidošanās shēmas un nosauciet katras iegūšanas reakcijas veidu!

- 9.\* Sintētisko polimēru A izmanto ķirurģijā par šūšanas materiālu. Uzrakstiet to monomēru formulas, no kuriem iegūts šis polimērs! Kas notiek ar polimēra A šķīdram cilvēka organismā?



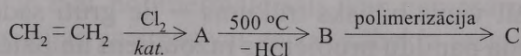
polimērs A

10. Uzrakstiet reakciju vienādojumus pēc šādas shēmas:



Nosauciet reakciju produktus!

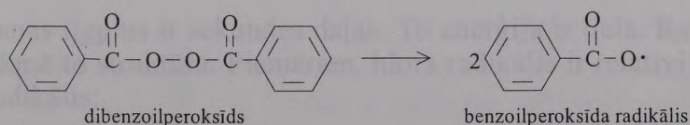
11. Uzrakstiet polivinilhlorīda ražošanā izmantojamo reakciju vienādojumus, ja izejviela ir naftas produkts etēns:



12. Polimerizējot divu vai vairāku dažādu monomēru maisījumu, iegūst kopolimēru. Kādus kopolimērus var iegūt no dotajiem monomēriem? Aizpildiet tabulu!

Monomērs	Kopolimēra elementārposms	Kopolimēra izmantošana
Stirols, butadiēns		riepas
Etēns, propēns		riepas
Akrilnitrils, butadiēns, stirols		stiepes izturīga un triecienu izturīga plastmasa tehnikai un sadzīvei
Hloreētēns, 1,1-dihloreētēns		plastisks pārtikas produktu iesaiņošanas materiāls, caurules, autosēdekļu pārvalki
Vinilhlorīds, vinilacetāts		lietusmēteļi, dušas aizkari, līmlente
Vinilhlorīds, akrilnitrils		tekstilšķiedras

- Paskaidrojiet, kā polietilēna pirolizē var rasties metāns, etēns un propēns!
- Vulkanizējot butadiēnkaučuku, iegūst polimēru, no kura var izgatavot sevišķi elastīgas bumbiņas. Izskaidrojiet elastīgumu no polimēra uzbūves viedokļa!
- Kādas gāzes izdalās, sadedzinot a) PVH, b) neilonu, c) polistirolu? Kā šīs gāzes var pierādīt?
- Līdzīgi kā ogleklis, polimēru virknes var veidot arī silīcijs. Silāndiolu polikondensācijas rezultātā iegūst polimērus poliorganosiloksānus, kas ir eļļaini šķidrums un ko izmanto būvmateriālu hidrofobizēšanai un laku, emalju un līmju ražošanai. Šiem polimēriem ir augsta termiskā stabilitāte. Uzrakstiet poliorganosiloksāna (silikonu) veidošanās shēmu!
- Nosauciet polimērus, kurus var izmantot, lai iegūtu a) tekstilšķiedras, b) māj-saimniecības piederumus, c) plēves, folijas, d) autoriepas, e) mehāniski izturīgas detaļas tehnikā!
- Fenolformaldehīdsveķus agrāk plaši izmantoja skaidu plašu ražošanā. Kāpēc šis polimērs ir kaitīgs veselībai? Izskaidrojumu pamatojiet ar reakciju vienādojumiem! Cik gramu kaitīgas gāzes var izdalīties no 1 m<sup>3</sup> skaidu plašu, ja tās satur 20% polifenolformaldehīda?
- Ja mēģenē sajauc 10 ml stirola ar 1 g dibenzoilperoksīda un maisījumu karsē, tad pēc 10–15 minūtēm izveidojas bieza, staipīga masa. Uzrakstiet reakcijas vienādojumu un paskaidrojiet tās norises mehānismu! Kāds ir iegūtā polistirola kvantitatīvais sastāvs? Cik liela ir iegūtā polistirola polimerizācijas pakāpe, ja tā relatīvā molekulasmasa ir 1,3·10<sup>5</sup>? Pieņem, ka polimerizācija notikusi pilnīgi. Dibenzoilperoksīdu izmanto par iniciatoru ķēdes reakcijās pēc radikāļu mehānisma:



- Pašlīmējošām plēvēm par līmvielu izmanto butadiēnstirola kaučuku ar 60% pildvielas (cinka oksīda, kaolīna vai talka). Cik liela masa butadiēna-1,3

nepieciešama 100 m<sup>2</sup> pašlīmējošās plēves izgatavošanai, ja līmvielas slāņa biezums ir 0,05 mm? Butadiēnstirola kaučuka blīvums 0,97 g/cm<sup>3</sup>, monomēru daudzumu attiecība kopolimērā 1:1.

21. Cik tonnu etīna nepieciešams poliakrilnitrila ieguvei, ja tā polimerizācijas pakāpe ir 3000? Reakcijas kopējie zudumi ir 35%.
- 22.\* Cik kilogramu polivinilspirta var iegūt no 1 tonnas etīna, ja sintēzes kopējais iznākums ir 25%? Cik liela ir iegūtā polivinilspirta relatīvā molekulmasa, ja polimerizācijas pakāpe ir  $2 \cdot 10^4$ ?

## 9. REAKCIJU VEIDI

Katrai savienojumu klasei ir savas raksturīgās reakcijas, ko nosaka šai savienojumu klasei raksturīgā funkcionālā grupa. Taču var atrast tādas reakciju pazīmes, kas raksturīgas ne tikai vienai vien savienojumu klasei. Piemēram, pievienošanas reakcijas ir raksturīgas visiem savienojumiem, kuru molekulā ir  $\pi$  saite, kas var atrasties saitēs  $C=C$ ,  $C\equiv C$ ,  $C=O$  vai  $C=N$ .

Reakciju iedalījuma veidi var būt dažādi. Katra iedalījuma pamatā ir pazīme, kas ir kopīga noteiktai reakciju grupai.

Reakciju klasifikācija sniedz pārskatu par pārvērtībām, kas raksturīgas organiskajiem savienojumiem.

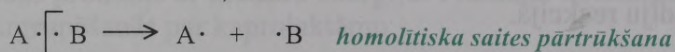
### 9.1. REAKCIJU IEDALĪJUMS PĒC SAIŠU PĀRTRŪKŠANAS VEIDA

Visas organisko savienojumu reakcijas iedala divās lielās grupās atkarībā no tā, kā pārtrūkst un kā veidojas saites.

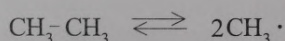
Katru saiti veido divi elektroni, tāpēc tās pārtrūkšana var notikt divējādi. Ja saite pārtrūkst simetriski jeb *homolītiski*, tad rodas divas daļiņas ar nesapārotiem elektroniem – *radikāļi*. Saitei pārtrūkstot nesimetriski jeb *heterolītiski*, abi saites elektroni nokļūst pie vienas daļiņas un rodas *anjons* un *katjons*.

#### Radikāļu reakcijas

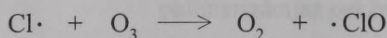
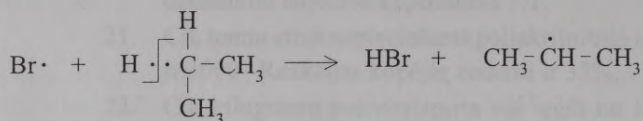
Savienojums AB, kas sastāv no diviem atomiem vai atomu grupām A un B, paaugstinātā temperatūrā, ultravioletā starojuma vai speciāla iniciatora klātienē sadalās divos radikāļos:



Radikāļu eksistēšanas ilgums ir sekundes daļas. To enerģija ir liela. Radikāļu stabilitāti būtiski ietekmē to struktūra. Piemēram, hlora radikālis ir relatīvi daudz stabilāks nekā metilradikālis:



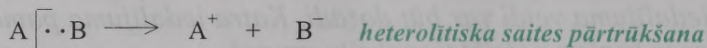
Pie radikāļu reakcijām pieder radikāļu reakcijas ar neitrālām daļiņām (atomiem vai molekulām):



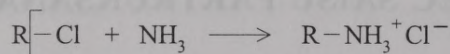
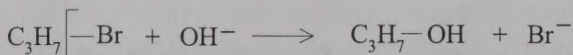
Šajās radikāļu reakcijās rodas jauns radikālis un jauna neitrāla daļiņa. Radikāļu reakcijas ir *ķēdes reakcijas*, kas turpinās tik ilgi, kamēr reakcijas maisījumā ir radikāļi.

### Jonu reakcijas

Ja savienojuma AB molekulā saite pārtrūkst heterolītiski, tad rodas joni:



Jonu reakcijās kovalentā saite pārtrūkst tā, ka elektronu pāris, kas to veido, pēc reakcijas pāriet pie viena no saiti veidojošiem atomiem:



Jonu reakcijās parasti rodas dažādi starpprodukti, kas arī ir joni. Organiskie joni ir daudz nestabilāki par neorganiskajiem joniem. Tiem piemīt augsta reaģētspēja.

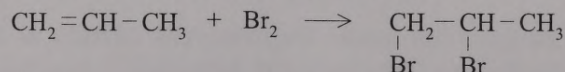
Salīdzinot radikāļu reakcijas ar jonu reakcijām, var secināt, ka radikāļu reakcijas parasti noris grūti un to ierosināšanai nepieciešama liela enerģija.

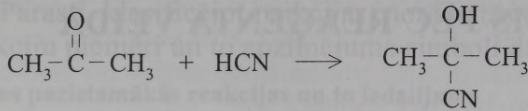
## 9.2. REAKCIJU IEDALĪJUMS PĒC TO NORISES VEIDA

Organisko savienojumu reakcijas pēc to norises veida var iedalīt četros *pamatveidos*: *pievienošanas reakcijas*, *aizvietošanas reakcijas*, *atšķelšanas reakcijas* un *pārgrupēšanās reakcijas*. Katra no šīm reakcijām var būt patstāvīga reakcija vai arī atsevišķa stadija vairākstadiju reakcijā.

### Pievienošanas reakcijas

Organiskā savienojuma molekulai pievienojas cita savienojuma molekula. Pievienošanas reakcijās pārtrūkst  $\pi$  saite:

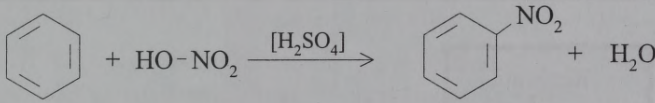
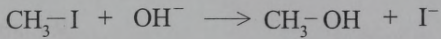




Pievienošanas reakcijas parasti noris ļoti viegli.

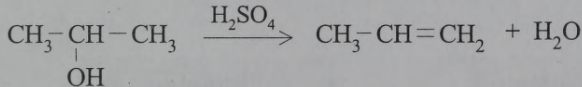
### Aizvietošanas reakcijas

Atomi vai atomu grupas molekulā aizvietojas ar citiem atomiem vai atomu grupām:

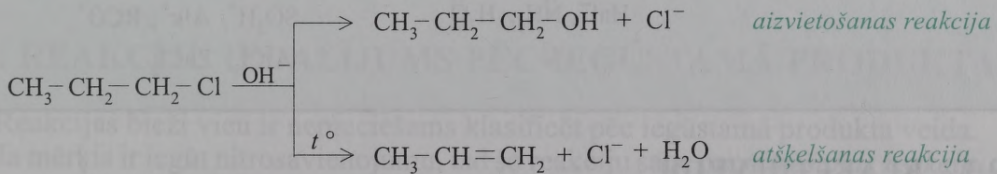


### Atšķelšanas reakcijas

Parasti no organiskā savienojuma molekulas atšķēlas neliela, termodinamiski stabila molekula ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  u.c.):

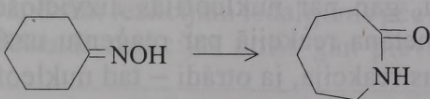


Bieži vien atšķelšanas un aizvietošanas reakcijas notiek vienlaikus. Atkarībā no reakcijas apstākļiem dominē viens vai otrs reakcijas veids:



### Pārgrupēšanās reakcijas

Pārgrupēšanās reakcijās notiek kāda atoma vai atomu grupas pārvietošanās, neizmainoties molekulas sastāvam. Pārgrupēšanās reakcija ir iespējama tad, ja rodas produkts ar mazāku enerģiju. Praktiski nozīmīga ir cikloheksanona oksīma pārgrupēšanās par kaprolaktāmu:



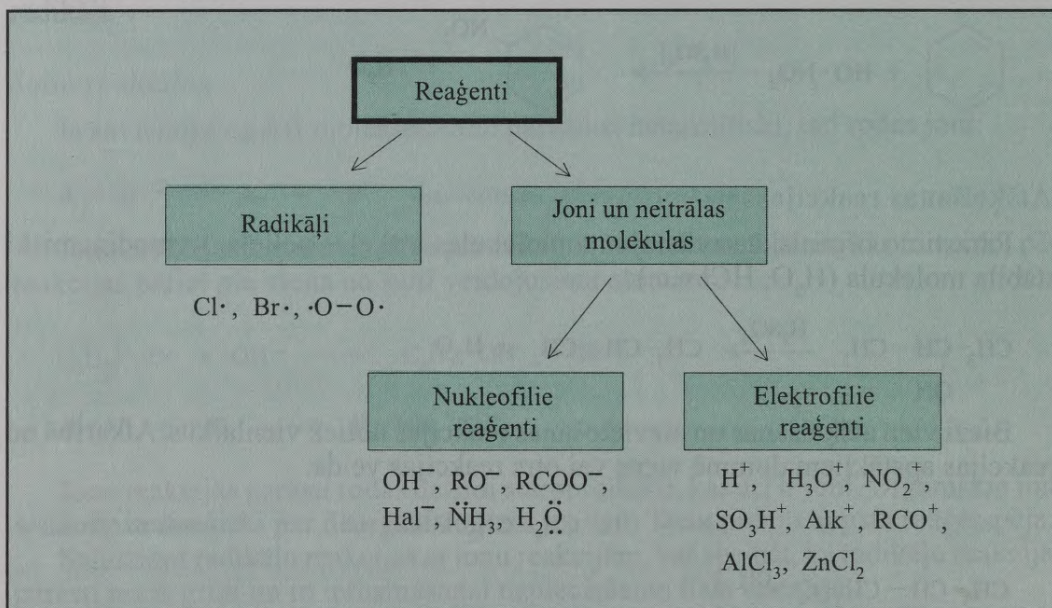
### 9.3. REAKCIJU IEDALĪJUMS PĒC REAĢENTA VEIDA

#### 9.3.1. REAĢENTU VEIDI

Divu savienojumu savstarpējā reakcijā izšķir *substrātu* un *reaģentu*. Savienojumu ar sarežģītāko struktūru sauc par substrātu. Par reaģentu parasti uzskata mazāko molekulu. Taču, ja abu reaģējošo savienojumu molekulas ir līdzīga izmēra, par reaģentu var uzskatīt gan vienu, gan otru savienojumu. Reaģentus iedala pēc to uzbūves (9.1. shēma).

Reaģentu iedalījums

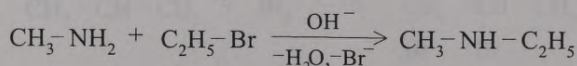
9.1. shēma



#### 9.3.2. REAKCIJU VEIDI

Atkarībā no reaģenta veida reakcijas iedala trīs grupās – *radikāļu reakcijas*, *elektrofilās reakcijas* un *nukleofilās reakcijas*. Līdz ar to izšķir arī trīs veidu aizvietošanas reakcijas – aizvietošana pēc radikāļu mehānisma, elektrofilās aizvietošanas reakcijas un nukleofilās aizvietošanas reakcijas.

Aizvietošanas reakcijās dažkārt nevar viennozīmīgi pateikt, kura no reaģējošām vielām ir reaģents un kura ir substrāts, tāpēc vienu un to pašu reakciju var uzskatīt gan par elektrofilās aizvietošanas reakciju, gan par nukleofilās aizvietošanas reakciju. Piemēram, ja metilamīna un brometāna reakcijā par reaģentu uzskata brometānu, tad tā ir elektrofilās aizvietošanas reakcija, ja otrādi – tad nukleofilās aizvietošanas reakcija:



Parasti, klasificējot reakcijas, norāda tās norises veidu un reaģenta tipu. Dažu reakciju piemēri un to apzīmējuma simboli doti 9.1. tabulā.

### Dažas pazīstamākās reakcijas un to iedalījums

9.1. tabula

Reakcija	Reakciju iedalījums		Reakcijas simbols
	pēc norises veida	pēc reaģenta veida	
Alkānu halogenēšana un nitrēšana $R-H + Cl_2 (Br_2, HNO_3)$	aizvietošanas reakcijas	radikāļu	$S_R^*$
Alkānu reakcijas $R-CH=CH_2 + HHal (Hal_2)$	pievienošanas reakcijas	elektrofilās	$A_E^{**}$
Arēnu reakcijas ar halogēniem, slāpekļskābi, halogēnalkāniem	aizvietošanas reakcijas	elektrofilās	$S_E$
Halogēnalkānu reakcijas ar ūdeni, amonjaku	aizvietošanas reakcijas	nukleofilās	$S_N$
Halogēnalkānu reakcijas ar sārmu spirta šķīdumā	atšķelšanas reakcijas	—	$E^{***}$
Alkanolu reakcijas ar hlorūdeņradi un bromūdeņradi	aizvietošanas reakcijas	nukleofilās	$S_N$
Alkanālu un alkanonu reakcijas ar alkanoliem	pievienošanas reakcijas	nukleofilās	$A_N$

Indeksi pie reakciju simbola norāda reaģenta veidu.

## 9.4. REAKCIJU IEDALĪJUMS PĒC IEGŪSTAMĀ PRODUKTA

Reakcijas bieži vien ir nepieciešams klasificēt pēc iegūstamā produkta veida.

Ja mērķis ir iegūt nitrosavienojumu, tad šo reakciju sauc par *nitrēšanas reakciju*. Līdzīgi izšķir *metilēšanas*, *hlorēšanas*, *sulfurēšanas* un citas reakcijas.

## 9.5. KOMPLEKSĀS REAKCIJAS

Parasti, klasificējot reakcijas, norāda tās norises veidu un reaģenta veidu. Taču ne visām reakcijām, ar kādām jāstopas organiskajā ķīmijā, šāds iedalījums ir piemērots.

Daudzām reakcijām iedalījums pēc norises veida neizsaka to būtību. Piemēram, oksidēšanās reakcijās noris gan pievienošanās, gan atšķelšanās. Bieži vien šo

\* No latīņu valodas vārda *substituere* – aizvietošana.

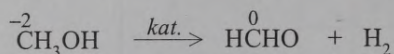
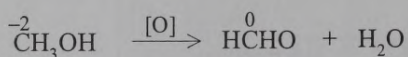
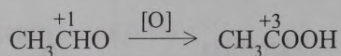
\*\* No latīņu valodas vārda *additio* – pielikšana.

\*\*\* No latīņu valodas vārda *eliminare* – izslēgšana.

reakciju norises mehānismi ir sarežģīti un atkarīgi no konkrētā oksidētāja. Daudzas reakcijas noris divās vai vairākās stadijās, un katrai stadijai ir cits norises veids. Šādas kompleksas reakcijas, kuru norise ir sarežģīta un kuras sastāv no vairākiem reakciju pamatveidiem, nosauc pēc pārvērtības kopumā.

### Oksidēšanās reakcijas

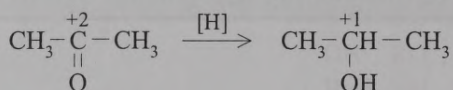
Oksidēšanās reakcijā rodas organiskais savienojums, kura molekulā ir relatīvi vairāk skābekļa un mazāk ūdeņraža nekā izejvielā. Notiek elektronu pāreja. Palielinās oksidēšanas pakāpe tam oglekļa atomam, pie kura noris oksidēšanās:



Oksidēšanās reakcijas ir arī tās reakcijas, kurās savienojumā palielinās kāda cita elektronegatīva elementa, piemēram, halogēna daudzums.

### Reducēšanās reakcijas

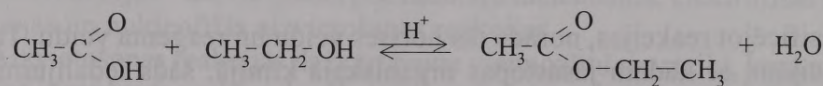
Reducēšanās ir pretējs process oksidēšanai. Reducēšanās reakcijas produktā ir relatīvi mazāk skābekļa, bet vairāk ūdeņraža nekā izejvielā. Notiek elektronu pāreja. Samazinās oksidēšanas pakāpe tam oglekļa atomam, pie kura noris reducēšanās:



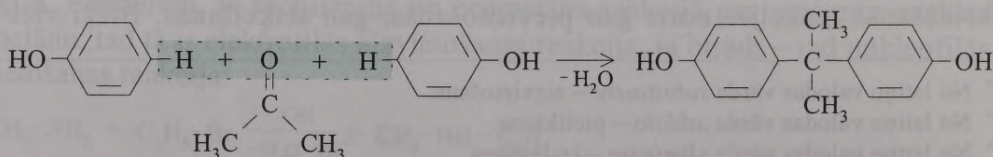
### Kondensācijas reakcijas

Kondensācijas reakcijās pagarinās oglekļa atomu virkne, savienojoties divām vai vairākām molekulām un atšķēloties mazmolekulārai vielai, piemēram, ūdenim. Parasti vispirms notiek pievienošanās, bet pēc tam atšķelšanās.

Pie kondensācijas reakcijām pieder visas tās aldehīdu, ketonu, karbonskābju un to funkcionālo atvasinājumu reakcijas, kuras noris pēc pievienošanās-atšķelšanās mehānisma, piemēram, esteru veidošanās:

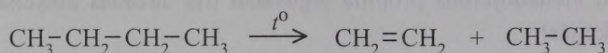


Trīs molekulu kondensācija noris starp acetona un fenola molekulām:



## Pirolīze

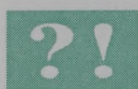
Pirolīze ir savienojumu termiska sadalīšanās bez gaisa klātienes. Reakcijā veidojas divi vai vairāki produkti:



Pirolīzi izmanto naftas produktu un akmeņogļu pārstrādē.

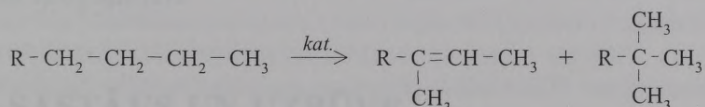
## Polimēru iegūšanas reakcijas

Polimēri jeb lielmolekulārie savienojumi veidojas, savienojoties savā starpā lielam skaitam monomēra molekulu. Polimēru sintēzē no monomēriem izšķir trīs reakciju veidus – polimerizācijas, polikondensācijas un polipievienošanas reakcijas.



## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

1. Pēc kādām pazīmēm var iedalīt organisko savienojumu reakcijas?
2. Kā iedala reaģentus? Kāpēc neitrālas molekulas var būt gan elektrofilī reaģenti, gan nukleofilī reaģenti, bet nevar būt radikāļi?
3. Uzrakstiet pievienošanas reakciju piemērus savienojumiem, kuru molekulās ir a) saite C=C, b) saite C≡C, c) saite C=O, d) saite C=N!
4. Uzrakstiet piemērus aizvietošanas reakcijām, kurās ir dažāda veida reaģenti!
5. Pie kāda reakciju veida pieder ogļūdeņražu izomerizācija, kuru izmanto benzīna oktānskaitļa palielināšanai!



6. Kas kopīgs metāna reakcijai ar bromu un etēna polimerizācijas reakcijai?
7. Norādiet reakciju veidu šādām pārvērtībām:
  - a) benzola reakcija ar ūdeņradi katalizatora pallādijs klātienē,
  - b) acetona reakcija ar 2,4-dinitrofenilhidrazīnu,
  - c) etēna reakcija ar ūdeni,
  - d) etanola reakcija ar etiķskābi sērskābes klātienē,
  - e) propanola-2 reakcija ar  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sērskābes klātienē,
  - f) etiķskābes propilestera hidrolīze,
  - g) butāna izomerizācija par 2-metilpropānu,
  - h) benzola reakcija ar acetilchlorīdu  $\text{AlCl}_3$  klātienē,
  - i) polistirola veidošanās no stirola,
  - j) polifenolformaldehīda veidošanās no fenola un formaldehīda,
  - k) propāntriola-1,2,3 reakcija ar slāpekļskābi,
  - l) piridīna reakcija ar kālija hidroksīdu 600 °C temperatūrā!
8. Nosauciet reaģentus, kuri atkarībā no reakcijas apstākļiem var reaģēt gan kā radikāļi, gan kā elektrofilī reaģenti! Uzrakstiet reakciju vienādojumu piemērus!

9. Kāds kopīgs nosaukums ir šādām reakcijām: a) metiljodīds + nātrija etoksīds, b) etilbromīds + benzols  $\text{AlBr}_3$  klātienē, c) etilhlors + nātrija acetāts? Uzrakstiet šo reakciju vienādojumus!
10. Uzrakstiet reakciju vienādojumus propīna iegūšanai trīs dažādās atšķelšanas (eliminēšanas) reakcijās!
11. Kādas kopīgas pazīmes ir šādām reakcijām: a) jodmetāns + nātrija etoksīds, b) metilamīns + brompropāns, c) fenols + bromūdens, d) benzols + sērskābe?
12. Veidojiet reakciju shēmu (vismaz 5 reakcijas), kurā kā starpreakcija ir cikloheksanona oksīma pārgrupēšanās par kaprolaktāmu! Uzrakstiet reakciju vienādojumus un norādiet katras reakcijas veidu pēc norises veida un pēc reaģenta veida!

## 10. DZĪVO ŠŪNU PAMATVIELAS

*Jau sen cilvēkus nodarbinājusi doma par to, kas ir dzīvība un kas ir tās pirmsākums. Taču tikai pēdējos 30–40 gados gūtās zināšanas par norisēm dzīvajos organismos ļāvušas noskaidrot galvenās organisma funkcionēšanas likumsakarības. Šīs problēmas risina bioloģijas un ķīmijas starpnozare – bioķīmija. Tā pēta dabasvielu sastāvu, uzbūvi un īpašības, kā arī šo vielu ķīmiskās reakcijas dzīvajos organismos (vielmaiņu). Svarīgi izziņāt, kādas ķīmiskās pārvērtības ir organisma funkcionēšanas, piemēram, elpošanas, augšanas un vairošanās pamatā. Bioķīmija noskaidro, kā organismi, no apkārtējās vides uzņemot enerģiju un vielas, spēj nodrošināt tik augstu iekšējās vides organizētības pakāpi.*

*Dabā eksistē daudzi priekšmeti, kas ir ļoti līdzīgi, piemēram, labās un kreisās rokas cimds, un tajā pašā laikā tie ir atšķirīgi. Arī organiskās vielas var pastāvēt divu savienojumu veidā, kuri atšķiras kā priekšmets un tā spoguļattēls.*

### 10.1. ŠŪNU SASTĀVS UN UZBŪVE

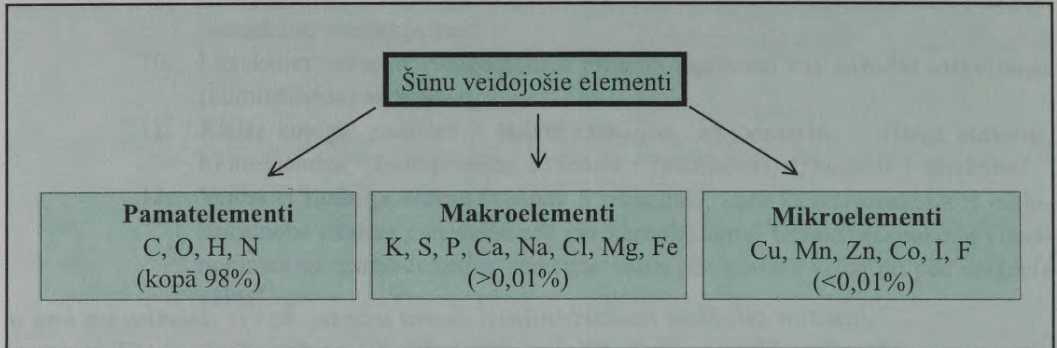
**Šūnu elementu sastāvs.** Pētījumi rāda, ka dzīvo organismu pamatmasu veido ūdens, piemēram, cilvēka organismā ir 60% ūdens. No pārējās organisma masas 98% veido **pamatelementi**: ogleklis, ūdeņradis, skābeklis un slāpeklis (10.1. shēma). Salīdzinoši mazāk organismā ir t.s. **makroelementu**: kālijs, sērs, fosfors, kalcījs, nātrijs, hlors, magnijs un dzelzs. To masas daļas organismā ir procenta desmitdaļas un simtdaļas. Taču organisma pastāvēšana nav iedomājama arī bez tādiem elementiem kā varš, mangāns, cinks, kobalts, jods, fluors un citi, kuru masas daļa organismā ir ļoti maza, parasti mazāka par procenta simtdaļu. Tādēļ šos elementus sauc par **mikroelementiem**. Organismā konstatēti aptuveni 60 periodiskās sistēmas elementu.

**Svarīgākās šūnas veidojošās vielas.** Dzīvajos organismos ietilpst dažādi organiskie savienojumi: *proteīni, polisaharīdi, lipīdi un nukleīnskābes* (10.2. shēma.).

Proteīni, polisaharīdi un nukleīnskābes ir **lielmolekulāri organiskie savienojumi (biopolimēri)**. To molekulu masa var sasniegt vairākus miljonus. Biopolimēri organismā veidojas no **mazmolekulāriem savienojumiem**, kuru molekulu masa

## Šūnu veidojošie elementi

10.1. shēma



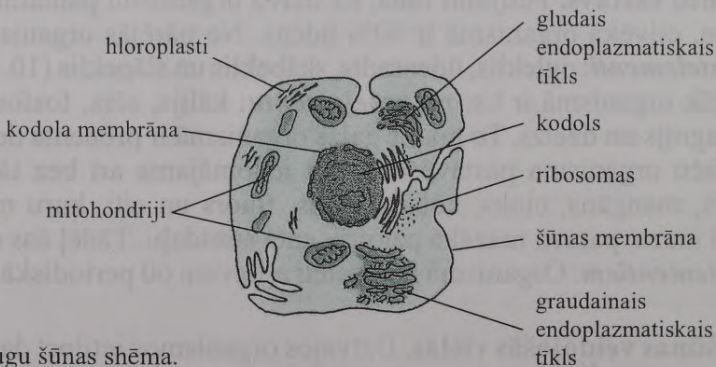
nepārsniedz dažus simtus. Dzīvajos organismos *proteīni* sintezējas no aminoskābēm, *polisaharīdi* – no monosaharīdiem, bet *nukleīnskābes* – no nukleotīdiem. Lai gan *lipīdi* biopolimērus neveido, to savstarpējās iedarbības rezultātā rodas tūkstošiem un miljoniem molekulu asociātu. Šie asociāti, piemēram, veido šūnu *membrānas*.

Lai izprastu dzīvības procesus, ir jāzina ne tikai šūnās ietilpstošo vielu uzbūve. Svarīgi ir noskaidrot, kādas ir šo vielu funkcijas organismā.

**Šūnu uzbūve.** Praktiski visas daudzveidīgās dzīvības formas – baktēriju, vienšūņu, augu, dzīvnieku un cilvēka organismi – ir veidotas no šūnām.

Dzīvos organismus iedala *eikariotos\** un *prokariotos\*\**, bet to šūnas sauc par *eikariotu šūnām* un *prokariotu šūnām*.

*Eikariotu šūnu* iekšējo vidi sauc par *citoplazmu*. Citoplazma sastāv no ūdens ar tajā izšķīdušajām daudzajām organiskajām un neorganiskajām vielām. Eikariotu šūnās ir kodols, kurš no citoplazmas atdalīts ar ļoti plānu (aptuveni 10 nm biezu) plēvīti – *membrānu* (10.1. att.). Šūnas membrāna nodala citoplazmu, t.i., šūnas iekšējo vidi no apkārtējās – ārējās vides.



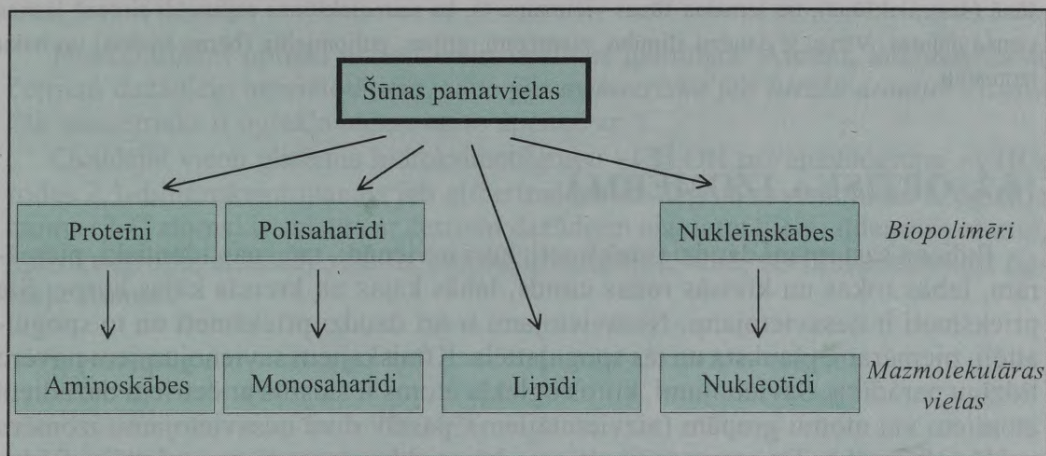
10.1. att. Augu šūnas shēma.

\* No grieķu valodas vārdiem *eu* – labs un *karyon* – kodols.

\*\* No latīņu valodas vārda *pro* – pirmā vietā un grieķu valodas vārda *karyon* – kodols.

## Dzīvo šūnu pamatvielas

10.2. shēma



Eikariotu citoplazmā atrodas **organoīdi**. Tās ir membrānās ietvertas šūnas sastāvdaļas, piemēram, *mitohondriji*, *hloroplasti*, *endoplazmatiskais tīkls*, kā arī citi patstāvīgi šūnas struktūrveidojumi, piemēram, *ribosomas*.

**Mitohondriji** ir šūnas “spēkstacijas”. Tajos noris dažādu organisko vielu, it īpaši ogļhidrātu, aminoskābju un taukskābju oksidēšana par oglekļa(IV) oksīdu un ūdeni. Enerģija, kas izdalās savienojumu oksidēšanās gaitā, tiek izmantota vielu biosintēzes reakcijās, muskuļu darba veikšanai, nervu impulsu pārvadei un citos procesos.

**Hloroplasti** ir organoīdi, kas sastopami visu zaļo augu šūnās. Svarīga hloroplastu sastāvdaļa ir hlorofils. Tas piedalās fotosintēzes reakcijās un katalizē saules gaismas enerģijas pārvēršanu ķīmiskajā enerģijā: no oglekļa(IV) oksīda un ūdens saules gaismas iedarbībā veidojas ogļhidrāti.

Eikariotu šūnās atrodas **gludais endoplazmatiskais tīkls** un **graudainais endoplazmatiskais tīkls**. Tajos sintezējas, uzglabājas un tiek transportēti proteīni, ogļhidrāti un lipīdi. Graudainā endoplazmatiskā tīkla “graudiņus” veido **ribosomas**. Daļa ribosomu nesaistītā veidā atrodas arī citoplazmā. Ribosomas piedalās šūnas proteīnu sintēzē.

Eikarioti ir sēņu, augu, dzīvnieku un cilvēka organismi.

**Prokariotu šūnās** atšķirībā no eikariotu šūnām nav kodola un to ģenētiskais materiāls nukleīnskābe ir brīvi izvietota citoplazmā. Prokariotu šūnās nav arī mitohondriju, hloroplastu un citu organoīdu, kuri no citoplazmas norobežoti ar membrānām. Prokariotu šūnās un eikariotu šūnās atšķirīgi norisinās arī vielmaiņas procesi. Vispārpieņemts ir uzskats, ka no prokariotiem evolūcijas gaitā ir veidojušies eikarioti.

Prokarioti ir baktērijas, arhebaktērijas, zilaļģes un mikoplazmas.

Dzīvības bezšūnu forma ir **vīrusi**\* un **fāgi**\*\* (*baktēriju vīrusi*, *bakteriofāgi*). Tie veidoti no ģenētisko informāciju saturošās nukleīnskābes un proteīniem. Vīrusi un fāgi ir pielāgojušies

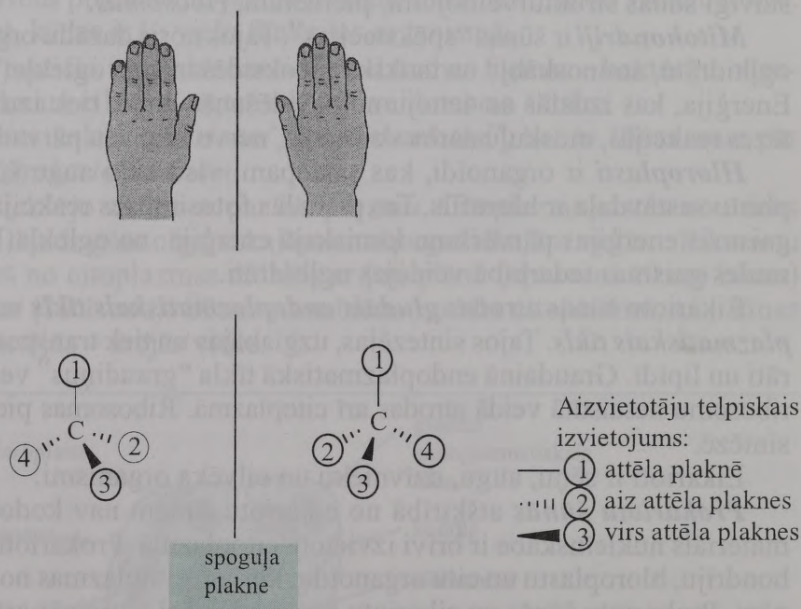
\* No latīņu valodas vārda *virus* – inde.

\*\* No grieķu valodas vārda *fagos* – rijējs.

parazītiskam dzīves veidam un ārpus organisma neuzrāda nekādas dzīvības pazīmes. Nokļūstot šūnā (saimniekšūnā), tie izmaina šūnas vielmaiņu tā, ka saimniekšūnas organoīdi sintezē jaunas vīrusu daļiņas. Vīrusi ir daudzu slimību, piemēram, gripas, poliomielīta (bērnu triekas) un baku izraisītāji.

## 10.2. OPTISKĀ IZOMĒRIJA

Ikdienā sastopami daudzi priekšmeti, kuri ir vienādi, taču nav identiski, piemēram, labās rokas un kreisās rokas cimd, labās kājas un kreisās kājas kurpe. Šie priekšmeti ir nesavietojami. Nesavietojami ir arī daudzi priekšmeti un to spoguļattēli, piemēram, plauksta un tās spoguļattēls. Ķīmiskajiem savienojumiem novēro līdzīgu parādību. Savienojumi, kuros oglekļa atoms ir saistīts ar četriem dažādiem atomiem vai atomu grupām (aizvietotājiem), pastāv divu nesavietojamu izomēru veidā (10.2. att.). Tie savstarpēji attiecas kā priekšmets un tā spoguļattēls. Šādus savienojumus sauc par *spoguļizomēriem*, bet parādību – par *spoguļizomēriju*.



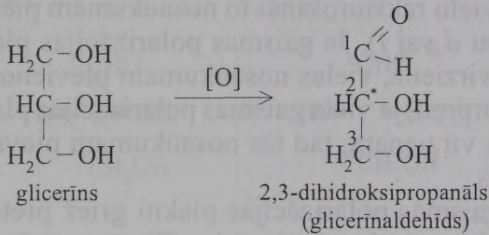
10.2. att. Aizvietotāju telpiskais izvietojums optiskajos izomēros.

Spoguļizomēriem fizikālās īpašības (kušanas un viršanas temperatūra, blīvums, šķīdība utt.) un ķīmiskās īpašības ir vienādas. Atšķiras tikai šo izomēru optiskās īpašības. Tāpēc šādus savienojumus sauc par *optiski aktīvām vielām*. Spoguļizomērus sauc arī par *optiskajiem izomēriem*, bet spoguļizomēriju – par *optisko izomēriju*.

### 10.2.1. OPTISKI AKTĪVO VIELU UZBŪVE

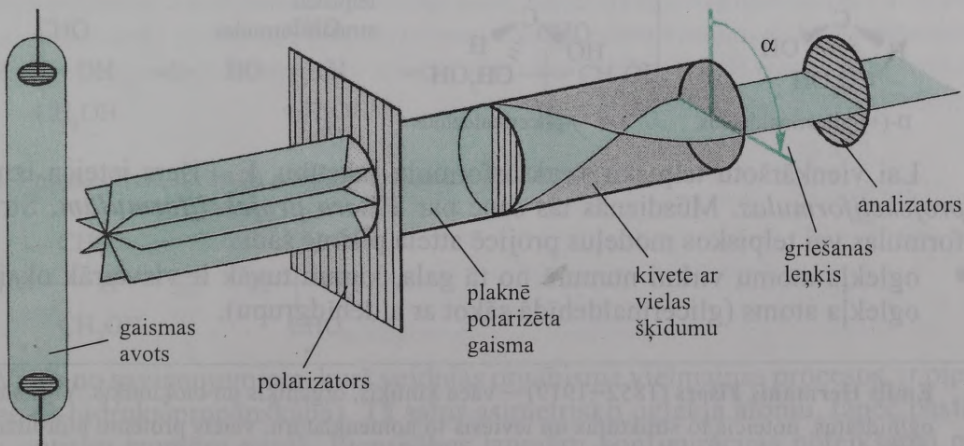
Noskaidrosim optiski aktīvo vielu uzbūves īpatnības. Atomu, kas saistīts ar četriem dažādiem aizvietotājiem, sauc par *asimetrisko* jeb *hirālo atomu*. Visbiežāk asimetrisks ir oglekļa atoms un to apzīmē ar \*C.

Oksidējot vienu glicerīna hidroksimetilgrupu  $-\text{CH}_2\text{OH}$  par aldehīdgrupu  $-\text{CHO}$ , rodas 2,3-dihidroksipropanāls jeb glicerīnaldehīds. Iegūtā savienojuma 2. oglekļa atoms (2-C atoms) ir saistīts ar četriem dažādiem aizvietotājiem: ūdeņraža atomu, hidroksilgrupu, aldehīdgrupu un hidroksimetilgrupu, tādēļ tas ir asimetriskais oglekļa atoms:



### 10.2.2. OPTISKĀS AKTIVITĀTES NOTEIKŠANA

Savienojumu optisko aktivitāti mēra ar *polarimetru* (10.3. att.). Gaismas staram izejot caur polarizatoru, iegūst *plaknē polarizētu gaismu*. Tās elektriskā lauka vektora svārstības notiek tikai vienā plaknē. Plaknē polarizētai gaismai izejot caur kivetu, kurā atrodas pētāmās optiski aktīvās vielas šķīdums, novēro *gaismas polarizācijas plaknes griešanu*. Griešanas leņķi nosaka ar otru polarizatoru, ko sauc par analizatoru.



10.3. att. Polarimetra uzbūves shēma.

Optiski aktīvo vielu raksturošanai izmanto fizikālo konstanti *īpatnējo griešanu*:

$$[\alpha]_D^{20} = \alpha / (lc),$$

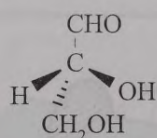
kur  $[\alpha]_D^{20}$  – īpatnējā griešana (20 °C temperatūrā, par gaismas avotu izmantojot nātrija lampas D līnijas gaismu ar viļņa garumu 589 nm);  $\alpha$  – gaismas polarizācijas plaknes griešanas leņķis, grādos;  $l$  – šķīduma slāņa biezums, dm;  $c$  – vielas koncentrācija, g/100 ml.

### 10.2.3. OPTISKI AKTĪVO VIELU NOMENKLATŪRA

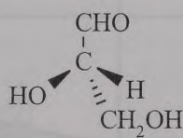
**D, L nomenklatūra.** Optiski aktīvo vielu raksturošanai to nosaukumam pievieno (+) vai (–) zīmi (agrāk attiecīgi burtu *d* vai *l*). Ja gaismas polarizācijas plakni viela griež pulksteņa rādītāju kustības virzienā, vielas nosaukumam pievieno (+) zīmi, piemēram, (+)-glicerīnaldehīds. Turpretī, ja viela gaismas polarizācijas plakni griež pretēji pulksteņa rādītāju kustības virzienam, tad tās nosaukumam pievieno (–) zīmi, piemēram, (–)-glicerīnaldehīds.

Vienādi spoguļizomēru daudzumi gaismas polarizācijas plakni griež pretējos virzienos, bet to griešanas leņķu skaitliskās vērtības ir vienādas. Tāpēc maisījums, kas sastāv no vienādiem abu spoguļizomēru daudzumiem, ir optiski neaktīvs. To sauc par *racēmisko maisījumu* un apzīmē ar (±) zīmi, piemēram, (±)-glicerīnaldehīds.

20. gs. sākumā vēl nebija zināmas ne fizikālās, ne ķīmiskās metodes, ar kurām varētu noteikt aizvietotāju telpisko izvietojumu optiskajos izomēros – *molekulas konfigurāciju*. Lai uzrakstītu optiski aktīvo vielu struktūrformulas, bija nepieciešams kādu no vielām pieņemt par standartmodeli. Vācu ķīmiķis E. Fišers\* šim nolūkam ieteica izmantot glicerīnaldehīdu. (+)-glicerīnaldehīda struktūru apzīmēja ar D, bet otra izomēra (–)-glicerīnaldehīda struktūru apzīmēja ar L\*\*:



D-(+)-glicerīnaldehīds



L-(-)-glicerīnaldehīds

telpiskās  
struktūrformulas

Lai vienkāršotu telpisko struktūrformulu rakstību, E. Fišers ieteica izmantot *projekcijformulas*. Mūsdienās tās sauc par *Fišera projekcijformulām*. Struktūrformulas vai telpiskos modeļus projicē attēla plaknē šādi:

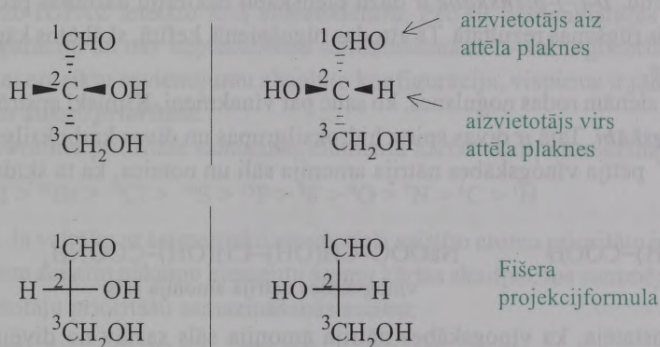
- oglekļa atomu virkni numurē no tā gala, kuram tuvāk ir visvairāk oksidētais oglekļa atoms (glicerīnaldehīdā sākot ar aldehīdgrupu),

\* **Emīls Hermanis Fišers** (1852–1919) – vācu ķīmiķis, organiķis un bioķīmiķis. Viņš sintezējis ogļhidrātus, noteicis to struktūras un ieviesis to nomenklatūru, veicis proteīnu hidrolīzi, sintezējis peptīdus un citas dabasvielas. E. Fišers 1902. gadā saņēmis Nobela prēmiju.

\*\* No latīņu valodas vārdiem *dexter* – pa labi un *laevus* – pa kreisi. Tāpat kā gadsimta sākumā ārzemju literatūrā ir saglabājusies tradīcija D un L burtus rakstīt mazo alfabēta burtu lielumā.

- oglekļa atomu virkni raksta vertikāli, lai oglekļa atomi būtu numurēti virzienā no augšas uz leju,
- pie asimetriskā oglekļa atoma horizontāli attēlotajiem aizvietotājiem jābūt vēršiem virs attēla plaknes,
- vertikāli esošajiem aizvietotājiem – aiz attēla plaknes,
- asimetrisko oglekļa atomu parasti neraksta, tas atrodas horizontāli un vertikāli izvietoto saišu krustpunktā.

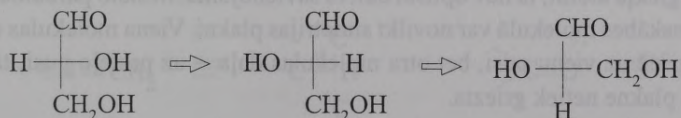
D-glicerīnaldehīda Fišera projekcijformulā pie asimetriskā oglekļa atoma esošā hidroksilgrupa atrodas oglekļa atomu virknes labajā pusē, bet L izomērā – kreisajā pusē:



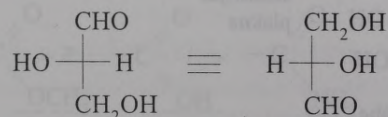
D-(+)-glicerīnaldehīds    L-(-)-glicerīnaldehīds

Fišera projekcijformulas var pārveidot – samainīt vietām aizvietotājus un pagriezt formulu attēla plaknē. Taču, lai saglabātu molekulas konfigurāciju, svarīgi ir ievērot divas projekcijformulu pārveidošanas likumsakarības.

1. Aizvietotāju savstarpējā maiņa pie asimetriskā oglekļa atoma ir jāveic pāra skaitu reižu, parasti divas reizes:

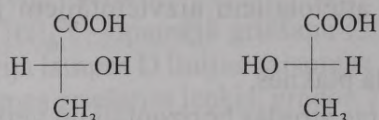


2. Projekcijformulu attēla plaknē var pagriezt par 180°:



Viens no savienojumiem, kurš veidojas organisma vielmaiņas procesos, ir pienskābe (2-hidroksipropānskābe). Tā satur asimetrisko oglekļa atomu, tāpēc pastāv divu optisko izomēru veidā. Pienskābes izomēru konfigurācijas noteikšanai par standartu izmanto D-glicerīnaldehīda un L-glicerīnaldehīda Fišera projekcijformulas. (-)-pienskābes Fišera projekcijformulā līdzīgi kā D-glicerīnaldehīdā

hidroksilgrupa pie asimetriskā oglekļa atoma ir novietota oglekļa atomu virknes labajā pusē, tāpēc tā ir D izomērs, bet (+)-pienskābe ir L izomērs:



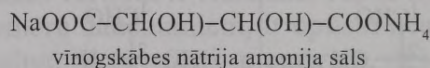
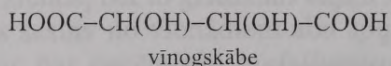
2-hidroksipropānskābe

(-)-pienskābe  
D-pienskābe(+) -pienskābe  
L-pienskābe

**L-(+)-pienskābe** ir glikozes noārdīšanās produkts, kas veidojas muskuļos intensīva darba laikā un rada tajos sāpes un nogurumu. **D-(-)-pienskābe** ir dažu pienskābo baktēriju darbības produkts un veidojas laktozes pienskābās rūgšanas rezultātā. Tā atrodas rūgušpienā, kefirā, skābētos kāpostos un ābolos, kā arī sālītos gurķos.

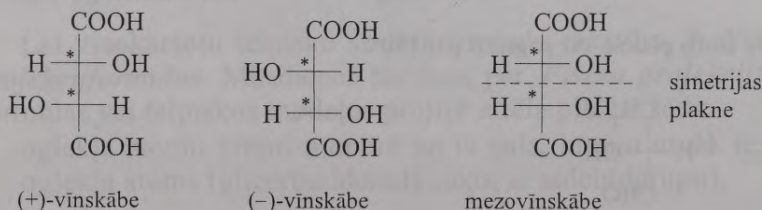
Rūgstot vīnam, uz trauka sienām rodas nogulsnes, ko sauc par vīnakmeni. Ķīmiski apstrādājot, no vīnakmens var izdalīt **vīnogskābi**. Tajā ir divas spirta hidroksilgrupas un divas karboksilgrupas.

Franču ķīmiķis L. Pastērs\* pētīja vīnogskābes nātrija amonija sāli un noteica, ka tā šķīdumam nepiemīt optiskā aktivitāte.



1860. gadā L. Pastērs konstatēja, ka vīnogskābes nātrija amonija sāls sastāv no divējādiem kristāliem. Savā starpā tie atšķiras kā priekšmets un tā spoguļattēls. Pēc šo kristālu atdalīšanas ar pinceti, lietojot mikroskopu, L. Pastērs noteica, ka iegūtie savienojumi ir optiskie izomēri. No sāļiem izdalītās atbilstošās skābes nosauca par **(+)-vīnskābi** un **(-)-vīnskābi**. Bez tam L. Pastērs atklāja, ka šķīdums, kurš satur vienādus abu spoguļizomēru daudzumus, ir optiski neaktīvs. Kopš tā laika vielu maisījumus, kuri satur vienādus optisko izomēru daudzumus, sauc par **racēmiskajiem maisījumiem**, kas tulkojumā no franču valodas vārdiem *acide racémique* ir vīnogskābe.

Vēlāk tika atklāts arī trešais vīnskābes izomērs – **mezovīnskābe**. Kaut arī mezovīnskābes molekulā ir divi asimetriskie oglekļa atomi, tā nav optiski aktīvs savienojums. Minēto parādību var izskaidrot tādējādi, ka mezovīnskābes molekulā var novilkt simetrijas plakni. Viena molekulas daļa gaismas polarizācijas plakni griež uz vienu pusi, bet otra molekulas daļa – uz pretējo pusi, tādēļ kopumā gaismas polarizācijas plakne netiek griezta.



\* **Luijs Pastērs** (1822–1895), franču ķīmiķis un mikrobiologs, mikrobioloģijas un imunoloģijas pamatlicējs. Viņš atklājis vīnskābes izomērus, pārtikas produktu termiskās apstrādes nozīmi skābšanas un pūšanas novēršanā, vairāku infekcijas slimību, arī trakumsērgas ierosinātājus un izstrādājis aizsargvakcīnas pret tiem.

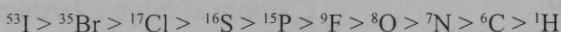
Lai noteiktu optisko izomēru piederību D vai L izomēru rindai, to struktūru salīdzina ar standartmodeļa D-glicerīnaldehīda vai L-glicerīnaldehīda uzbūvi. Fišera projekcijformulas tādējādi atspoguļo vielu *relatīvo konfigurāciju*.

Pēc 1951. gadā veiktajiem optiski aktīvo vielu rentgenstruktūranalīzes pētījumiem varēja noskaidrot aizvietotāju patieso telpisko izvietojumu D-glicerīnaldehīdā un L-glicerīnaldehīdā, t.i., šo savienojumu *absolūtās konfigurācijas*. Izrādījās, ka eksperimentāli noteiktais aizvietotāju izvietojums atbilst agrāk Fišera teorētiski pieņemtajam to telpiskajam izvietojumam D- un L-glicerīnaldehīdā un citās tobrīd zināmajās optiski aktīvajās vielās.

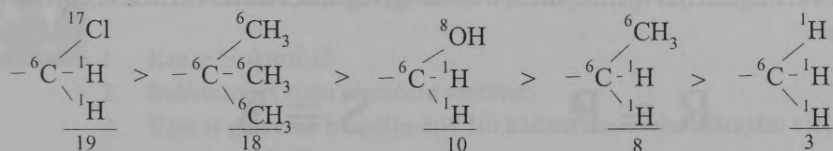
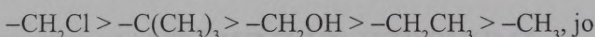
**R, S-nomenklatūra.** Līdztekus D, L nomenklatūrai, kuru galvenokārt izmanto aminoskābju un ogļhidrātu nosaukumos, mūsdienās optisko izomēru konfigurācijas apzīmēšanai arvien plašāk izmanto IUPAC ieteikto *R, S nomenklatūru*. Pēc šīs nomenklatūras nosaka savienojumu absolūto konfigurāciju un nav nepieciešama salīdzināšana ar D- vai L-glicerīnaldehīdu kā standartmodeli.

Lai noteiktu savienojumu absolūto konfigurāciju, vispirms ir jānoskaidro ar asimetrisko atomu saistīto atomu *prioritāte*.

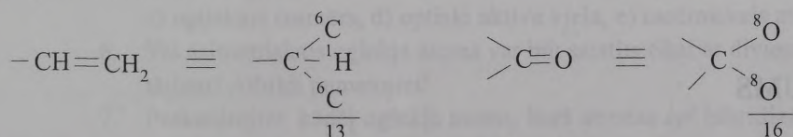
1. Atomu prioritāte samazinās elementu kārtas skaitļu samazināšanās secībā:



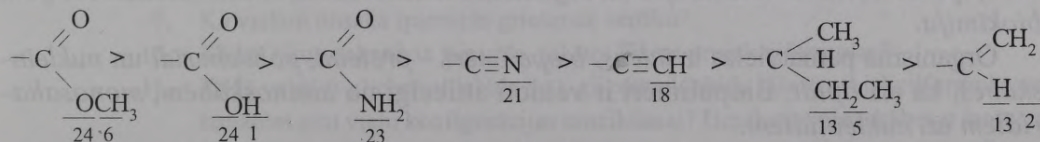
2. Ja vairāku ar asimetrisko atomu tieši saistīto atomu prioritāte ir vienāda, tad ņem vērā ar šiem atomiem saistīto nākamo elementu atomu kārtas skaitļus, tos summējot. Tad iegūst, piemēram, šādu aizvietotāju prioritāšu samazināšanās secību:



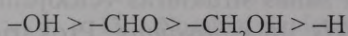
3. Ja kāds no atomiem ar citiem atomiem ir saistīts ar divkārtīgo vai trīskārtīgo saiti, tad šo atomu uzskata par divkārtīgu vai trīskārtīgu esošu:



Veidojas šāda aizvietotāju prioritāšu rinda:



Ar glicerīnaldehīda asimetrisko oglekļa atomu saistīto aizvietotāju prioritāte samazinās šādi:

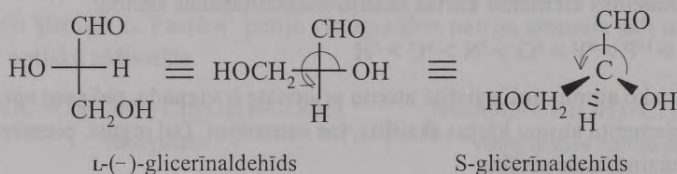
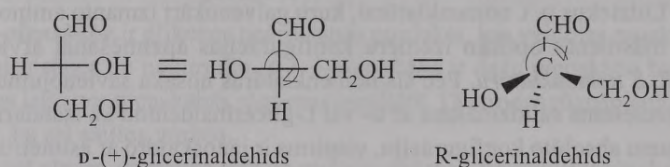


Pēc tam kad ir noskaidrota ar asimetrisko atomu saistīto aizvietotāju prioritāte, Fišera projekcijformulu pārveido tā, lai aizvietotājs ar mazāko prioritāti ir vērsts uz leju. Ar izliektu bultu norāda

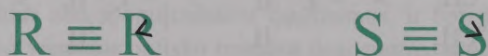
aizvietotāju prioritāšu samazināšanās virzienu. Ja bultas virziens sakrīt ar pulksteņa rādītāju kustības virzienu, tad molekulai ir **R konfigurācija**, ja pretējs, tad **S konfigurācija**.

Savienojumu absolūtās konfigurācijas noteikšanai var izmantot arī telpiskās struktūrformulas un telpiskos modeļus. Struktūrformulu attēlo tā, lai aizvietotājs ar mazāko prioritāti atrastos aiz attēla plaknes vai telpiskajos modeļos būtu vērsti prom no vērotāja. Līdzīgi kā Fišera projekcijformulās nosaka aizvietotāju prioritāšu samazināšanās virzienu un pēc tā – asimetriskā atoma konfigurāciju.

Aizvietotājs ar mazāko prioritāti glicerīnaldehīdā ir ūdeņraža atoms. Pārējo aizvietotāju prioritāšu samazināšanās virzienu glicerīnaldehīdā var parādīt ar izliektām bultām:



Lai atcerētos konfigurācijas apzīmējumus, ir lietderīgi iegaumēt bultas virziena saistību ar burtu R un S rakstību:



Glicerīnaldehīdam identiskas ir D un R konfigurācijas, kā arī L un S konfigurācijas.

## KOPSAVILKUMS

Visi dzīvie organismi ir veidoti no *šūnām*. Tajās ietilpstošo vielu sastāvu, uz-būvi, īpašības, kā arī vielmaiņas un organisma funkcionēšanas likumsakarības pēta *bioķīmija*.

Organisma pamatvielas ir *ūdens*, *biopolimēri* – *proteīni*, *polisaharīdi* un *nukleīnskābes*, kā arī *lipīdi*. Biopolimēri ir veidoti attiecīgi no *aminoskābēm*, *monosaharīdiem* un *nukleotīdiem*.

Šūnas iedala *eikariotu šūnās* un *prokariotu šūnās*. Eikariotu šūnās ir *kodols*, kurš no citoplazmas nodalīts ar membrānu. Svarīgi šūnas struktūras veidojumi ir arī *mitohondriji*, *hloroplasti*, *endoplazmatiskais tīkls* un *ribosomas*. Prokariotu šūnām nav kodola. Uzskata, ka eikariotu organismi evolūcijas gaitā ir veidojušies no prokariotu organismiem. Bezšūnu dzīvības formas ir *vīrusi* un *fāgi*.

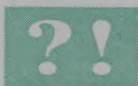
Daudzas dabasvielas var veidot *optiskos izomērus* jeb *spoguļizomērus*. Šādās vielās ir atomi, pie kuriem ir četri dažādi aizvietotāji. Tos sauc par *asimetriskajiem atomiem* jeb *hirālajiem atomiem*. Visbiežāk asimetriskais atoms ir oglekļa atoms un to apzīmē ar \*C.

Optiskajiem izomēriem ir vienādas fizikālās un ķīmiskās īpašības, bet atšķirīga ir tikai to iedarbība ar *plaknē polarizētu gaismu*. Optiski aktīvās vielas griež gaismas polarizācijas plakni. Gaismas polarizācijas plaknes griešanas virzienu un leņķi mēra ar *polarimetru*. Optisko izomēru gaismas polarizācijas plaknes griešanas leņķi ir vienādi, bet pretēji vērsti.

Optisko izomēru apzīmēšanai vielu nosaukumiem pievieno (+) vai (-) zīmi, ja tie gaismas polarizācijas plakni griež attiecīgi pulksteņa rādītāju virzienā vai pretēji tiem. Ja optiskie izomēri ir vienādos daudzumos, veidojas *racēmiskais maisījums*. Šāds maisījums ir optiski neaktīvs, un to apzīmē ar (±) zīmi.

Lai vienkāršotu optisko izomēru telpisko struktūrformulu rakstību, izmanto *Fišera projekcijformulas*. Nosakot vielu konfigurāciju (*relatīvo konfigurāciju*), par standartu izmanto grupu izvietojumu pie D-glicerīnaldehīda un L-glicerīnaldehīda asimetriskā oglekļa atoma.

Vielu *absolūtās konfigurācijas* noskaidrošanai izmanto *R, S nomenklatūru*. Tā balstās uz asimetriskā oglekļa atoma aizvietotāju prioritātes noteikšanu, kuras pamatā ir atomu kārtas skaitlis.



## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

1. Kas ir bioķīmija?
2. Raksturojiet šūnu elementu sastāvu!
3. Kādi ir galvenie biopolimēri? No kādām mazmolekulārajām vielām šie savienojumi ir veidoti?
4. Raksturojiet prokariotu šūnu un eikariotu šūnu uzbūvi!
5. Paskaidrojiet jēdzienus a) asimetriskais oglekļa atoms, b) īpatnējā griešana, c) optiskais izomērs, d) optiski aktīva viela, e) racēmiskais maisījums!
6. Vai asimetriskais oglekļa atoms var būt saistīts tikai ar diviem vai trim aizvietotājiem? Atbildi pamatojiet!
- 7.\* Paskaidrojiet, kādēļ oglekļa atoms, kurš atrodas  $sp^2$  hibridizācijas stāvoklī, nav asimetriskais oglekļa atoms!
8. Izskaidrojiet polarimetra uzbūves un darbības pamatprincipus!
9. Kā vielām nosaka īpatnējās griešanas vērtību?
10. Kādas likumsakarības jāievēro, rakstot Fišera projekcijformulas?
11. Kādā veidā D-glicerīnaldehīda un L-glicerīnaldehīda Fišera projekcijformulu var izmantot citu vielu konfigurācijas noteikšanai? Uzrakstiet pienskābes D izomēra un L izomēra Fišera projekcijformulas!
12. Kas ir vielas relatīvā konfigurācija un absolūtā konfigurācija?
- 13.\* Nosakiet aizvietotāju prioritāšu samazināšanās secību šādās rindās!
  - a)  $-CH_3$ ,  $-F$ ,  $-CH_2OH$
  - b)  $-CH_2Cl$ ,  $-CH=CH_2$
  - c)  $>C=O$ ,  $-I$ ,  $-C(CH_3)_3$
  - d)  $-COOCH_3$ ,  $-CONH_2$ ,  $-C_6H_5$

- 14.\* Pārveidojiet D-glicerīnaldehīda un L-glicerīnaldehīda Fišera projekcijformulas par telpiskajām struktūrformulām un nosakiet to konfigurāciju R, S nomenklatūrā!
- 15.\* Uzrakstiet pienskābes R un S izomēru telpiskās struktūrformulas!
- 16.\* Nosakiet (-)-vīnskābes, (+)-vīnskābes un mezovīnskābes R, S konfigurācijas! Ievērojiet, ka vīnskābē ir divi asimetriskie oglekļa atomi, tāpēc ir jānosaka katra šī atoma konfigurācija!
- 17.\* Raudzējot vīnu, mucās izgulsnējas vīnākmeņi, kura galvenā sastāvdaļa ir vīnskābes skābais kālija sāls – kālija hidroģentartāts. Tā reakcijā ar nātrija hidroksīdu veidojas vīnskābes jauktais sāls – nātrija kālija tartāts, t.s., Segneta sāls. Segneta sāls reakcija ar vara(II) hidroksīdu notiek līdzīgi kā etilēnglikola un glicerīna reakcija ar vara(II) hidroksīdu. Veidojas ūdenī šķīstošs kompleksais savienojums zilā krāsā – Fēlinga šķīdums. To izmanto par reaģentu aldehīdu un ogļhidrātu pierādīšanai. Uzrakstiet Segneta sāls un tā vara(II) kompleksa struktūrformulu!

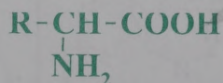
## 11. AMINOSKĀBES UN PROTEĪNI

Ar kādām organisma vielām ir saistīts dzīvības noslēpums? Šis jautājums ir nodarbinājis zinātnieku prātus daudzus gadsimtus. Dzīvības simbols ir ola. Tādēļ arī vielas, kuras ir līdzīgas olas baltumam, nosauca par olbaltumvielām. Mūsdienās tās sauc arī par proteīniem\*. Proteīni ir svarīgas organisma pamatvielas, kas veido organisma audu pamatmasu, veic praktiski visu dzīvajos organismos notiekošo ķīmisko reakciju katalīzi, kā arī molekulu, jonu, elektronu pārnesi, aizsargā pret infekcijām, regulē šūnu, orgānu un audu visdažādākos procesus. Pat vienkāršās baktērijās darbojas 2–3 tūkstoši dažādu proteīnu. Tādējādi nevienas klases savienojumi dzīvajos organismos neveic tik daudzveidīgas funkcijas kā proteīni. Proteīnu hidrolīzi skābes klātienē 1820. gadā pirmais veica franču ķīmiķis A. Brakonno\*\* un izdalīja saldu vielu – aminoskābi glicīnu. Gadsimta gaitā (līdz 1925. gadam) no proteīnu hidrolīzes produktiem izdalīja aptuveni 20 aminoskābes un noteica to struktūru. Proteīnu hidrolīzes rezultātā iegūst aminoskābju maisījumu. Tas liecina, ka proteīni ir biopolimēri, kuri veidoti no monomēriem – aminoskābēm.

### 11.1. AMINOSKĀBES

Ogļūdeņražu atvasinājumus, kuru molekulās ir aminogrupa un karboksilgrupa, sauc par **aminoskābēm**.

Aminoskābes veido dzīvo organismu biopolimērus – **olbaltumvielas** jeb **proteīnus**. Dabā ir sastopamas aptuveni 200 aminoskābes, taču proteīnu sastāvā visbiežāk ietilpst 20 dažādas  $\alpha$ -**aminoskābes**.  $\alpha$ -aminoskābju vispārīgā formula ir



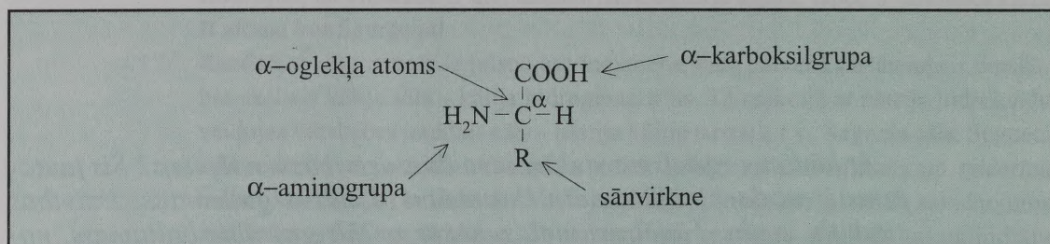
kur R ir sānvirkne.

\* No grieķu valodas vārda *prōtos* – pirmais.

\*\* **Anri Brakonno** (1780–1855), franču ķīmiķis, veicis pētījumus par dabasvielām.

## 11.1.1. AMINOSKĀBJU UZBŪVE UN NOMENKLATŪRA

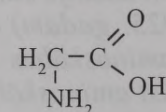
$\alpha$ -aminoskābēs ir divu veidu funkcionālās grupas: aminogrupa un karboksilgrupa. Abas funkcionālās grupas ir saistītas ar vienu un to pašu oglekļa atomu – ar  $\alpha$ -oglekļa atomu. Tādēļ tās sauc par  $\alpha$ -aminogrupu un  $\alpha$ -karboksilgrupu:



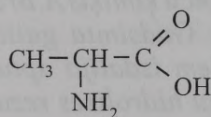
Sānvirkne R  $\alpha$ -aminoskābēs var būt ūdeņraža atoms, ogļūdeņraža atlikums vai funkcionālo grupu saturošs ogļūdeņraža atlikums.

Proteīnu sastāvā ietilpstošo  $\alpha$ -aminoskābju nosaukšanai parasti izmanto vēsturiski radušos nosaukumus un to saīsinājumus trīs burtu vai viena burta veidā (11.1. tab.).

Vienkāršākās aminoskābes ir aminoetiķskābe jeb glicīns un  $\alpha$ -aminopropionskābe jeb alanīns:

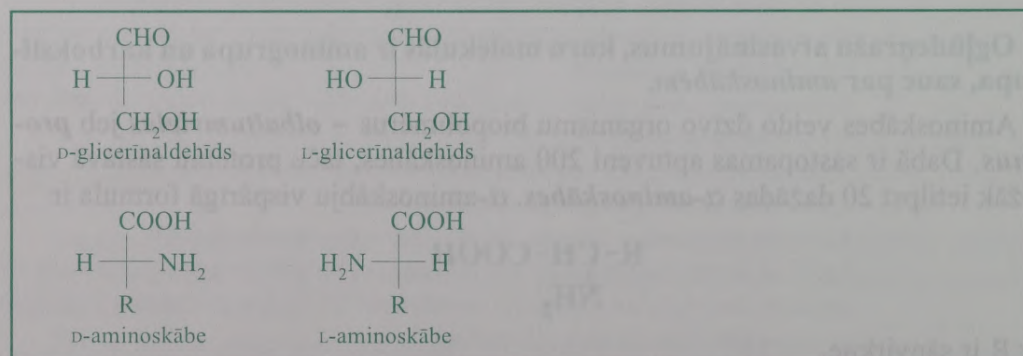


aminoetiķskābe  
(glicīns)



$\alpha$ -aminopropionskābe  
(alanīns)

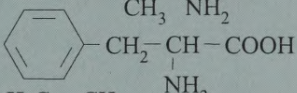
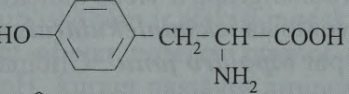
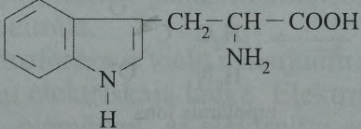
Visās  $\alpha$ -aminoskābēs, izņemot glicīnu,  $\alpha$ -oglekļa atoms ir asimetrisks, tādēļ tām, līdzīgi kā glicerīnaldehīdam, iespējami optiskie izomēri:



Augu un dzīvnieku proteīni veidoti no L rindas aminoskābēm. D rindas aminoskābes ir sastopamas tikai mikroorganismos un to vielmaiņas produktos, piemēram, atsevišķu antibiotiku sastāvā.

Proteīnu sastāvā ietilpstošās  $\alpha$ -aminoskābes

11.1. tabula

Nosaukums	Simbols	Strukturformula	Izoelektriskais punkts pI*
1	2	3	4
<b>Neitrālās nepolārās aminoskābes</b>			
Glicīns	Gly, G	$\text{CH}_2\text{-COOH}$   $\text{NH}_2$	5,97
Alanīns	Ala, A	$\text{CH}_3\text{-CH-COOH}$   $\text{NH}_2$	6,02
Valīns**	Val, V	$\text{CH}_3\text{-CH-CH-COOH}$           $\text{CH}_3$ $\text{NH}_2$	5,97
Leicīns**	Leu, L	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH-COOH}$           $\text{CH}_3$ $\text{NH}_2$	5,97
Izoleicīns**	Ile, I	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH-COOH}$           $\text{CH}_3$ $\text{NH}_2$	6,02
Fenilalanīns**	Phe, F	 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH-COOH}$   $\text{NH}_2$	5,98
Prolīns	Pro, P	$\text{H}_2\text{C-CH}_2$   $\text{H}_2\text{C-N-COOH}$   H	6,10
<b>Neitrālās polārās aminoskābes</b>			
Asparagīns	Asn, N	$\text{O=C-CH}_2\text{-CH-COOH}$           $\text{H}_2\text{N}$ $\text{NH}_2$	5,41
Glutamīns	Gln, Q	$\text{O=C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COOH}$           $\text{H}_2\text{N}$ $\text{NH}_2$	5,65
Serīns	Ser, S	$\text{HO-CH}_2\text{-CH-COOH}$   $\text{NH}_2$	5,68
Treonīns**	Thr, T	$\text{CH}_3\text{-CH-CH-COOH}$           OH $\text{NH}_2$	6,53
Tirozīns	Tyr, Y	 $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH-COOH}$   $\text{NH}_2$	5,65
Triptofāns**	Trp, W	 $\text{C}_8\text{H}_7\text{-CH}_2\text{-CH-COOH}$   $\text{NH}_2$	5,88
Cisteīns	Cys, C	$\text{HS-CH}_2\text{-CH-COOH}$   $\text{NH}_2$	5,02
Metionīns**	Met, M	$\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COOH}$   $\text{NH}_2$	5,75

1	2	3	4
<b>Skābās aminoskābes</b>			
Asparagīnskābe	Asp, D	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	2,97
Glutamīnskābe	Glu, E	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	3,22
<b>Bāziskās aminoskābes</b>			
Arginīns	Arg, R	$\begin{array}{c} \text{HN} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH} \end{array}$	10,76
Lizīns**	Lys, K	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	9,74
Histidīns	His, H	$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \parallel \quad   \\ \text{C} \quad \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	7,55

\* pH skalas vienībās.

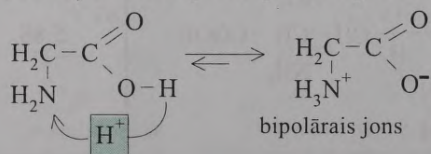
\*\* Neaizstājamās aminoskābes. Cilvēka organismā tās neveidojas un ir jāuzņem ar uzturu.

### 11.1.2. AMINOSKĀBJU FIZIKĀLĀS UN ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

Aminoskābes ir bezkrāsainas kristāliskas vielas ar samērā augstu kušanas temperatūru (230–280 °C). Tās labāk šķīst polāros šķīdinātājos (ūdenī, spirtā) nekā nepolāros šķīdinātājos (hloroformā, benzolā).

#### Aminoskābju aciditāte un bazicitāte

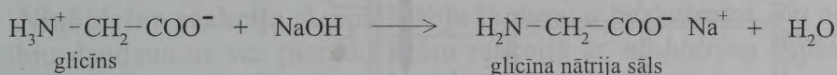
Aminoskābju karboksilgrupai piemīt *skābas īpašības*, bet aminogrupai – *bāziskās īpašības*, līdzīgi kā tas ir karbonskābēm un amīniem. Aminoskābju molekulās aminogrupa un karboksilgrupa ir vienā molekulā. Karboksilgrupas protons migrē pie aminogrupas, un veidojas *iekšmolekulārais sāls*. Šis sāls satur pretēji lādētas grupas, tādēļ to sauc par *bipolāro jonu*\*. Glicīna bipolārā jona veidošanās noris šādi:



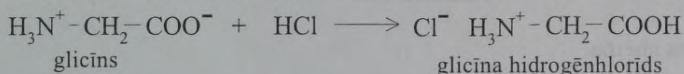
\* Vārds *bipolārs* norāda, ka savienojums satur grupu ar pozitīvu lādiņu un grupu ar negatīvu lādiņu. Bipolāro jonu sauc arī par cviterjonu. Tā nosaukums radies no vācu valodas vārda *Zwitter* – hibrīds.

Bipolāru jonu veidā aminoskābes pastāv ne tikai šķīdumā, bet arī kristāliskā stāvoklī.

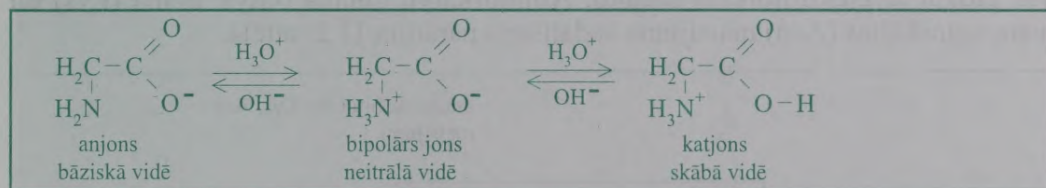
Aminoskābes ir *amfotēri savienojumi*, jo tās reaģē ar skābēm un ar bāzēm. Aminoskābju *reakcijās ar bāzēm* protonētā aminogrupa zaudē protonu. Piemēram, glicīna reakcijā ar nātrija hidroksīdu veidojas glicīna nātrija sāls un ūdens:



Aminoskābju *reakcijās ar skābēm* deprotonētā karboksilgrupa pievieno protonu. Glicīna reakcijā ar sālsskābi veidojas glicīna hidrogēnhlorīds:



Glicīna uzbūve ir atkarīga no šķīduma pH. Tā pārvērtības skābā un bāziskā vidē noris šādi:



Neitrālā vidē neitrālo aminoskābju (sk. 11.1. tab.) molekulas summārais lādiņš ir nulle. Bāziskā vidē šīs aminoskābes veido anjonu un to lādiņš ir negatīvs, bet skābā vidē tās veido katjonu un to lādiņš ir pozitīvs.

**Aminoskābju izoelektriskais punkts.** Atkarībā no šķīduma pH mainās aminoskābju molekulas summārais lādiņš un to pārvietošanās elektriskajā laukā. Neitrālā vidē neitrālās aminoskābes elektriskajā laukā nepārvietojas. Bāziskā vidē tās pārvietojas pie anoda (pozitīvais elektrods) un skābā vidē – pie katoda (negatīvais elektrods).

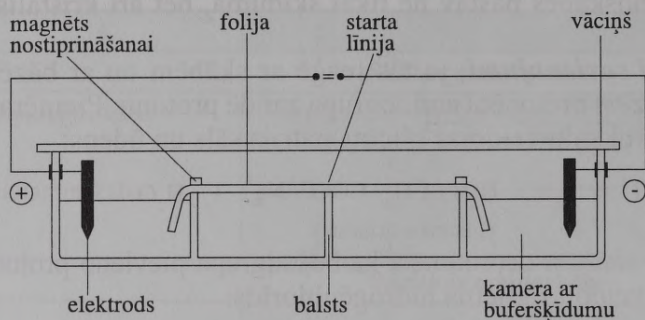
Tādu šķīduma pH vērtību, kurā aminoskābe ir iekšmolekulāra neitrāla sāls veidā un elektriskajā laukā nepārvietojas, sauc par attiecīgās aminoskābes *izoelektrisko punktu* pI.

Aminoskābju molekulās ir dažādas sānvirknes R, kuras var pievienot protonus (bāziskajām aminoskābēm) vai atšķelt protonus (skābajām aminoskābēm). Tādēļ arī izoelektriskā punkta pI vērtības aminoskābēm ir atšķirīgas (sk. 11.1. tab.).

Aminoskābes izoelektrisko punktu pI var noteikt, mainot tās šķīduma pH vērtību. pI vērtībai atbilst tāds vides pH, kuram pastāvot aminoskābes molekula elektriskajā laukā nepārvietojas un ir neitrāla.

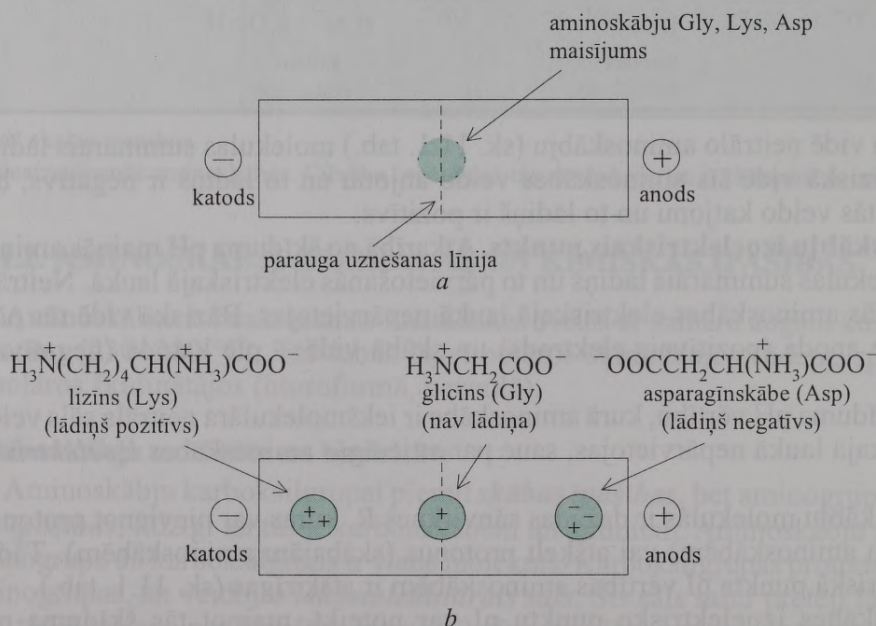
**Aminoskābju elektroforēze.** Elektroforēze ir vielu maisījumu sadalīšanas metode, kas pamatojas uz jonu kustīgumu elektriskajā laukā. Elektroforēzē izmanto materiālu, kas vada elektrisko strāvu, piemēram, ar elektrolītu samitrinātu filtrpapīru vai uz folijas uznestu gelu (želejveida slānīti). Vides nemainīgu pH vērtību nodrošina buferšķīdums\* (11.1.att.).

\* Buferšķīdums ir vielu šķīdums, kura pH ļoti maz mainās, pievienojot ūdeni, skābes vai sārms (noteiktos daudzumos).



11.1. att. Elektroforēzes iekārtas shēma.

Aminoskābēm ir atšķirīgas izoelektrisko punktu vērtības, tādēļ to maisījumus var sadalīt ar elektroforēzes metodi. Aminoskābju glicīna (Gly), lizīna (Lys) un asparagīnskābes (Asp) maisījuma sadalīšana parādīta 11.2. attēlā.

11.2. att.  $\alpha$ -aminoskābju maisījuma elektroforēzes shēma: *a* – pirms elektroforēzes, *b* – pēc elektroforēzes.

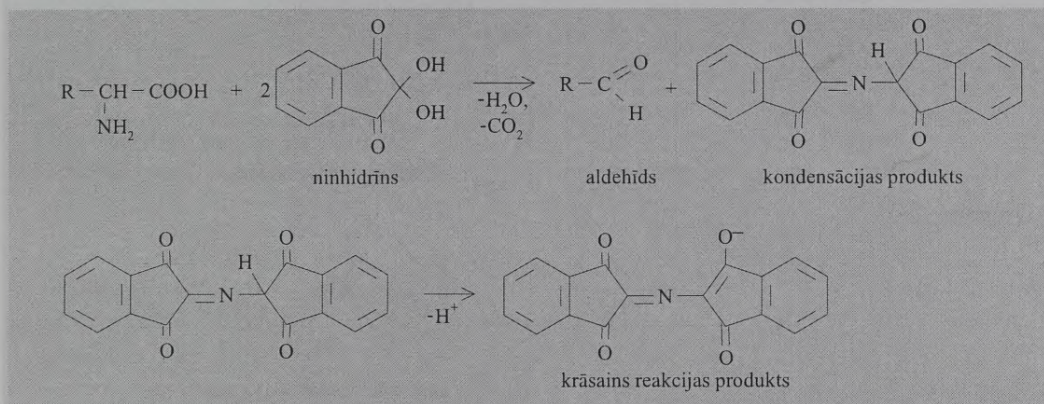
Katras aminoskābes pārvietošanās virziens un ātrums elektriskajā laukā atkarīgs no to molekulu uzbūves. Neitrālā aminoskābē *glicīns* ūdens šķīdumā elektriskajā laukā nepārvietojas. Skābajai aminoskābei *asparagīnskābei* ir negatīvs lādiņš, un tāpēc tā elektriskajā laukā pārvietojas uz anodu, bet bāziskajai aminoskābei *lizīnam* ir pozitīvs lādiņš, un lizīns pārvietojas uz katodu. Jo molekulas lādiņš ir lielāks, jo ātrāk tā elektriskajā laukā pārvietojas.

### Aminoskābju pierādīšanas reakcijas

Aminoskābes reaģē ne tikai ar bāzēm un skābēm. Tām piemīt arī citas amīnu un karbonskābju ķīmiskās īpašības (sk. 153.–156. un 184.–189. lpp.). Ķīmiskās reakcijās var iesaistīties arī aminoskābju sānvirkņu funkcionālās grupas. Aminoskābju pierādīšanai visbiežāk izmanto *ninhidrīna reakciju* un *kompleksā savienojuma veidošanas reakcijā ar vara(II) hidroksīdu*.

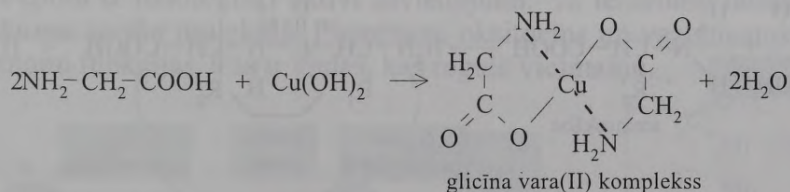
**Ninhidrīna reakcija.** Aminoskābju šķīdumi ir bezkrāsaini. Pat nelielus aminoskābju daudzumus var pierādīt krāsu reakcijā ar *ninhidrīna* šķīdumu. Reakcijā veidojas intensīvs (visbiežāk violets) krāsojums.

Aminoskābes reakcija ar ninhidrīnu norisinās vairākās stadijās.



Uzskata, ka vispirms no aminoskābes atšķēlas ūdens, amonjaks, oglekļa(IV) oksīds un rodas aldehīds. Tālākā reakcijas gaitā no amonjaka un ninhidrīna rodas kondensācijas produkts. No tā, atšķēloties protonam, veidojas krāsains reakcijas produkts.

**Kompleksā savienojuma veidošanās aminoskābju iedarbībā ar vara(II) hidroksīdu.** Reakcijā ar vara(II) hidroksīdu aminoskābes veido šķīstošus kompleksos savienojumus intensīvi zilā krāsā:



$\alpha$ -aminoskābju svarīgākās ķīmiskās īpašības apkopotas 11.1. shēmā.

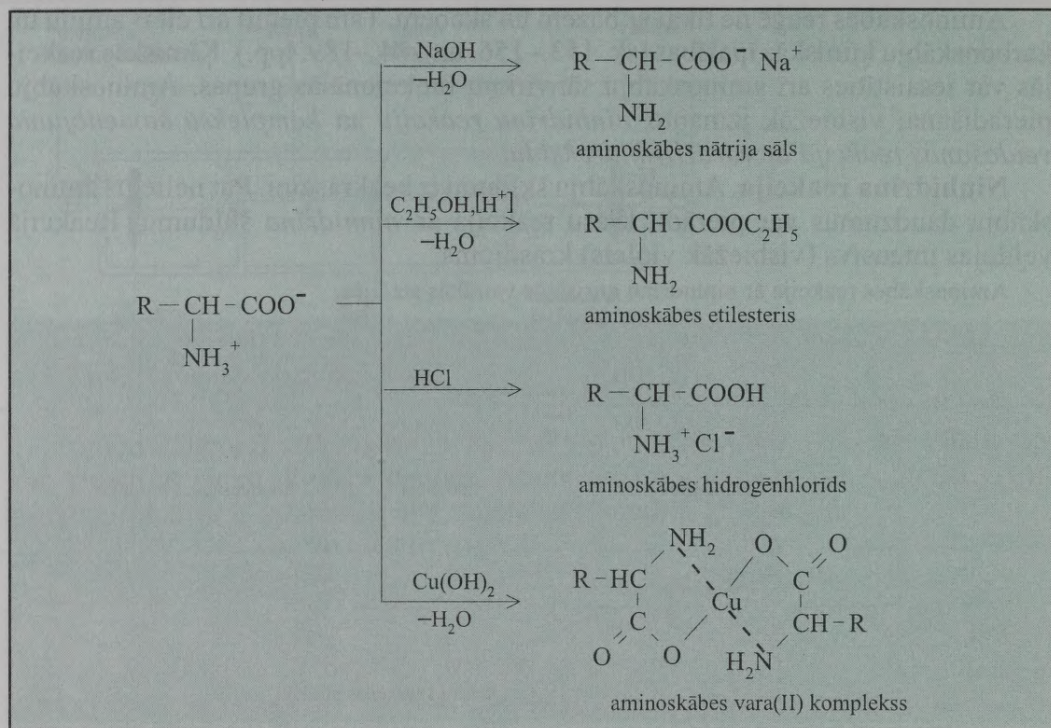
### 11.2. PEPTĪDI

**Peptīdi ir aminoskābju kondensācijas produkti, kuru molekulās ar peptīdsaiti ir saistīti divi vai vairāki (parasti līdz 40–50) aminoskābju atlikumi.**

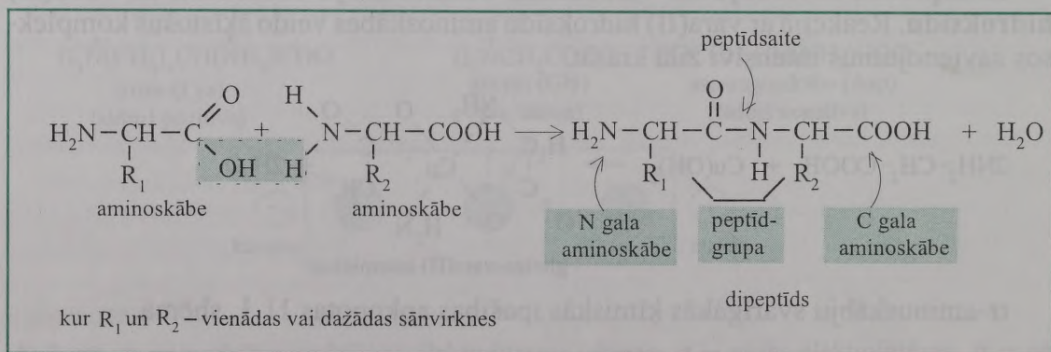
Peptīdu sintēze no aminoskābēm gan organismā, gan ķīmiskajās laboratorijās norisinās daudzu secīgu reakciju rezultātā.

$\alpha$ -aminoskābju svarīgākās ķīmiskās īpašības

11.1. shēma



Vienkāršoti peptīdu sintēzi var aprakstīt šādi. No vienas aminoskābes amino- grupas un otras aminoskābes karboksilgrupas atšķeļot ūdens molekulu, veidojas **dipeptīds**:



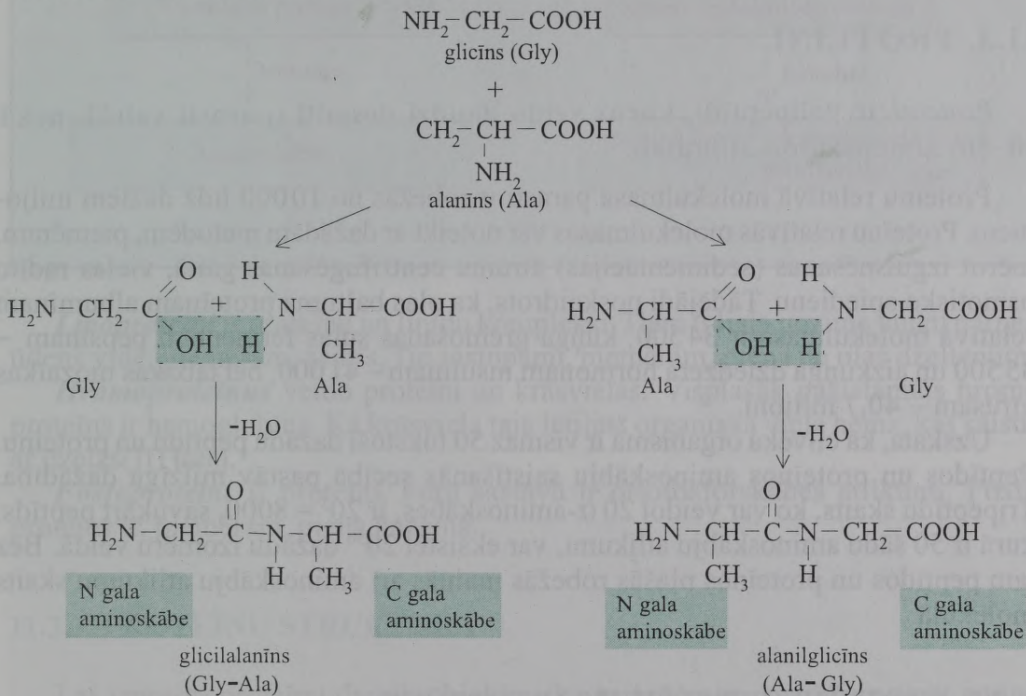
Vienas aminoskābes karboksilgrupa un otras aminoskābes aminogrupa dipeptīdā veido grupu  $-\text{CO}-\text{NH}-$ , ko sauc par **peptīdgrupu**. Peptīdgrupas  $\text{C}-\text{N}$  saiti sauc par **peptīdsaiti**\*. Veicot aminoskābju tālāku kondensāciju, var iegūt tripeptīdus, tetrapeptīdus, līdz pat polipeptīdiem. Polipeptīdvirknes veido **proteīnus**.

Peptīda molekulā aminoskābes ir izvietotas stingri noteiktā secībā. Vienā pep-

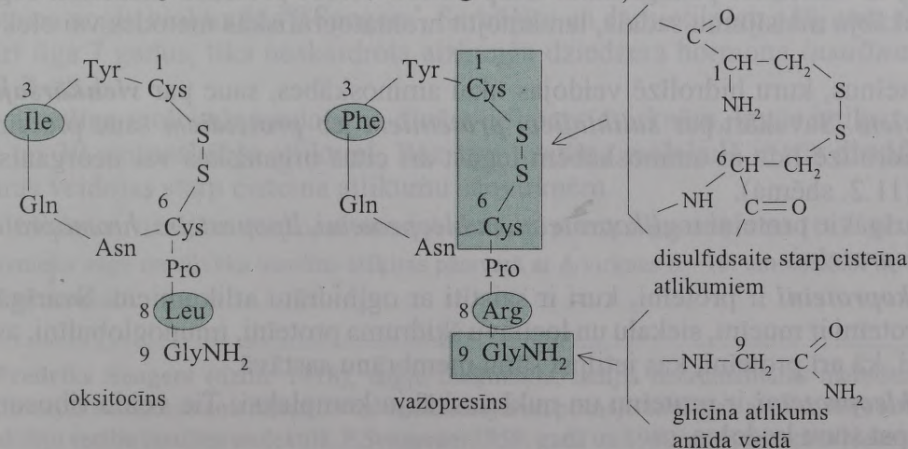
\* Amīdsaiti, kas savieno aminoskābju atlikumus peptīdos, sauc par peptīdsaiti.

tīdvirknes galā atrodas brīva  $\alpha$ -aminogrupa, bet otrā –  $\alpha$ -karboksilgrupa. Šīs grupas saturošās aminoskābes sauc attiecīgi par *N gala* un *C gala aminoskābēm*.

Peptīdu veidojošās aminoskābes numurē virzienā no peptīda N gala aminoskābes atlikuma uz C gala aminoskābes atlikumu. Peptīdu nosauc kā C gala aminoskābes atvasinājumu, citu aminoskābju atlikumu nosaukumiem pievienojot izskaņu **-il**. Piemēram, glicīna un alanīna kondensācijas reakcijā var iegūt divus izomērus dipeptīdus – glicilalanīnu un alanilglicīnu:



Peptīdi ir fizioloģiski aktīvi savienojumi. To iedarbību nosaka **aminoskābju atlikumu secība** molekulā. Piemēram, oksitocīns un vazopresīns organismā veic hormonu funkcijas. Tās ir vielas, kas regulē vielmaiņu.



Lai gan oksitocīna un vazopresīna uzbūve ir ļoti līdzīga (atšķiras tikai 3. un 8. aminoskābes atlikumi), to fizioloģiskā iedarbība ir pilnīgi atšķirīga. Oksitocīns veicina dzemdes gludās muskulatūras saraušanos un sekmē piena veidošanos. Turpretī vazopresīnam piemīt antidiurētiska iedarbība – tas kavē šķidruma izdalīšanos no organisma (urīna veidošanos nierēs).

### 11.3. PROTEĪNI

*Proteīni ir polipeptīdi, kurus veido daudzi desmiti (parasti vairāk nekā 40–50) aminoskābju atlikumu.*

Proteīnu relatīvā molekulmasa parasti ir robežās no 10 000 līdz dažiem miljoniem. Proteīnu relatīvās molekulmasas var noteikt ar dažādām metodēm, piemēram, mērot izgulsnēšanas (sedimentācijas) ātrumu centrifugēšanas gaitā, vielas radīto osmotisko spiedienu. Tādējādi noskaidrots, ka olas baltuma proteīnam albumīnam relatīvā molekulmasa ir 34 500, kuņģa gremošanas sulas fermentam pepsīnam – 35 500 un aizkuņģa dziedzerā hormona insulīnam – 41 000, bet tabakas mozaikas vīrusam – 40,7 miljoni.

Uzskata, ka cilvēka organismā ir vismaz 50 tūkstoši dažādu peptīdu un proteīnu. Peptīdos un proteīnos aminoskābju saistīšanās secībā pastāv milzīga dažādība. Tripeptīdu skaits, ko var veidot 20  $\alpha$ -aminoskābes, ir  $20^3 = 8000$ , savukārt peptīds, kurā ir 50 šādu aminoskābju atlikumi, var eksistēt  $20^{50}$  dažādu izomēru veidā. Bez tam peptīdos un proteīnos plašās robežās mainās arī aminoskābju atlikumu skaits molekulā.

#### 11.3.1. PROTEĪNU IEDALĪJUMS UN UZBŪVE

Proteīnos ietilpstošo aminoskābju *kvalitatīvo* un *kvantitatīvo sastāvu* parasti nosaka, ar sālsskābi paaugstinātā temperatūrā veicot proteīnu hidrolīzi. Iegūto aminoskābju maisījumu sadala, izmantojot hromatogrāfiskās metodes vai elektroforēzi.

Proteīnus, kuru hidrolīzē veidojas tikai aminoskābes, sauc par *vienkāršajiem proteīniem*. Savukārt par *saliktajiem proteīniem* jeb *proteīdiem* sauc proteīnus, kuru hidrolīzē līdz ar aminoskābēm iegūst arī citas organiskas vai neorganiskas vielas (11.2. shēma).

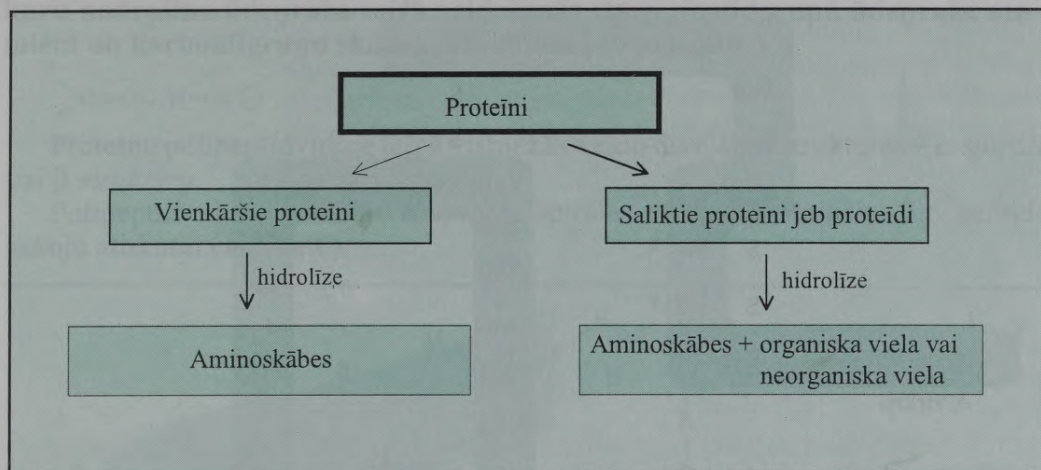
Svarīgākie proteīni ir *glikoproteīni*, *nukleoproteīni*, *lipoproteīni*, *hromoproteīni* un *fosfoproteīni*.

*Glikoproteīni* ir proteīni, kuri ir saistīti ar ogļhidrātu atlikumiem. Svarīgākie glikoproteīni ir mucīni, siekalu un locītavu šķidruma proteīni, imunoglobulīni, asins proteīni, kā arī proteīni, kas ietilpst šūnu membrānu sastāvā.

*Nukleoproteīni* ir proteīnu un nukleīnskābju kompleksi. Tie veido ribosomas un ietilpst šūnu kodolos.

## Proteīnu hidrolīze

11.2. shēma



**Lipoproteīni** ir proteīnu un lipīdu kompleksi. Tiem ir liela nozīme tauku pārnēsē ūdens vidē, piemēram, asinīs. Tie sastopami, piemēram, pienā un olas dzeltenumā.

**Hromoproteīnus** veido proteīni un krāsvielas. Visplašāk pazīstamais hromoproteīns ir hemoglobīns. Kā krāsviela tajā ietilpst organiskā viela hēms, kas saistīts ar dzelzs(II) jonu.

**Fosfoproteīni** ir proteīni, kuru sastāvā ir ortofosforskābes atlikumi. Fosfoproteīns ir, piemēram, piena kazeīns.

## 11.3.2. PROTEĪNU STRUKTŪRA

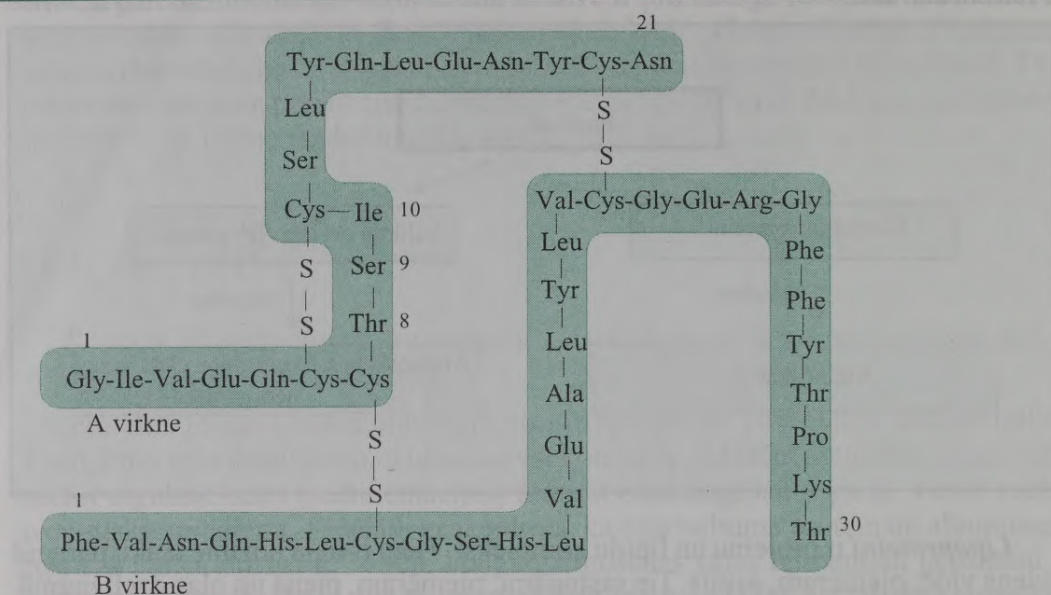
Lai izprastu proteīnu darbību bioķīmiskajos procesos, svarīgi ir zināt aminoskābju secību polipeptīdvirknē (*pirmējo struktūru*) un molekulas telpisko uzbūvi (*otrējo, trešējo un ceturtējo struktūru*).

**Proteīnu pirmējā struktūra.** Aminoskābju secību proteīnos pirmais 1955. gadā noteica angļu bioķīmiķis F.Sengers\*. Sarežģītu un darbietilpīgu pētījumu rezultātā, kuri ilga 7 gadus, tika noskaidrota aizkuņģa dziedzera hormona **insulīna** uzbūve (11.3. att.).

Insulīna molekula veidota no divām polipeptīdvirknēm, kurās ietilpst attiecīgi 21 un 30 aminoskābju atlikumi. Bez tam insulīna molekulā ir trīs disulfīdsaites, kuras veidojas starp cisteīna atlikumu sānvirknēm.

Insulīnam, līdzīgi kā daudziem citiem proteīniem, piemīt sugas atšķirības (11.2. tab.). Dažādu dzīvnieku sugu un cilvēka insulīns atšķiras pārsvarā ar A virknes 8.–10. aminoskābi un B virknes 30. aminoskābi.

\* **Fredriks Sengers** (dzim. 1918), angļu bioķīmiķis, radījis instrumentālās metodes proteīnu pirmējās struktūras noteikšanai. Viņš noskaidrojis arī pirmējo struktūru ģenam, kurš kodē aminoskābju secību insulīna molekulā. F.Sengeram 1958. gadā un 1980. gadā piešķirta Nobela prēmija.



11.3. att. Aminoskābju secība cilvēka insulīnā.

## Cilvēka un dažādu dzīvnieku sugu insulīna uzbūves atšķirības

11.2. tabula

Insulīna veids	A8	A9	A10	B30
Cilvēkam	Thr	Ser	Ile	Thr
Cūkai	Thr	Ser	Ile	Ala
Govij	Ala	Ser	Val	Ala
Aitai	Ala	Gly	Val	–

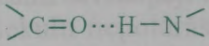
**Aminoskābju secību polipeptīdvirknē sauc par peptīdu un proteīnu pirmējo struktūru.**

Mūsdienās ir noskaidrotas arī daudzu citu proteīnu aminoskābju atlikumu secības. Tas veikts, izmantojot automatizētas iekārtas. Ar ķīmiskām metodēm proteīnus pakāpeniski sašķeļ un nosaka katru atšķelto aminoskābi.

Pēc peptīdu un proteīnu pirmējās struktūras noskaidrošanas var veikt to *sintēzi* laboratorijā. Tas nepieciešams, lai pārliecinātos par aminoskābju secības noteikšanas pareizību. Sintētiski iegūtajiem un no dabas produktiem izdalītajiem peptīdiem un proteīniem jābūt ar vienādām fizikālajām un ķīmiskajām īpašībām un ar vienādu bioloģisko aktivitāti. Bez tam peptīdus un proteīnus sintezē ārstnieciskiem nolūkiem vai zinātniskiem pētījumiem. Peptīdu un proteīnu sintēze ir grūts un darbietilpīgs process. Kaut arī to ir izdevies automatizēt un šim nolūkam ir radīti peptīdu sintezatori, tomēr ekonomiski izdevīga ir tikai dažu peptīdu rūpnieciska sintēze.

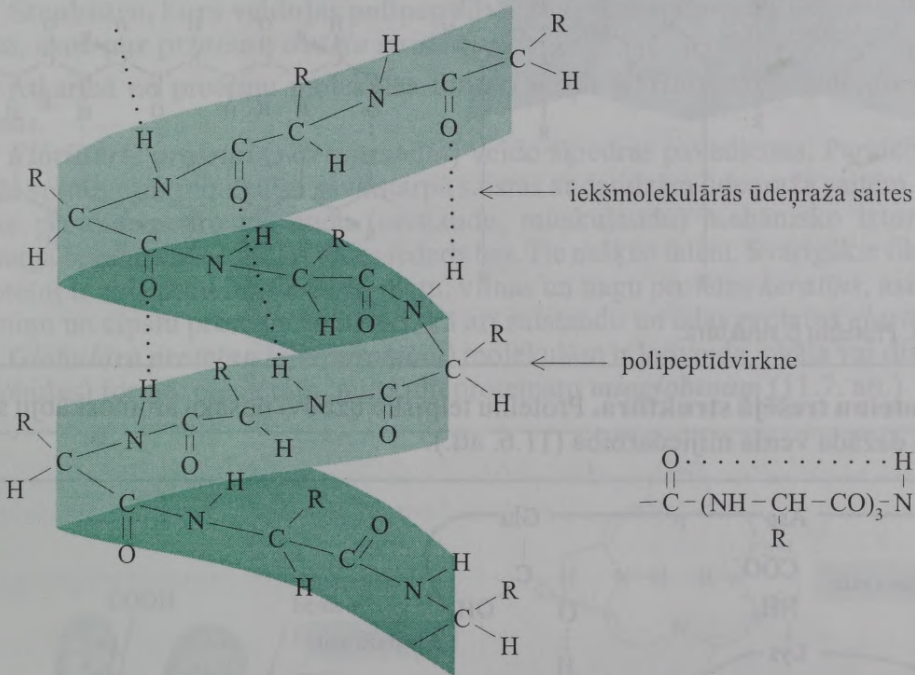
**Proteīnu otrējā struktūra.** Daudzus proteīnus var iegūt kristāliskā veidā. Tas dod iespēju, izmantojot rentgenstruktūranalīzi, noskaidrot proteīnu telpisko uzbūvi.

Proteīnu *otrējā struktūra* ir polipeptīdvirknes sakārtots izvietojums telpā, kuru nodrošina ūdeņraža saišu veidošanās starp peptīdgrupu ūdeņraža atomiem un karbonilgrupu skābekļa atomiem:



Proteīnu polipeptīdvirkne telpā visbiežāk veido divējādas struktūras –  $\alpha$  spirāli vai  $\beta$  struktūru.

Polipeptīdvirknei veidojot  $\alpha$  spirāli, spirāles vītņē novietojušies 3,6 aminoskābju atlikumi (11.4. att.).

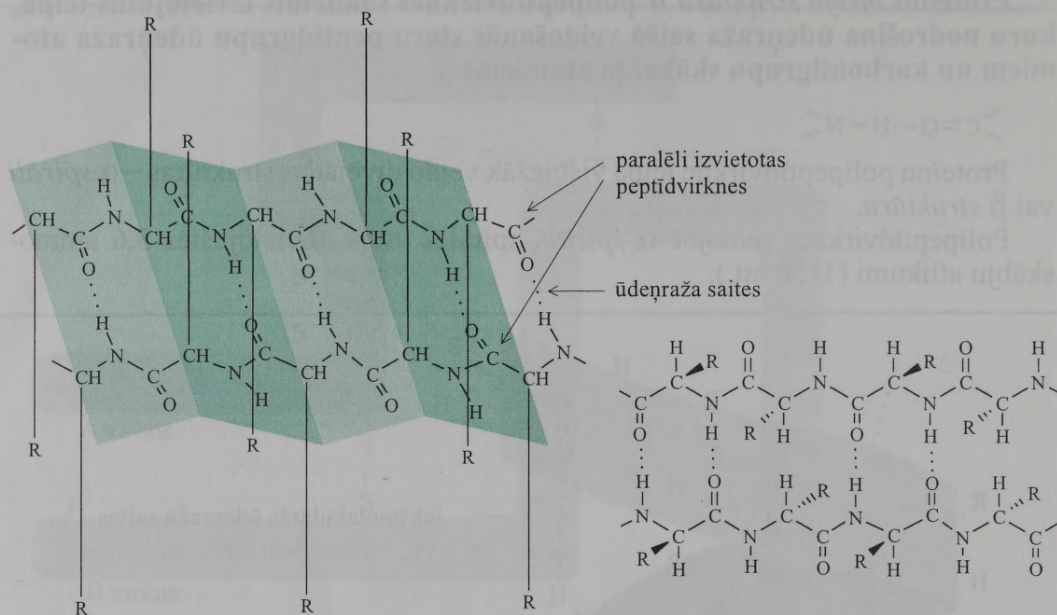


11.4. att. Proteīnu  $\alpha$  spirāle.

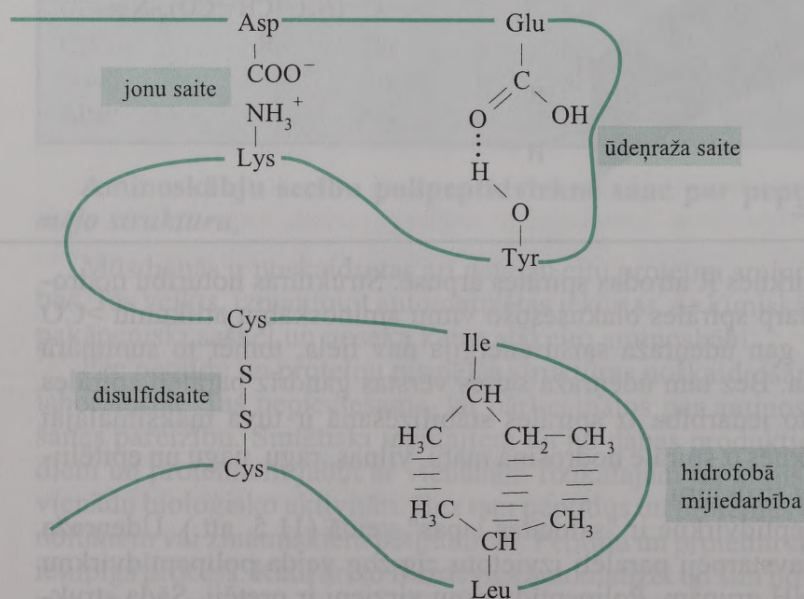
Aminoskābju sēnīdveida R atrodas spirāles ārpusē. Struktūras noturību nodrošina ūdeņraža saites starp spirāles blakusesošo vītņu aminoskābju atlikumu  $>CO$  un  $>NH$  grupām. Lai gan ūdeņraža saišu enerģija nav liela, tomēr to summārā iedarbība ir ievērojama. Bez tam ūdeņraža saites vērstas gandrīz paralēli spirāles ass virzienam, tāpēc to iedarbība  $\alpha$  spirāles stabilizēšanā ir tuva maksimālajai vērtībai. Polipeptīdvirknes  $\alpha$  spirāle nodrošina matu, vilnas, ragu, nagu un epitēlijaudu proteīna *keratīna* struktūru.

$\beta$  struktūras polipeptīdvirkne ir "salocītas lapas" veidā (11.5. att.). Ūdeņraža saites veidojas starp savstarpēji paralēli izvietotu zig-zag veida polipeptīdvirkņu fragmentu  $>CO$  un  $>NH$  grupām. Polipeptīdvirkņu virzieni ir pretēji. Šāda struktūra, piemēram, ir zīda proteīnam *fibroīnam*.

Daudzi proteīni satur gan  $\alpha$  spirāles, gan  $\beta$  struktūras fragmentus.

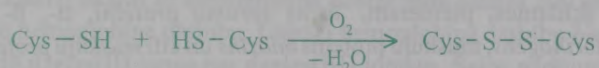
11.5. att. Proteīnu  $\beta$  struktūra.

**Proteīnu trešējā struktūra.** Proteīnu telpisko uzbūvi nosaka aminoskābju sāvirkņu dažāda veida mijiedarbība (11.6. att.).



11.6. att. Proteīnu trešējo struktūru stabilizējošie mijiedarbību veidi.

Aminoskābju sānvirknēm ir atšķirīgi izmēri un polaritāte. Starp pretēji lādētām sānvirkņu funkcionālajām grupām var veidoties jonu saite. Nepolāro aminoskābju atlikumi savstarpēji tuvojas to hidrofobā rakstura dēļ (līdzīgi kā mazgāšanas līdzekļu molekulu nepolārās alkilgrupas), bet starp polārajām grupām var veidoties arī ūdeņraža saites. Bez tam starp diviem cisteīna atlikumiem oksidētāju, piemēram, gaisa skābekļa iedarbībā veidojas disulfidsaites  $-S-S-$ :

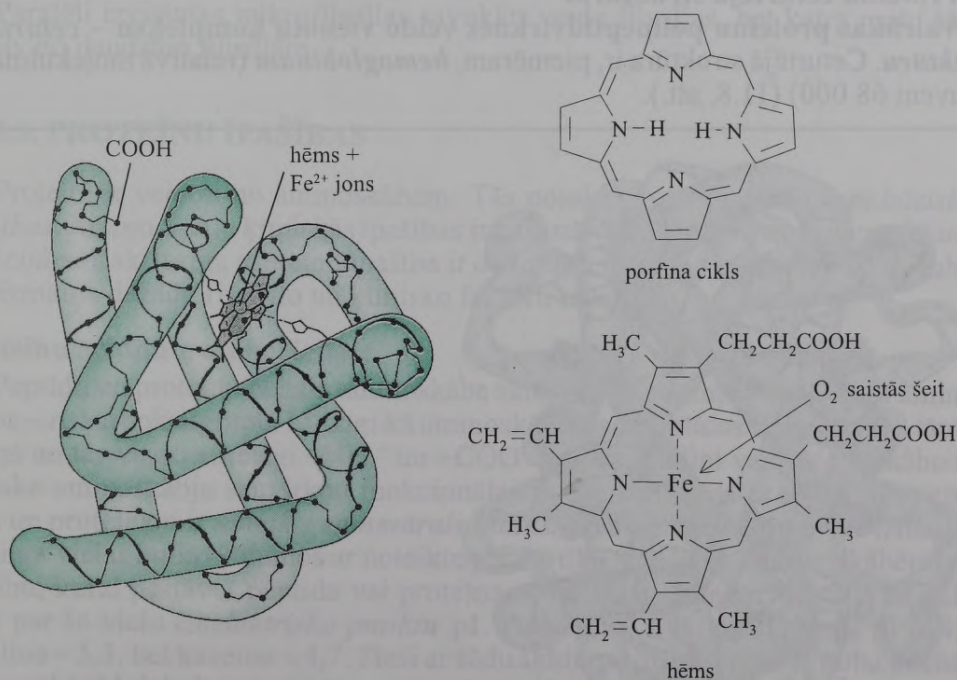


**Struktūru, kura veidojas polipeptīdvirknes sānvirkņu mijiedarbības rezultātā, sauc par proteīnu trešējo struktūru.**

Atkarībā no proteīnu molekulas formas izšķir *fibrillāros* un *globulāros* proteīnus.

**Fibrillārie proteīni** (*skleroproteīni*) veido šķiedras pavedienus. Paralēli izvietotās spirālveida molekulas savā starpā saistās ar daudzām ūdeņraža saitēm. Fibrillārie proteīni nodrošina audu (saistaudu, muskuļaudu) mehānisko izturību un pasargā organismu no ārējās vides iedarbības. Tie nešķīst ūdenī. Svarīgākie fibrillārie proteīni ir zīda proteīns *fibroīns*, matu, vilnas un nagu proteīns *keratīns*, asinsvadu sienīņu un cīpslu proteīns *kolagēns*, kā arī saistaudu un ādas proteīns *elastīns*.

**Globulāro proteīnu** (*sferoproteīnu*) molekulām ir lodveida, ovāla vai diskveida (globulas) forma, piemēram, muskuļu proteīnam **mioglobīnam** (11.7. att.).



11.7. att. Mioglobīna trešējā struktūra.

Globulārajos proteīnos nepolāro aminoskābju atlikumi ir izvietoti globulas iekšpusē, un tāpēc tiem nav kontakta ar ūdeni. Turpretī polārās grupas atrodas globulas ārpusē. Tāpēc šādi proteīni labi šķīst ūdenī un elektrolītu šķīdumos. Globulārajos proteīnos ir gan  $\alpha$  spirāles, gan  $\beta$  struktūras fragmenti.

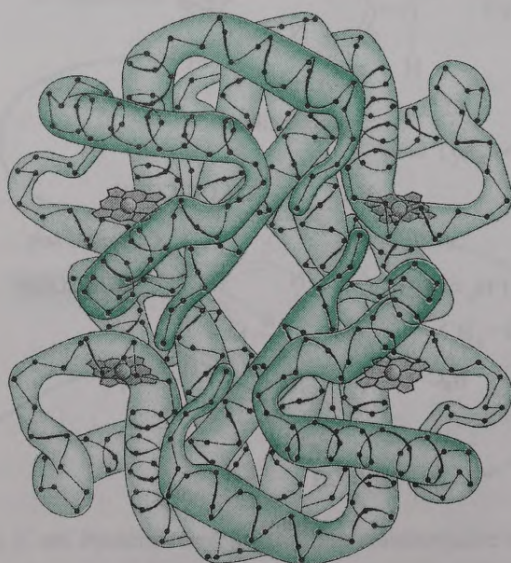
Globulāros proteīnus atkarībā no to šķīdības iedala **albumīnos**, kas šķīst destilētā ūdenī, piemēram, *asins plazmas, olas baltuma, piena proteīni*, un **globulīnos**, kas nešķīst destilētā ūdenī, bet šķīst neorganisko sāļu (elektrolītu) šķīdumos, piemēram, *asins seruma proteīni,  $\alpha$ -,  $\beta$ - un  $\gamma$ -globulīni, olas dzeltenuma proteīni, fibrinogēns*, muskuļu proteīns *miozīns* un citi *muskuļu proteīni*.

**Mioglobīns** veic skābekļa pārnēsi muskuļos. Tā molekulai ir izstiepta diska forma. Mioglobīna molekula sastāv no polipeptīda daļas, ko sauc par *globīnu*, un molekulas centrālajā daļā novietotas organiskas vielas – *hēma*. Hēma struktūras pamatā ir no četriem pirola gredzeniem veidots porfīna heterocikls. Tas veido kompleksu ar dzelzs(II) jonu. Dzelzs saista skābekļa molekulu un veic skābekļa pārnēsi muskuļaudos.

**Proteīnu rentgenstruktūranāle.** Mioglobīna polipeptīdvirknes un aminoskābju sāvirkņu telpisko izvietojumu 1951. gadā noteica ar rentgenstruktūranāli. Vielas kristālu novieto rentgenstaru plūsmā un uz fotoplates fiksē caurplūstošo starojumu. Pēc fotoplates attīstīšanas uz tās ir redzami gaiši un tumši punkti (refleksi). Tas rāda, ka rentgenstari mijiedarbojas ar vielas atomiem un notiek to interference. Tā rezultātā starojuma intensitāte vietām samazinās un vietām palielinās. Mioglobīna rentgenstruktūranālizē uz fotoplates ieguva 250 000 refleksu. Pēc refleksu atšifrēšanas noteica mioglobīna telpisko struktūru. Lai gan ar rentgenstruktūranāli nevar noteikt katra atoma atrašanās vietu proteīna molekulā, ar to iespējams noteikt atomu grupu, kā arī  $\alpha$  spirāles un  $\beta$  struktūras fragmentu atrašanās vietu molekulā.

#### Proteīnu ceturtējā struktūra.

**Vairākas proteīnu polipeptīdvirknes veido vienotu kompleksu – ceturtējo struktūru.** Ceturtējā struktūra ir, piemēram, **hemoglobīnam** (relatīvā molekūlmasa aptuveni 68 000) (11.8. att.).

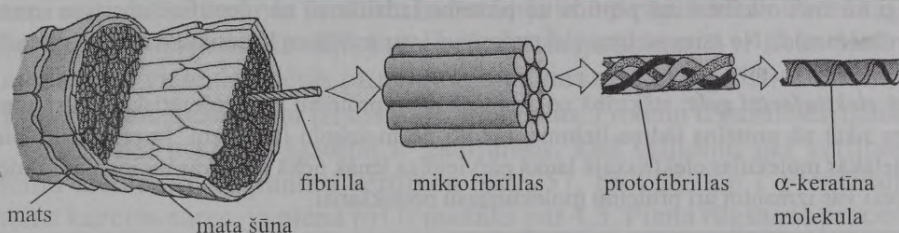


11.8. att. Hemoglobīna molekūlas struktūra.

Hemoglobīns sastāv no četrām trešējās struktūras polipeptīdvirknēm, kur katras polipeptīdvirknes relatīvā molekulmasa ir aptuveni 17000. Šīs polipeptīdvirknes kompleksā savstarpēji saistītas ar nekovalentām saitēm (jonu saitēm, ūdeņraža saitēm) un hidrofobo mijiedarbību.

**Hemoglobīns** ir sarkano asinsķermenīšu eritrocītu proteīns. Plaušu alveolās hemoglobīns saista skābekli un apgādā ar to visa organisma šūnas, kā arī pārnes šūnās radušos oglekļa(IV) oksīdu. Oglekļa(II) oksīds ar hemoglobīna dzelzs jonu saistās 200 reižu labāk nekā skābeklis un tādējādi bloķē hemoglobīna darbību. Līdzīgi hemoglobīna darbību bloķē arī cianīdioni, kā arī vielas, kuras oksidē dzelzs(II) jonus par dzelzs(III) joniem. Šajos gadījumos hemoglobīns zaudē spēju pārnest skābekli un organisms var aiziet bojā.

Ceturtnajā struktūra piemīt arī fibrilārājiem proteīniem. Matu protofibrillu veido trīs savītas spirālveida  $\alpha$ -keratīna molekulas, bet protofibrillas veido mikrofibrillas (11.9. att.).



11.9. att. Mata uzbūve.

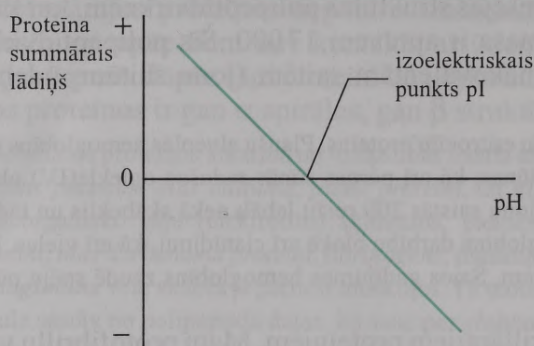
Paralēli izvietotas mikrofibrillas savukārt veido fibrillas, bet katra matu šūna sastāv no daudzām fibrillām.

### 11.3.3. PROTEĪNU ĪPAŠĪBAS

Proteīni ir veidoti no aminoskābēm. Tās nosaka proteīnu *skābās* un *bāziskās īpašības*. Aminoskābju ķīmiskās īpašības ir pamatā vairākām proteīnu *pierādīšanas reakcijām*. Raksturīga proteīnu īpašība ir *denaturācija* – molekulu telpiskās uzbūves izmaiņa dažādu fizikālo un ķīmisko faktoru iedarbībā.

#### Proteīnu aciditāte un bazicitāte

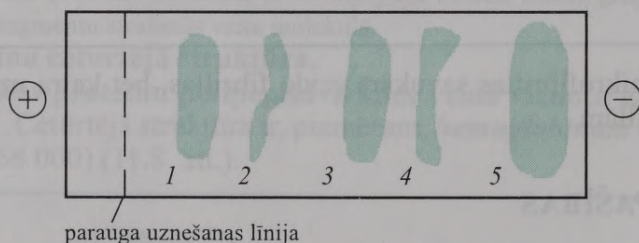
Peptīdu un proteīnu N gala aminoskābe satur  $\alpha$ -aminogrupu, bet C gala aminoskābe –  $\alpha$ -karboksilgrupu. Līdzīgi kā aminoskābēs, arī peptīdos un proteīnos tām ir lādiņš un tās veido attiecīgi  $-\text{NH}_3^+$  un  $-\text{COO}^-$  grupas. Lādiņi var būt arī skābo un bāzisko aminoskābju sānvirkņu funkcionālajām grupām. Līdz ar to katram peptīdam un proteīnam ir *noteikts summārais lādiņš*. Šo summāro lādiņu var izmainīt, šķīdinot vielas buferšķīdumos ar noteiktu pH vērtību. Līdzīgi kā aminoskābēm, pH vērtību, kurai pastāvot peptīda vai proteīna summārais lādiņš ir vienāds ar nulli, sauc par šo vielu *izoelektrisko punktu pI*. Piemēram, želatīna šķīduma pI ir 4,7, insulīna – 5,3, bet kazeīna – 4,7. Tieši ar šādu šķīduma pH proteīnu šķīdība ūdenī ir vismazākā. Molekulas nav lādētas, tās salīp un izgulsnējas (koagulē). Šo parādību izmanto proteīnu izdalīšanā no bioloģiskajiem materiāliem un attīrīšanā (11.10. att.).



11.10. att. Proteīna molekulas lādiņa atkarība no šķīduma pH.

Līdzīgi kā aminoskābēm arī peptīdu un proteīnu izdalīšanai un identificēšanai var izmantot *elektroforēzes metodes*. No asins seruma elektroforētiski var izdalīt un kvantitatīvi noteikt globulīnus un albumīnus (11.11. att.).

Veicot *elektroforēzi gēlā*, atšķirībā no aminoskābēm proteīnu elektroforētiskais kustīgums ir atkarīgs ne tikai no proteīna lādiņa lieluma, bet arī no molekulu izmēriem. Ja proteīnu lādiņi ir vienādi, lielākās molekulas elektriskajā laukā pārvietojas lēnāk nekā mazākās molekulas. Tādējādi elektroforēzi var izmantot arī proteīnu molekulmasu noteikšanai.

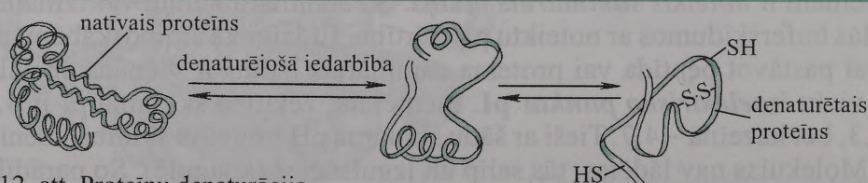


11.11. att. Asins seruma proteīnu elektroforēzes shēma:

1 –  $\gamma$ -globulīns, 2 –  $\beta$ -globulīns, 3 –  $\alpha_2$ -globulīns, 4 –  $\alpha_1$ -globulīns, 5 – albumīns.

### Proteīnu denaturācija

Polipeptīdvirknēm proteīna molekulā, kurai piemīt bioloģiskā aktivitāte, ir stingri noteikts telpiskais stāvoklis. Šādu proteīna molekulas struktūru sauc par *natīvo stāvokli* jeb *natīvo struktūru*. Tās noārdīšanos *fizikālo faktoru* vai *ķīmisko vielu* iedarbībā, kuras gaitā proteīns zaudē bioloģisko aktivitāti, sauc par *denaturāciju* (11.12. att.).



11.12. att. Proteīnu denaturācija.

Denaturācijas procesā novēro proteīnu fizikālo īpašību izmaiņas, piemēram, samazinās proteīnu šķīdība un tie izgulsnējas (sarec, koagulējas).

Denaturācijas procesā proteīnu molekulās noārdās ūdeņraža saites un disulfidsaites un polipeptīdvirkne veido *haotiski savīta kamola struktūru*. Proteīnu pirmējā struktūra saglabājas.

Visplašāk pazīstamais proteīnu denaturācijas veids *fizikālo faktoru* iedarbībā ir to *karsēšana*. Pārtikas produktu termiska apstrāde (olu cepšana, gaļas vārīšana utt.) ir proteīnu noārdīšanas process, kura gaitā uzturs kļūst vieglāk sagremojams. Jau 60–70 °C temperatūrā proteīnos intensīvi noārdās ūdeņraža saites. Sadzīvē plaši izmanto arī proteīnu noārdīšanu *mehāniskās iedarbības* rezultātā, piemēram, olas baltuma putošanu. Denaturāciju var izraisīt arī citi fizikālie faktori, piemēram, *ultravioletais starojums* un *rentgenstarojums*. Proteīnu denaturāciju veic arī ūdenī šķīstoši *organiskie šķīdinātāji*, piemēram, etanols. Pievienojot proteīna ūdens šķīdumam etanolu, samazinās proteīnu hidratācija un tie izgulsnējas. Proteīnu denaturāciju izraisa *neorganiskie sāļi*, ja to koncentrācija šķīdumā ir liela. Neorganisko sāļu iedarbībā vienādi lādētās proteīnu molekulas nespēj atgrūsties un salīp.

Proteīnu denaturāciju var izraisīt *ķīmiskas vielas*. Proteīni izgulsnējas, mainot *vides* pH. Vismazākā proteīnu šķīdība ir gadījumos, kad šķīdumu pH vērtības atbilst proteīnu izoelektrisko punktu vērtībām (sk. 257. un 258. lpp.). Piemēram, piena proteīns kazeīns sarec, ja piena pH ir mazāks par 4,5. Piena rūgšanas procesā skābu vidi rada pienskābes baktēriju vielmaiņas produkts pienskābe.

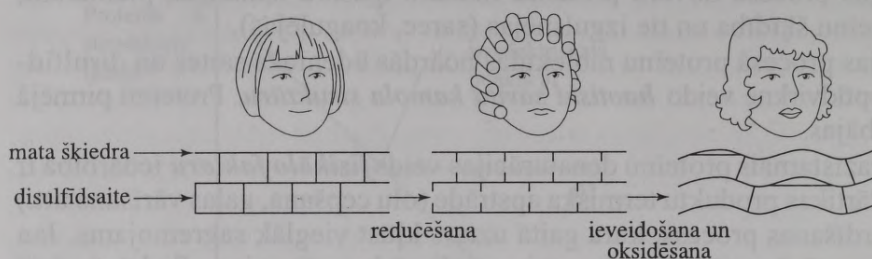
Denaturējoši reaģenti ir arī *smago metālu sāļi*, piemēram, dzīvsudraba, svina, sudraba sāļi. Proteīnu karboksilgrupas ar šo metālu joniem veido nešķīstošus savienojumus. Tāpēc smago metālu savienojumi var būt par saindēšanās cēloni. Ja gremošanas traktā nokļūst smagie metāli, kā pretinde jālieto proteīni ar lielu karboksilgrupu skaitu, piemēram, olu albumīns (nevārītas olas baltums). Tas darbojas kā konkurējošs reaģents – gremošanas traktā saista smago metālu jonus nešķīstošu sāļu veidā un izvada tos no organisma.

Reakcijā ar *fenolu* vai *formaldehīdu* noris proteīnu denaturācija un veidojas nešķīstoši kondensācijas produkti. Šī parādība ir fenola un formalīna dezinficējošās darbības pamatā, un to izmanto telpu un medicīnisko instrumentu apstrādei. Fenola un formaldehīda iedarbībā denaturējas mikroorganismu proteīni, un šūnas iet bojā.

Izmaiņas proteīnu telpiskajā struktūrā novērojamas arī, *ieveidojot matus* un *liekot ilgviļņus*. *Ieveidojot matus*, proteīnu telpiskā struktūra tiek izmainīta ūdens klātienē. Ūdeņraža saites starp peptīdgrupām noārdās un veidojas jaunas ūdeņraža saites starp peptīdgrupām un ūdens molekulām.

*Liekot ilgviļņus* ar speciāliem reducējošiem šķīdumiem, kuri satur merkaptotētiķskābi  $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ , daļēji noārda matu proteīnu disulfidsaites (11.13. att.). Pēc tam matus veido (izmaina proteīnu konformāciju) un visbeidzot proteīnu  $-\text{SH}$  grupas no jauna oksidē ar ūdeņraža peroksīdu. Veidojas disulfidsaites, kas nosaka proteīna molekulām citu konformāciju.

Proteīnu denaturāciju nedrīkst jaukt ar pūšanu, kas norisinās mikroorganismu darbības rezultātā un ir saistīta ar proteīnu molekulas šķelšanos. Viena no pūšanas pazīmēm ir nepatīkamas smakas rašanās. Piemēram, vecu olu smaku lielā mērā nosaka sērūdeņradis, kas rodas, sadaloties sēru saturošajiem olu proteīniem.



11.13. att. Ķīmisko ilgvilņu veidošanas shēma.

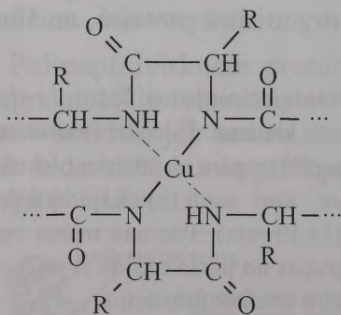
Dažos gadījumos denaturācijas procesu var novērst. Pārtraucot denaturējošā reaģenta darbību, var panākt, ka proteīnos spontāni atjaunojas natīvais stāvoklis un tie atgūst bioloģisko aktivitāti. Piemēram, pēc proteīnu izgulsnēšanas ar spirtu vai amonija sulfāta ūdens šķīdumu dažkārt, pievienojot ūdeni, nogulsnes izšķīst un proteīna natīvā struktūra atjaunojas. Šādu procesu sauc par **renaturāciju**.

### Proteīnu pierādīšanas reakcijas

Praksē plaši izmanto dažādas proteīnu pierādīšanas reakcijas (11.3. shēma). Piemēram, proteīnus *dedzinot*, ir jūtama raksturīga degošas vilnas smaka. Šādā veidā var viegli atšķirt vilnas audumus no kokvilnas audumiem. Tomēr parasti proteīnu pierādīšanai izmanto *denaturēšanas reakcijas* vai *krāsu reakcijas*.

Proteīnu pierādīšanas **krāsu reakciju** pamatā ir peptīdgrupas un aminoskābju sānvirkņu funkcionālo grupu īpašības. Vispārīga proteīnu peptīdgrupu pierādīšanas reakcija ir *biureta reakcija*. Proteīnus var pierādīt arī ar *ksantoproteīna reakciju* un *cisteīna reakciju*, kurās piedalās aminoskābju sānvirkņu funkcionālās grupas.

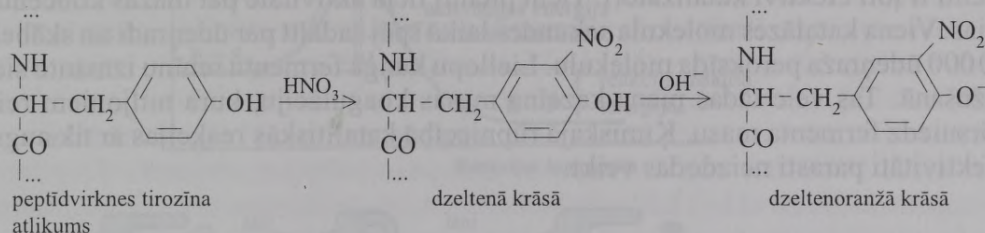
**Biureta reakcija.** Visiem peptīdiem, kuru molekulās ir vismaz trīs aminoskābju atlikumi, un proteīniem ir raksturīga **biureta reakcija**. Peptīdu un proteīnu peptīdgrupu reakcijā ar vara(II) hidroksīdu veidojas ūdenī šķīstošs komplekss violetā krāsā:



proteīna vara(II) komplekss

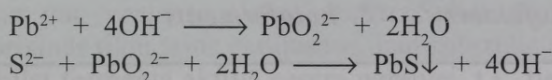
Šo reakciju izmanto proteīnu kvantitatīvai noteikšanai, jo krāsas intensitāte mainās proporcionāli vielas šķīduma koncentrācijai.

**Ksantoproteīna reakcija.** Proteīna šķīdumam pievienojot slāpekļskābi un šķīdumu nedaudz pasildot, veidojas dzeltens krāsojums, kura rašanās saistīta ar aminoskābju fenilalanīna un tirozīna benzola gredzena nitrēšanas reakciju:



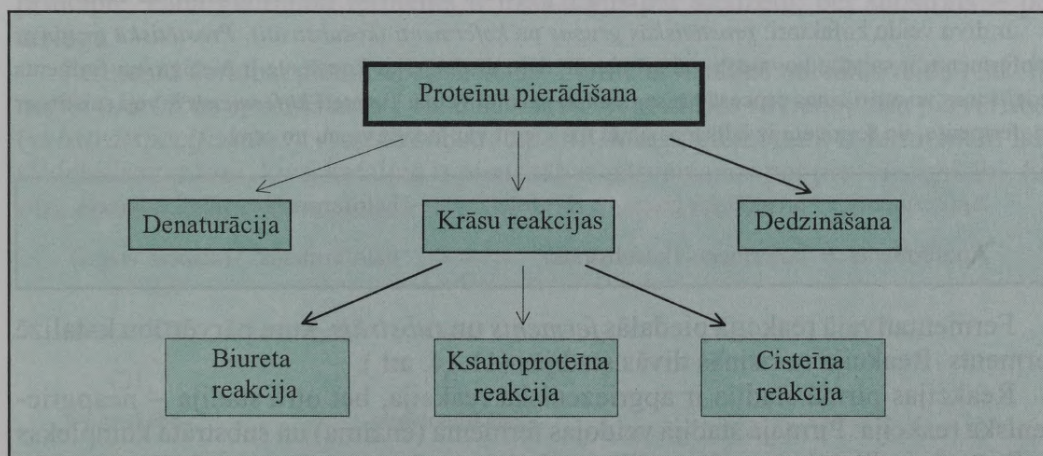
Reakcijas maisījumam pievienojot sārmu, kas ņemts pārākumā, krāsa mainās un veidojas intensīvāks oranžs krāsojums. To nosaka fenolātjona veidošanās. Ksantoproteīna reakciju novēro, slāpekļskābei nokļūstot uz ādas. Tā kļūst dzeltena.

**Cisteīna reakcija.** Vārot proteīnu šķīdumu kopā ar sārmu un pievienojot svina(II) acetātu, novēro brūnu nogulšņu vai brūna krāsojuma rašanos. Šo reakciju sauc par **cisteīna reakciju**. Tās gaitā no proteīna cisteīna atlikumiem atšķēļas sulfidjoni  $\text{S}^{2-}$  un bāziskā vidē tie veido nešķīstošu svina sulfīdu:



### Proteīnu pierādīšana

11.3. shēma



## 11.4. FERMENTI

**Fermenti** jeb **enzīmi** ir proteīni, kas sastopami visās organisma šūnās, asinīs, limfā, barības traktā. Tie veido 90% no visiem šūnu proteīniem.

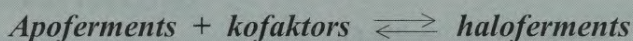
**Fermenti ir organismā notiekošo ķīmisko reakciju katalizatori jeb biokatalizatori.**

Fermenti katalizē praktiski visu reakciju norisi, piemēram, uzturvielu šķelšanu, organisma vielu sintēzi, regulē ķermeņa temperatūru un vides pH.

Dzīvajās šūnās fermenti nodrošina reakciju norisi organisma temperatūrā. Fermenti ir ļoti efektīvi katalizatori. Tiem piemīt liela aktivitāte pat mazās koncentrācijās. Viena katalāzes molekula sekundes laikā spēj sadalīt par ūdeņradi un skābekli 50 000 ūdeņraža peroksīda molekulu. Liellopu kuņģa fermentu renīnu izmanto siera ražošanā. Tas veic tādas piena kazeīna masas koagulāciju, kura miljoniem reižu pārsniedz fermenta masu. Ķīmiskajā rūpniecībā katalītiskās reakcijas ar tik augstu efektivitāti parasti neizdodas veikt.

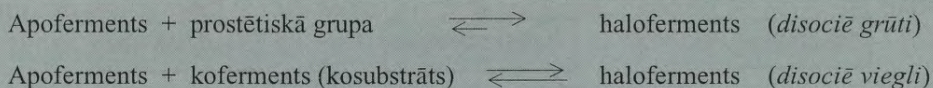
### 11.4.1. FERMENTU DARBĪBAS MEHĀNISMS

Daudzos fermentos bez proteīna daļas, ko sauc par *apofermentu*, ir arī ne-proteīna daļa jeb *kofaktors*. Abas šīs daļas kopā veido bioloģiski aktīvu fermentu *halofermentu*.



Visbiežāk sastopamie kofaktori ir vitamīni, to atvasinājumi un metālu joni. Tie veic elektronu, atomu vai atomu grupu pārnesei no viena savienojuma uz citu.

Ir divu veidu kofaktori: *prostētiskās grupas* un *kofermenti (kosubstrāti)*. *Prostētiskā grupa* ar apofermentu ir saistīta kovalenti vai arī abu šo daļu disociācijas konstante ir niecīga, un fermenta izdališanas un attīrīšanas procesā tās saglabājas saistītā veidā. Turpretī *koferments* ir vāji saistīts ar apofermentu, un fermenta izdališanas gaitā tos viegli var atdalīt vienu no otra:

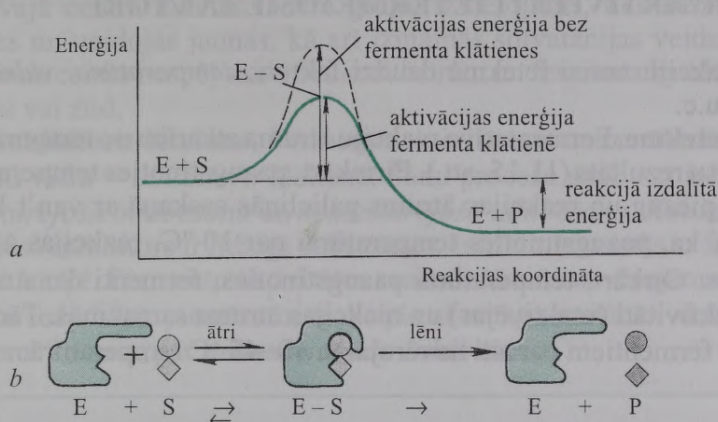


Fermentatīvajā reakcijā piedalās *ferments* un *substrāts*, kura pārvērtību katalizē ferments. Reakcija norisinās divās stadijās (11.14. att.).

Reakcijas pirmā stadija ir apgriezeniska reakcija, bet otrā stadija – neapgriezeniska reakcija. Pirmajā stadijā veidojas fermenta (enzīma) un substrāta komplekss E–S (*ātrā stadija*), bet otrajā stadijā tas šķēļas par fermentu E un reakcijas produktiem P (*lēnā stadija*). Fermentatīvās reakcijas ātrumu nosaka otrā – reakcijas lēnā stadija.

Ferments, līdzīgi kā neorganiskie katalizatori, veido kompleksu ar substrātu, pazemina reakcijas aktivācijas enerģiju un palielina ķīmiskās reakcijas ātrumu.

Laboratorijā skābekli parasti iegūst no ūdeņraža peroksīda:  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Šīs reakcijas aktivācijas enerģija ir 75 kJ/mol. Katalizatora platīna klātienē aktivācijas enerģija ir 50 kJ/mol, bet fermenta katalāzes klātienē aktivācijas enerģija ir četras reizes mazāka, t.i., 11 kJ/mol.



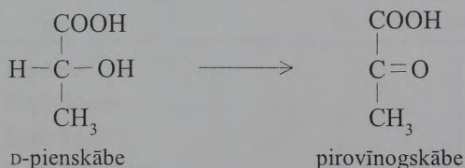
11.14. att. Fermentatīvo reakciju enerģijas diagramma (a) un norises shēma (b):

E – ferments, S – substrāts, E-S – fermenta un substrāta komplekss,

S\* – aktivēts substrāts bez fermenta klātienē, P – reakcijas produkti.

Ķīmiskā pārvērtība noris, substrātam saistoties ar noteiktu fermenta daļu, ko sauc par *fermenta aktīvo centru*. Substrāta un fermenta kompleksa veidošanās norisinās tikai tajos gadījumos, kad substrāta telpiskie izmēri un lādiņu sadalījums atbilst fermenta aktīvā centra uzbūvei, t.i., tie ir *savietojami jeb komplementāri*\*. Fermentatīvo reakciju norisi dažkārt salīdzina ar atslēgas un slēdzenes darbības principu. Tādā gadījumā ferments ir uzskatāms par slēdzeni, bet substrāts – par atslēgu.

Fermentu darbībai piemīt specifiskums. Fermenti katalizē noteikta veida reakciju norisi (*darbības specifiskums*) vai atsevišķas vielu klases savienojumu pārvērtības (*substrātspecifiskums*). Augsts substrātspecifiskums, piemēram, ir fermentam lak-tātdehidrogenāzei, kura katalizē D-pienskābes pārvēršanos par pirovīnogskābi, bet otra optiskā izomēra – L-pienskābes pārvēršanos neveicina:



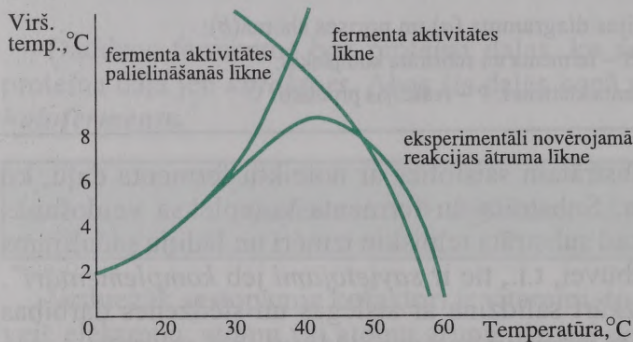
Daži fermenti, saistot substrātu, maina arī savu telpisko struktūru, un tā rezultātā reakcija noris vieglāk. Tādā gadījumā atslēgas un slēdzenes princips tiek ievērots daļēji.

\* No franču valodas vārda *complémentaire* – tāds, kas papildina, papildu.

## 11.4.2. FERMENTU AKTIVITĀTI IETEKMĒJOŠIE FAKTORI

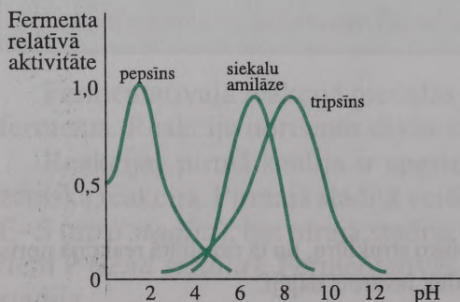
Fermentatīvo reakciju norisi ietekmē daudzi faktori: *temperatūra, vides pH, fermentu inhibitori* u.c.

**Temperatūras ietekme.** Fermentatīvo reakciju ātruma atkarība no temperatūras ir divu pretēju procesu rezultāts (11.15. att.). Pirmkārt, paaugstinoties temperatūrai, fermentu aktivitāte pieaug un reakcijas ātrums palielinās saskaņā ar van't Hofa\* likumu. Tas nosaka, ka, paaugstinoties temperatūrai par 10 °C, reakcijas ātrums palielinās 2–4 reizes. Otrkārt, temperatūrai paaugstinoties, fermenti denaturējas, pakāpeniski zaudē aktivitāti (inaktivējas) un reakcijas ātrums samazinās. Tādējādi vislielākā aktivitāte fermentiem parasti novērojama 40–45 °C temperatūrā.



11.15. att. Fermentatīvo reakciju ātruma atkarība no temperatūras.

**Vides pH ietekme.** Katram fermentam ir noteikts vides pH intervāls, kurā tā aktivitāte ir vislielākā (11.16. att.). Ja vides pH atrodas ārpus šī intervāla, fermenta



11.16. att. Fermentu aktivitātes atkarība no vides pH.

\* **Jakobs Hendriks van't Hof** (1825–1911) – holandiešu ķīmiķis, viens no stereoķīmijas un ķīmijas kinētikas pamatlicējiem. 1901. gadā par sasniegumiem dažādās ķīmijas nozarēs piešķirta Nobela prēmija.

aktīvajā centrā mainās lādēto grupu izvietojums, tiek sarautas esošās ūdeņraža saites un veidojas jaunas, kā arī izmainās solvatācijas veids. Līdz ar to fermenta aktīvais centrs nespēj saistīties ar substrātu un fermenta katalītiskā aktivitāte samazinās vai zūd.

**Inhibitoru ietekme.** Fermentu aktivitātes samazināšanās novērojama arī noteiktu vielu – *inhibitoru* klātienē. Šādu procesu sauc par inhibēšanu. Tās veidi ir *konkurējošā inhibēšana* un *nekonkurējošā inhibēšana*. **Konkurējošās inhibēšanas** procesā inhibitors ir līdzīgs substrātam. Inhibitors saistās ar fermenta aktīvo centru un to bloķē. Fermentu aktīvitātes samazināšanās novērojama arī denaturējošo reaģentu iedarbībā, piemēram, reakcijās ar smago metālu – dzīvsudraba, vara, svina sāļiem. To sauc par *nekonkurējošo inhibēšanu*.

### 11.4.3. FERMENTU IEDALĪJUMS

Parasti fermentus iedala pēc *katalizējamo reakciju veida* vai pēc *substrāta veida*, kura pārvērtības ferments katalizē (11.3. tab.). Atbilstoši tam veido arī fermentu nosaukumus, pievienojot izskaņu *-āze*. Dažkārt lieto vēsturiski radušos nosaukumus, piemēram, pepsīns, tripsīns.

#### Fermentu iedalījums

11.3. tabula

Nosaukums	Darbības veids
<b>Pēc katalizējamās reakcijas veida</b>	
Oksidoreduktāzes	Ūdeņraža atoma vai elektrona pārnese
Transferāzes	Atomu grupu pārnese
Hidrolāzes	Saišu hidrolītiska šķelšana
Liāzes	Saišu nehidrolītiska šķelšana
Ligāzes	Molekulu sintēze no vairākām molekulām
Izomerāzes	Iekšmolekulāra atomu vai atomu grupu pārnese
<b>Pēc substrāta veida</b>	
Lipāzes	Tauku šķelšana
Peptidāzes	Peptīdsaites šķelšana
Esterāzes	Estersaites šķelšana
Karboksilāzes	Karbonskābju dekarboksilēšana

### 11.5. PROTEĪNU NOZĪME DZĪVAJOS ORGANISMOS

Milzīgā proteīnu uzbūves dažādība nosaka to bioloģisko funkciju daudzveidību. Atkarībā no proteīnu uzbūves un nozīmes organismā tos iedala vairākās grupās.

1. **Fermenti** darbojas kā biokatalizatori. Tie ir proteīni, kas ar lielu efektivitāti un specifiskumu katalizē praktiski visu reakciju norisi organismā. Fermenti, piemēram, ir renīns un katalāze.

2. **Hormoniem** piemīt regulējošas funkcijas. Tos producē iekšējās sekrēcijas dziedzeri. Hormonu niecīgi daudzumi regulē dažādu orgānu un audu saskaņotu darbību un nodrošina iekšējās vides nemainību (homeostāzi), piemēram, nodrošina asins sastāva relatīvu nemainību, noteiktu pH vērtību (šūnās pH ir 7,4). Hormoni ir insulīns, vazopresīns, oksitocīns u.c.
3. **Transportproteīni** veic transportfunkcijas. Tie nodrošina organisko un neorganisko vielu pārnēsi caur šūnu membrānām un ūdenī nešķīstošo vielu, piemēram, tauku pārnēsi asinīs un limfā. Proteīni, kuru sastāvā ir metāla joni, piemēram, citohromi, veic elektronu pārnēsi, bet sarkano asinsķermenīšu proteīns hemoglobīns organismā veic skābekļa un oglekļa(IV) oksīda pārnēsi.
4. **Struktūrproteīni** veic struktūrfunkcijas. Tie veido organisma audus: muskuļaudus, segaudus un balstaudus. Struktūrproteīni ir, piemēram, keratīns un kolagēns.
5. **Antivielas** veic aizsargfunkcijas. Tās producē imūnsistēma. Antivielas veidojas kā organisma atbildes reakcija uz tajā iekļuvušu svešdabīgu (organismam neraksturīgu) vielu, piemēram, cita organisma proteīnu. Šādas svešdabīgas vielas sauc par antigēniem. Kā antigēns var darboties arī slimību izraisītāji, piemēram, mikrobi un baktērijas. Antivielas saistās ar antigēniem un inaktivē tos. Antigēniem atkārtoti nokļūstot organismā, tie nespēj radīt saindēšanos vai saslimšanu, jo ļoti īsā laikā inaktivējas. Tādējādi organismam izveidojas neuzņēmība pret infekcijas slimībām (imunitāte). Svarīgākās antivielas ir asins plazmas proteīni imunoglobulīni un tieši  $\gamma$ -globulīni.
6. Receptoru funkcijas veic **šūnas virsmas proteīni**. Tie saistās ar hormoniem un antigēniem — indēm, baktērijām, vīrusiem, kā arī ar svešdabīgām vielām. Arī ārējās vides signāli, piemēram, gaisma, garša un smarža, tiek uztverti ar maņu orgānu attiecīgo receptoru proteīnu līdzdalību. Piemēram, proteīns rodospīns piedalās gaismas signālu (fotonu) uztveršanā. To pavada secīgu reakciju norise acs tiklenes šūnās, kā rezultātā veidojas nervu impulss. Centrālajā nervu sistēmā šie signāli tiek apstrādāti un iegūts attēls.
7. **Speciālas nozīmes proteīni** veic specifiskas organisma funkcijas. Muskuļšķiedru proteīni ir aktīns un miozīns. Tie nodrošina muskuļu saraušanos un atslābšanu (kontrakcijas).
8. **Peptīdu un proteīnu toksīnus** izdala daži kukaiņi (lapsenes, bites), augi un rāpuļi (čūskas). Bez tam toksīnus izdala bakteriālās šūnas. Šīs vielas, nokļūstot organismā, rada proteolīzi (proteīnu šķelšanu), hemolīzi (asins šūnu šķelšanu), asins sarecēšanu vai nukleīnskābju bojājumus. Čūsku indes ir sarežģīts peptīdu un proteīnu maisījums. Šīs vielas rada nervu sistēmas bojājumus un sirds muskulatūras paralīzi. Mušmiru indīgie peptīdi ir amanitīni un falloīdīni. Tie rada šūnas membrānu bojājumus.
9. Proteīni kā **uzturvielas** ir svarīga uztura sastāvdaļa, un organismā tie veic enerģētisko funkciju. Noārdoties 1 g proteīna, izdalās 17,2 kJ enerģijas.

## KOPSAVILKUMS

*Proteīni* ir dzīvo organismu pamatvielas. Tie ir biopolimēri, kuri veidoti no  $\alpha$ -aminoskābju atlikumiem. Proteīnos parasti ietilpst 20  $\alpha$ -aminoskābes. Visas aminoskābes, izņemot glicīnu, ir optiski aktīvi savienojumi. Augu un cilvēka organisma proteīnos ietilpst L rindas *aminoskābes*.

Neitrālā vidē iekšmolekulārās neitralizācijas rezultātā aminoskābes veido *iekšmolekulāros sāļus*, t.s. *bipolāros jonus*. Aminoskābes ir amfotēri savienojumi: tās reaģē gan ar bāzēm, gan ar skābēm. Aminoskābju lādiņš mainās atkarībā no vides pH. Bāziskā vidē aminoskābes ir anjonu veidā, bet skābā vidē – katjonu veidā. Ja aminoskābe pastāv bipolāra jona veidā un tai nav lādiņa, tad šādu šķīduma pH vērtību sauc par aminoskābes *izoelektrisko punktu* pI.

*Peptīdus* veido aminoskābju atlikumi, kuri savā starpā saistīti ar *peptīdsaiti*. Aminoskābju atlikumu skaits peptīdos ir no 2 līdz 40–50. Turpretī *proteīnu* molekulās ir vairāk nekā 40–50 aminoskābju atlikumu. Proteīnus iedala pēc to *uzbūves* (*vienkāršie proteīni* un *proteīdi*) vai arī pēc to *bioloģiskajām funkcijām*.

Proteīniem izšķir vairākus struktūras veidus. *Pirmējā struktūra* ir aminoskābju secība polipeptīdvirknē. Proteīnu *otrējo struktūru* nosaka polipeptīdvirknes izvieto-jums  $\alpha$  spirāles vai  $\beta$  struktūras (“salocītas lapas”) veidā. Proteīnu *trešējā struktūra* ir molekulas stāvoklis telpā, kurš veidojas aminoskābju atlikumu sānvirķņu mijiedarbības rezultātā. Atkarībā no trešējās struktūras veida izšķir *fibrillāros* un *globulāros* proteīnus. Fibrillārie proteīni, piemēram,  $\alpha$ -keratīns, ir ūdenī nešķīstošas vielas. To molekulas veido pavedienus. Globulārie proteīni, piemēram, mioglobīns, ir ūdenī šķīstoša viela. *Ceturtnējā struktūra* ir vairāku polipeptīdvirkņu saistīšanās ar nekovalentajām saitēm lielāka kompleksa veidā. Telpisko struktūru noārdīšanas fizikālo faktoru vai ķīmisko vielu iedarbībā sauc par *denaturāciju*. Tā norisinās, proteīnus karsējot, mainot vides pH, kā arī iedarbojoties smago metālu sāļiem.

*Proteīdi* atšķirībā no vienkāršajiem proteīniem līdztekus proteīnu daļai satur arī neproteīna daļu – organiskās vai neorganiskās vielas atlikumu. Tā, piemēram, *gliko-proteīni* ir proteīni, kuru sastāvā ietilpst ogļhidrātu atlikumi, bet *nukleoproteīni* ir proteīnu un nukleīnskābju kompleksi. *Lipoproteīnos* proteīna daļa saistīta ar tauku molekulām, bet *hromoproteīnos* – ar krāsvielām. *Fosfoproteīni* ir proteīnu ortofosforskābes atvasinājumi.

Katram proteīnam ir noteikts molekulas summārais lādiņš, tādēļ to maisījumus var sadalīt elektriskajā laukā ar elektroforēzes metodi.

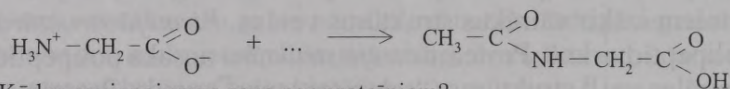
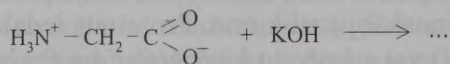
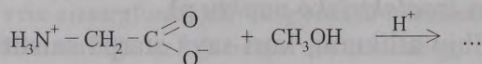
Proteīnu pierādīšanai parasti izmanto to *denaturāciju* vai *krāsu reakcijas*: biureta, ksantoproteīna, cisteīna vai ninhidrīna reakciju. Proteīnus var noteikt arī pēc to raksturīgās smakas dedzinot.

Svarīgs proteīnu veids organismā ir *fermenti*. Tie darbojas kā *biokatalizatori* un nodrošina praktiski visu organisma ķīmisko reakciju norisi. Fermentu aktīvais centrs saistās ar vielu (substrātu), kuras pārvērtību tas katalizē, un veido fermenta un substrāta kompleksu. Tālāk notiek ķīmiska reakcija un pēc tam kompleks sadalās par fermentu un reakcijas produktiem. Fermentatīvo reakciju ātrums ir atkarīgs no temperatūras, vides pH un inhibitora klātienas.



## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

1. Kādas vielas sauc par aminoskābēm, un kāda ir  $\alpha$ -aminoskābju uzbūve?
2. Izskaidrojiet optiskās izomērijas parādību  $\alpha$ -aminoskābju rindā!
3. Kā iedala aminoskābes? Kuras aminoskābes satur a) benzola gredzenu, b) sēra atomu, c) hidroksilgrupu, d) alkilvirknes? Nosauciet piemērus!
4. Ko nozīmē šādi jēdzieni: a) bipolārais jons, b) aminoskābju izoelektriskais punkts, c) neaizstājamās aminoskābes?
- 5.\* Kā no glicīna var iegūt tā etilesteri? Uzrakstiet reakciju vienādojumus! Izskaidrojiet, kāpēc glicīns ir grūti kūstoša viela, bet tā etilesteris – šķidrums!
6. Kāda ir alanīna struktūra, ja tā ūdens šķīduma pH vērtība ir a) 1,0, b) 6,0, c) 9,7?
7. Uzrakstiet reakciju vienādojumus un nosauciet reakciju produktus!



8. Kādus savienojumus sauc par proteīniem?
9. Kāda ir atšķirība starp vienkāršajiem un saliktajiem proteīniem?
10. Tripeptīda hidrolīzē ieguva vielu maisījumu, no kura izdalīja aminoskābes glicīnu un alanīnu. Uzrakstiet iespējamo tripeptīdu saīsinātos nosaukumus! Uzrakstiet divu tripeptīdu struktūrformulas, norādiet to N gala un C gala aminoskābes un nosauciet tos!
11. Raksturojiet peptīdu un proteīnu pirmējo struktūru!
12. Nosakiet insulīna A un B polipeptīdvirkņu N gala un C gala aminoskābes (sk. 266. lpp.)!
13. Raksturojiet proteīnu otrējo struktūru! Kādā veidā polipeptīdvirkne ir stabilizēta  $\alpha$  spirālē un  $\beta$  struktūrā?
14. Kādi ir mijiedarbības veidi starp aminoskābju sānvirknēm proteīnu trešējā struktūrā?
15. Kādas ir fibrilārā un globulārā proteīnu molekulu uzbūves un īpašību atšķirības?
16. Kas ir proteīnu ceturtnējā struktūra?
17. Kādas proteīnu struktūras izmaiņas notiek to denaturācijas procesā? Miniet proteīnu denaturācijas piemērus, kurus var novērot ikdienā!
18. Kādas ir svarīgākās proteīnu pierādīšanas reakcijas?
19. Nosauciet proteīnu piemērus un paskaidrojiet to funkcijas organismā!
20. Kas ir fermenti, un kāda ir to nozīme organismā?
21. Kā fermentu aktivitāti ietekmē temperatūra, vides pH un inhibitori?
22. Kā fermentus klasificē?
- 23.\* Uzrakstiet D-alanīna un L-alanīna Fišera projekcijformulas un tām atbilstošās telpiskās struktūrformulas! Kura no tām ir R konfigurācijas un kura – S konfigurācijas aminoskābe?
- 24.\* Kādas iepriekšējās nodaļās aplūkotās funkcionālās grupas satur aminoskābju sānvirknes? Nosauciet tās!



## 12. OGĻHIDRĀTI

Tērbatas universitātes profesors K. Šmits\* 1844. gadā konstatēja, ka daudzas no dabas produktiem izdalītās vielas karsējot veido ogli, ūdeni un oglekļa(IV) oksīdu un ka šo vielu vispārīgā formula ir  $C_n(H_2O)_n$ . Pēc uzbūves tās atgādināja neorganisko sāļu kristālhidrātus, piemēram, vara(II) sulfāta kristālhidrātu  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . Tāpēc šo savienojumu klasi nosauca par ogļhidrātiem. Vēlākie pētījumi parādīja, ka līdzīga molekulformula var būt arī savienojumiem, kuri pieder pie citām savienojumu klasēm, piemēram, metanālam  $C(H_2O)$ , etiķskābei  $C_2(H_2O)_2$ . Tomēr ogļhidrātu nosaukums ir saglabājies līdz mūsdienām.

Ogļhidrāti veidojas augos fotosintēzes rezultātā. Tie sastāda 20% dzīvnieku saunas un 80% augu saunas un veido planētas organisko vielu pamatmasu.

Uz koksnes celulozes pārstrādi balstās svarīga rūpniecības nozare – papīra ražošana. Savukārt cits ogļhidrāts – ciete ir viena no svarīgākajām uzturvielām, bet saharoze ir pati izplatītākā saldienviela.

Dabā sastopami daudzu veidu ogļhidrāti. Tiem ir dažāda uzbūve un atšķirīgas fizikālās un ķīmiskās īpašības. Ogļhidrātus iedala *monosaharīdos*, *oligosaharīdos* (*disaharīdos*, *trisaharīdos* utt.) un *polisaharīdos*. Oligosaharīdi un polisaharīdi veidojas monosaharīdu kondensācijas rezultātā.

### 12.1. MONOSAHARĪDI

Par *monosaharīdiem* sauc daudzvērtīgos spirtus, kuru molekulā ir *karbonilgrupa*.

Monosaharīdu molekulās tātad ir *divu veidu funkcionālās grupas*: *hidroksilgrupas* un *karbonilgrupa*.

\* Karls Šmits (1822–1894), Baltijas vācu ķīmiķis.

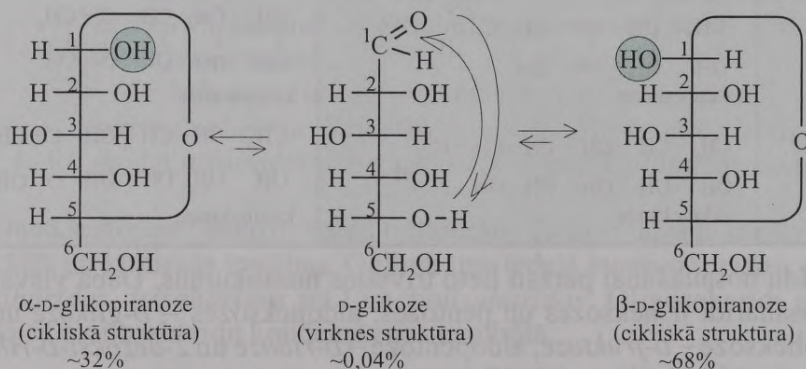


## 12.1.2. MONOSAHARĪDU STRUKTŪRFORMULAS

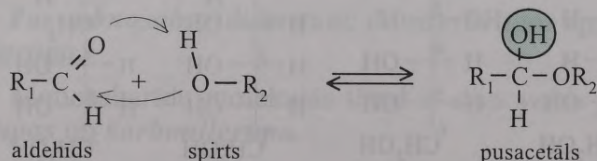
Mūsdienās lieto vairākus ogļhidrātu struktūras rakstības veidus: vēsturiski pirmo rakstības veidu – *Fišera projekcijformulas*, kā arī *Heiverta\** formulas jeb *perspektīvformulas* un *konformāciju formulas*.

**Fišera projekcijformulas.** Visi monosaharīdi, izņemot dihidroksiācetonu, ir *optiski aktīvas vielas*. To molekulā ir viens vai vairāki asimetriskie oglekļa atomi. Tāpēc to struktūras attēlošanai izmanto *Fišera projekcijformulas*. Dabā sastopamo monosaharīdu molekulās parasti ir vairāki asimetriskie oglekļa atomi. Monosaharīdu piederību D vai L rindai nosaka hidroksilgrupas izvietojums pie asimetriskā oglekļa atoma ar vislielāko kārtas numuru, piemēram, D-glikozei – pie 5-C atoma. Spirtu hidroksilgrupa pie 5-C atoma D-glikozē, līdzīgi kā hidroksilgrupa pie 2-C atoma D-glicerīnaldehidā, atrodas oglekļa atomu virknes labajā pusē un tādēļ D-glikoze ir D rindas monosaharīds. Dabā sastopami galvenokārt D rindas monosaharīdi un to atvasinājumi.

Virknes struktūra monosaharīdiem nav raksturīga. Necīgos daudzumos tā sastopama tikai šķīdumos. Kristāliskā stāvoklī un šķīdumos monosaharīdi pastāv *ciklisku struktūru* veidā. Šīs struktūras rodas, monosaharīda *karbonilgrupai* reaģējot ar tās pašas molekulas *hidroksilgrupu*:



Šajās reakcijās līdzīgi kā aldehīdu reakcijā ar spirtiem veidojas *pusacetāls*. Rodas jauna hidroksilgrupa, ko sauc par *pusacetāla hidroksilgrupu* jeb *glikozīdisko hidroksilgrupu*:



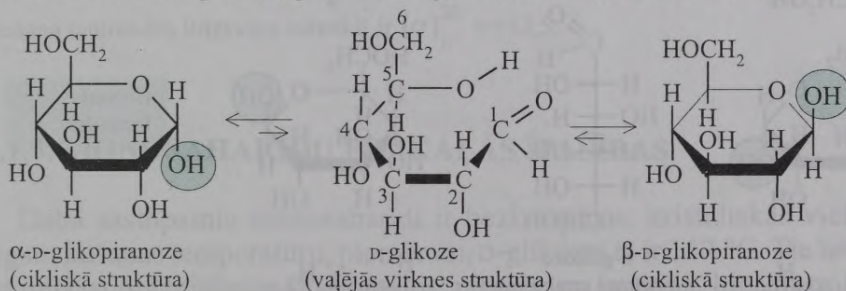
\* **Volters Heiverts** (1883–1950), angļu ķīmiķis organīķis. Viņš ieviesis ogļhidrātu struktūru attēlojuma veidu, piedalījies C vitamīna struktūras noskaidrošanā un tā sintēzē. 1937. gadā saņēmis Nobela prēmiju.

Veidojoties monosaharīdu cikliskajām struktūrām, rodas skābekļa atomu saturoši pieclocekļu vai sešlocekļu cikli, kurus sauc par *furanozēm* un *piranozēm*<sup>\*</sup>, piemēram, D-glikopiranoze.

Monosaharīdu *ciklisko Fišera projekcijformulu* rakstība ir līdzīga vaļējās virknes rakstībai. D-glikozes karbonilgrupai reaģējot ar 5-C atoma hidroksilgrupu, veidojas sešlocekļu piranozes cikls. Cikla skābekļa atomu raksta oglekļa atomu virknes labajā pusē. Karbonilgrupas oglekļa atoms kļūst asimetrisks. Atkarībā no glikozīdiskās hidroksilgrupas telpiskā izvietojuma ir iespējami divi izomēri. Tos sauc par  $\alpha$  anomēru un  $\beta$  anomēru. Fišera cikliskajās projekcijformulās  $\alpha$  anomērā glikozīdiskā hidroksilgrupa un cikla skābekļa atoms ir oglekļa atomu virknes vienā pusē, bet  $\beta$  anomērā – pretējās pusēs.

Šķīdumā ogļhidrāti pastāv gan ciklisko struktūru, gan virknes formā, kas var pāriet viena otrā. Tās sauc par monosaharīdu *tautomērajām formām*, bet doto parādību par *cikla-virknes tautomēriju*. Līdzsvara stāvoklī tautomēru masas daļas šķīdumā ir konstants lielums, piemēram, D-glikozes virknes struktūrai – aptuveni 0,04%,  $\alpha$ -D-glikopiranozei – aptuveni 32% un  $\beta$ -D-glikopiranozei – aptuveni 68%. D-glikoze praktiski neveido furanozes ciklu.

**Heiverta formulas.** Lai uzskatāmāk attēlotu ogļhidrātu cikliskās struktūras, plaši izmanto *Heiverta formulas* jeb *perspektīvformulas*. Cikla atomus attēlo vienā plaknē, bet aizvietotājus – perpendikulāri virs un zem cikla plaknes. Lai uzskatāmāk attēlotu cikla plakni, pret skatītāju vērstās cikla saites raksta ar treknu līniju:

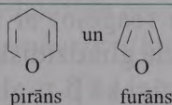


D rindas monosaharīdos hidroksimetilgrupu  $\text{HOCH}_2$ – raksta virs cikla plaknes. D-glikopiranozes  $\alpha$  anomērā glikozīdiskā hidroksilgrupa un hidroksimetilgrupa  $\text{HOCH}_2$ – pie 5-C atoma atrodas cikla plaknes pretējās pusēs, bet  $\beta$  anomērā šīs grupas atrodas cikla plaknes vienā pusē.

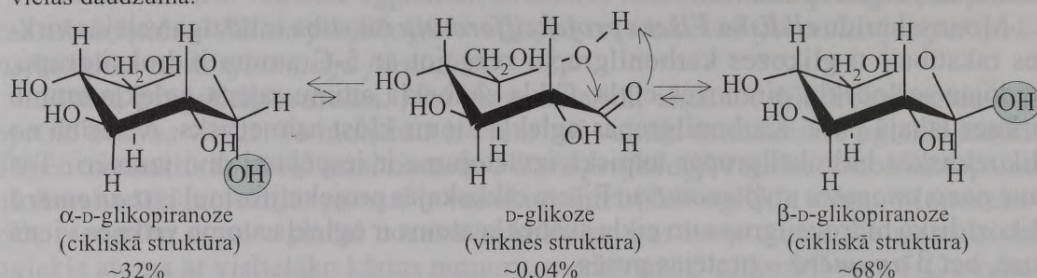
Lai uzrakstītu Heiverta formulas, var izmantot Fišera projekcijformulas. Aizvietotājus, kas Fišera projekcijformulās ir labajā pusē, Heiverta formulās raksta zem cikla plaknes, bet kreisajā pusē esošos aizvietotājus – virs cikla plaknes. Izņēmums ir ūdeņraža atoms pie 5-C atoma.

**Konformāciju formulas.** Visprecīzāk D-glikopiranozes cikla uzbūvi attēlo *konformāciju formulas*. Piranozēm, līdzīgi kā cikloheksānam, ir raksturīgas krēsla konformācijas.  $\beta$  anomērā visi cikla oglekļa atomu aizvietotāji ( $\text{OH}$ – un  $\text{HOCH}_2$ – grupas) ir ekvatoriālajā stāvoklī, kas ir

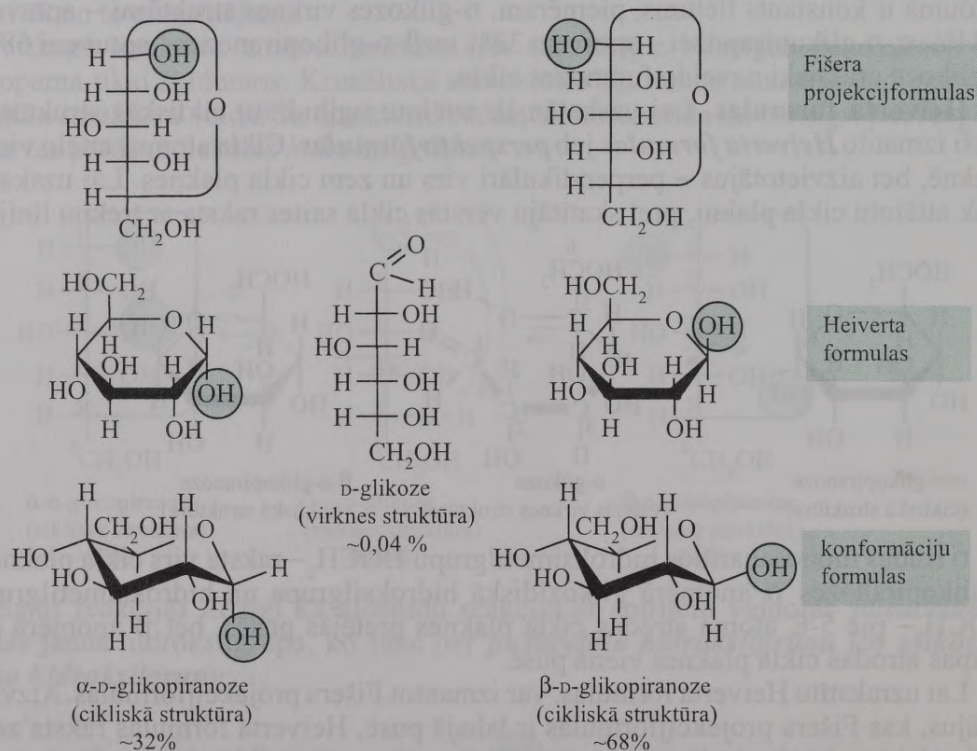
<sup>\*</sup> Nosaukumi radušies pēc to cikla līdzības ar pirānu un furānu:



enerģētiski izdevīgāks par aksiālo stāvokli. Tāpēc šķīdumā šī struktūra ir pārsvarā (~68%). Savukārt  $\alpha$  anomērā glikozīdīskā hidroksilgrupa ir aksiālā stāvoklī. Tāpēc šī forma ir tikai 32% no kopējā vielas daudzuma.

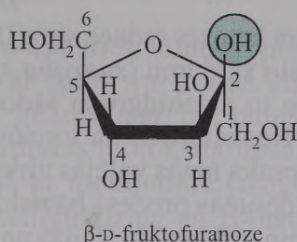
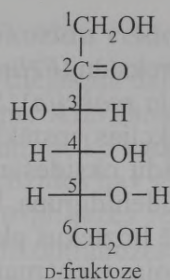


D-glikozes virknes un ciklisko struktūrformulu rakstības veidi ir apkopoti 12.2. attēlā.



12.2. att. D-glikozes virknes struktūras un ciklisko struktūru attēlošanas veidi.

Ketoheksoze D-fruktoze, līdzīgi kā D-glikoze, šķīdumā var veidot vairākas cikliskās formas. Dabaszvielu sastāvā visbiežāk ietilpst  $\beta$ -D-fruktofuranoze. Tā rodas, karbonilgrupai reaģējot ar hidroksilgrupu pie 5-C atoma.  $\beta$ -D-fruktofuranozes Heiverta formulā glikozīdīskā hidroksilgrupa pie 2-C atoma un HOCH<sub>2</sub>- grupa pie 5-C atoma, līdzīgi kā  $\beta$ -D-glikopiranozē, atrodas cikla vienā pusē.



**Mutarotācija.** Kristalizējot D-glikozi no ūdens vai spirta šķīduma, to iegūst α-glikopiranozes veidā, bet, kristalizējot no piridīna šķīduma, – β-glikopiranozes veidā. Svaigi pagatavota α anomēra ūdens šķīduma īpatnējā griešana  $[\alpha]_D^{20} = +120$ , bet β anomēra ūdens šķīduma īpatnējā griešana  $[\alpha]_D^{20} = +19$ . Uzglabājot gan α anomēra, gan β anomēra šķīdumu, sākumā to īpatnējā griešana mainās, līdz sasniedz konstantu vērtību  $[\alpha]_D^{20} = +52,5$ .

**Svaigi pagatavota ogļhidrātu šķīduma griešanas leņķa maiņu laikā, līdz tas sasniedz konstantu vērtību, sauc par mutarotāciju.**

Neatkarīgi no tā, kuru anomēru izmanto šķīduma pagatavošanai, ar laiku veidojas D-glikozes vairāku tautomēru maisījums (sk. 12.2. att.). Katrs tautomērs dod savu ieguldījumu gaismas polarizācijas plaknes griešanā. Ar laiku veidojas tautomēru līdzsvars. D-glikozes šķīduma īpatnējā griešana tautomēru līdzsvara stāvoklī ir  $[\alpha]_D^{20} = +52,5$ .

### 12.1.3. MONOSAHARĪDU FIZIKĀLĀS ĪPAŠĪBAS

Dabā sastopamie monosaharīdi ir bezkrāsainas, kristāliskas vielas ar samērā augstu kušanas temperatūru, piemēram, D-glikozei tā ir 147 °C. Tie labi šķīst ūdenī, bet nešķīst organiskajos šķīdinātājos, piemēram, benzīnā, hloroformā. Monosaharīdu polārās dabas iemesls ir hidroksilgrupu klātie molekula, bet relatīvi augsto kušanas temperatūru var izskaidrot ar starpmolekulāro ūdeņraža saišu veidošanos starp monosaharīdu molekulām. Monosaharīdi parasti veido pārsātinātus sīrupveida šķīdumus un grūti kristalizējas. Kristalizācijas procesu apgrūtina tas, ka monosaharīdi šķīdumā vienlaikus pastāv vairāku tautomēru veidā. Ir zināms, ka viela no vairāku vielu maisījuma šķīduma kristalizējas grūtāk nekā no vienas vielas šķīduma.

### 12.1.4. MONOSAHARĪDU ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS

Monosaharīdu ķīmiskās īpašības nosaka to *funkcionālās grupas*. Monosaharīdos ir *spirtu hidroksilgrupas*, to virknes struktūrās – *karbonilgrupa*, bet cikliskajās struktūrās – *glikozīdiskā hidroksilgrupa*.

### Oksidēšanās reakcijas

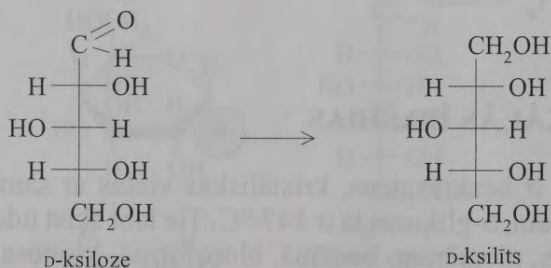
Visi monosaharīdi – gan aldozes, gan ketozes reducē vara(II) hidroksīdu (*Fēlinga reakcija*) un sudraba nitrāta amonjakālo šķīdumu (*sudraba spoguļa reakcija*). Šīs reakcijas ir raksturīgas aldehīdiem, jo to aldehīdgrupa šādos reakcijas apstākļos viegli oksidējas par karboksilgrupu. Noskaidrots, ka monosaharīdu oksidēšanos Fēlinga un sudraba spoguļa reakcijā nosaka nevis vaļējās virknes aldehīdgrupa, bet gan glikozīdiskā hidroksilgrupa. Oksidēšanas procesā bāziskā vidē līdztekus oksidēšanās reakcijai noris arī oglekļa atomu virknes šķelšanās un veidojas vielu maisījums: karbonskābes, ketoni utt. Monosaharīdu oksidēšanās bāziskā vidē ir sarežģīts process. Monosaharīdi oksidēšanās reakcijās ir reducētāji.

**Monosaharīdus, kuriem piemīt reducējošas īpašības, sauc par reducējošajiem monosaharīdiem.**

Aldozes un ketozes ir reducējošie monosaharīdi. Tie pastāv galvenokārt ciklisko formu veidā, kurās ir oksidēties spējīga glikozīdiskā hidroksilgrupa.

### Reducēšanās reakcijas

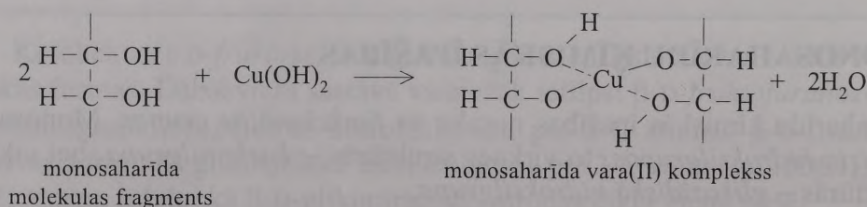
Reducējot monosaharīda aldehīdgrupu vai ketogrupu, piemēram, ar ūdeņradi katalizatoru (Pd, Ni) klātienē, rodas *daudzvērtīgie spirti (polioli)*. Spirtu nosaukumus veido no attiecīgā oġhidrāta nosaukuma ar izskaņu **-īts**. Reducējot ksilozi, iegūst ksilītu:



Reducējot glikozi, iegūst glicītu jeb sorbītu, bet, reducējot galaktozi, – galaktītu jeb dulcītu. Sorbītu izmanto pārtikas rūpniecībā par saldvielu. Ksilītu un sorbītu par cukura aizstājējiem lieto cukura diabēta slimnieki.

### Kompleksā savienojuma veidošanās iedarbībā ar vara(II) hidroksīdu

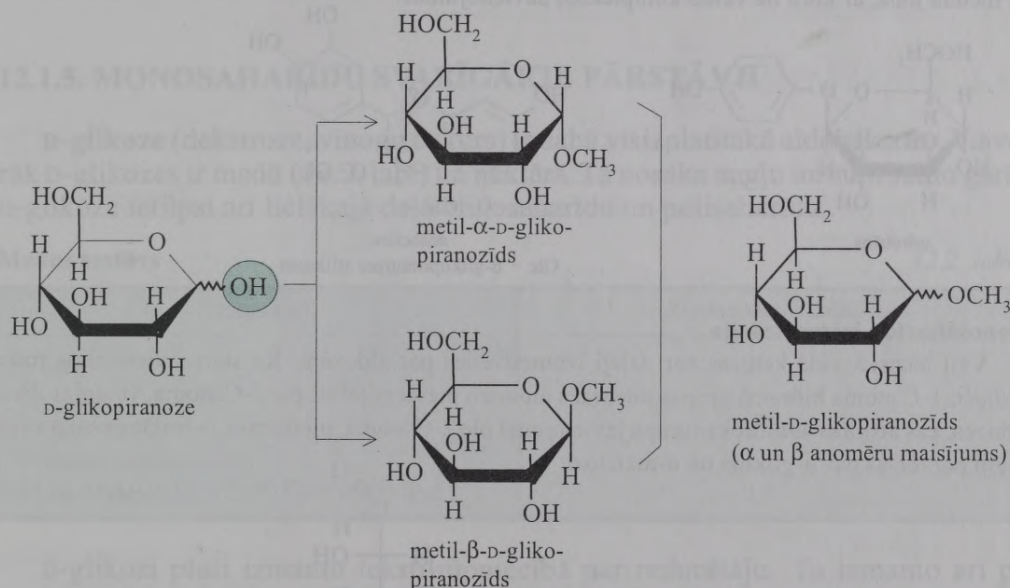
Monosaharīdi, līdzīgi etilēnglikolam un glicerīnam, reakcijā ar vara(II) hidroksīdu veido ūdenī šķīstošu kompleksu savienojumu tumši zilā krāsā:



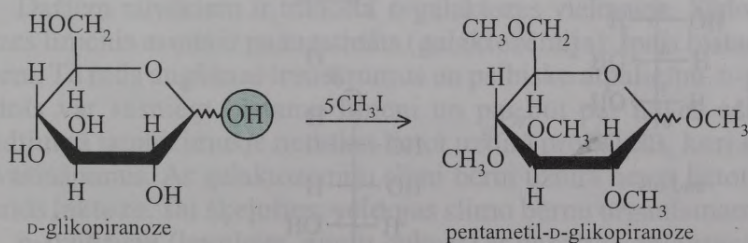
### Glikozīdu veidošanās

Lielākajā daļā monosaharīdu ķīmisko pārvērtību reaģē glikozīdiskā hidroksilgrupa. Aizvietojot to ar spirta vai amīna atlikumu, iegūst monosaharīdu atvasinājumus, ko sauc par *glikozīdiem*, bet radušos saiti par *glikozīdisko saiti*. Tā kā glikozīdos nav glikozīdiskās hidroksilgrupas, tiem nepiemīt reducējošas īpašības.

D-glikozes reakcijā ar metiljodīdu (reaģentu daudzumu attiecība 1:1) iegūst D-glikopiranozes  $\alpha$ -metilglikozīda un  $\beta$ -metilglikozīda maisījumu. Lai parādītu, ka šķīdumā pastāv  $\alpha$  un  $\beta$  anomēru maisījums, glikozīdisko hidroksilgrupu ciklam pievieno ar viļnotu līniju, bet ūdeņraža atomu neraksta:



Piemērotos metilēšanas reakcijas apstākļos un metilējošā reaģenta pārākumā reaģē ne tikai glikozīdiskā hidroksilgrupa, bet arī spirtu hidroksilgrupas un veido ēterus, piemēram, D-glikozes reakcijā ar metiljodīdu, kas ņemts pārākumā:

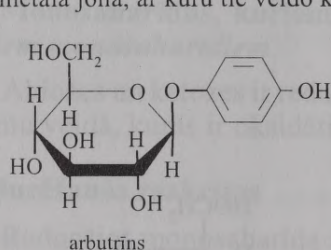


Tātad monosaharīdos ir divu veidu hidroksilgrupas – *spirtu hidroksilgrupas* un *glikozīdiskā hidroksilgrupa*. Glikozīdiskajai hidroksilgrupai salīdzinājumā ar spirtu hidroksilgrupām ķīmiskajās reakcijās ir lielāka reaģētspēja, piemēram, esteru veidošanās reakcijā ar etiķskābes anhidrīdu un tā hidrolīzes reakcijā.

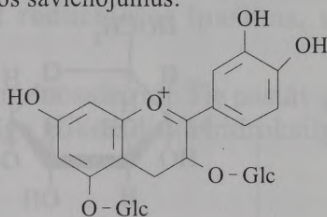
**Dabiskie glikozīdi.** Dabā sastopamie glikozīdi ir vielas ar rūgtu garšu un specifisku aromātu. Daudziem glikozīdiem piemīt ārstnieciskas īpašības. Uzpirkstīšu un maijpuķīšu saknēs ir tā sauktie **sirds glikozīdi**, kurus lieto sirds slimību ārstēšanā. Miltenāju tējā esošajam glikozīdam **arbutrīnam** piemīt dziednieciskās īpašības, un to izmanto urīnceļu saaukstēšanas (iekaisuma) gadījumā.

Daudzi glikozīdi ir **miecvielas**. Tie ar proteīniem veido nešķīstošus kompleksus, t.i., izraisa proteīnu denaturāciju. Miecvielas izmanto ādu miecēšanā. Stāvot sagriežtiem āboliem un kartupeļiem, tie kļūst sarkani vai brūni. Šīs krāsvielas rodas, dažu fermentu un gaisa skābekļa klātienē oksidējoties augļu un dārzeņu miecvielām.

Glikozīdi ir arī augu **pigmenti**. Piemēram, **antociāni** nosaka rožu, peoniju, rudzupuķu ziedu, melleņu, brūkleņu ogu un kāpostu zilo un sarkano krāsu. Antociānu krāsa atkarīga arī no vides pH un metāla jona, ar kuru tie veido kompleksos savienojumus:



arbutrīns

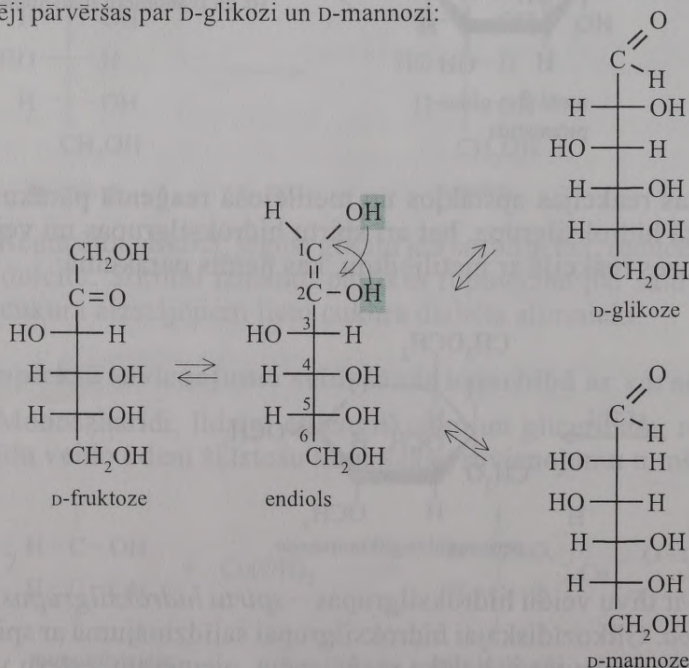


antociāni

Glc - D-glikopiranozes atlikums

### Monosaharīdu izomerizācija

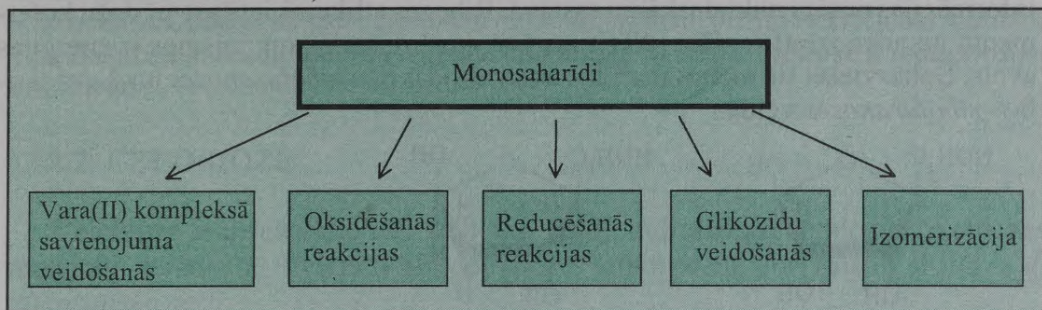
Vāji bāziskā vidē ketozes var daļēji izomerizēties par aldozēm. Kā starpsavienojums rodas **endiols**. 1-C atoma hidroksilgrupas ūdeņraža atomam pievienojoties pie 2-C atoma, veidojas divas aldozes, kas atšķiras ar hidroksilgrupu izvietojumu pie 2-C atoma, piemēram, D-fruktoze šādā veidā daļēji pārvēršas par D-glikozi un D-mannozi:



Monosaharīdu svarīgākās ķīmiskās īpašības apkopotas 12.1. shēmā.

## Monosaharīdu svarīgākās ķīmiskās īpašības

12.1. shēma



## 12.1.5. MONOSAHARĪDU SVARĪGĀKIE PĀRSTĀVJI

**D-glikoze** (dekstroze, vīnogu cukurs) ir dabā visizplatītākā aldoheksoze. Visvairāk D-glikozes ir medū (12.2. tab.) un nektārā. Tā nosaka augļu un sulu saldo garšu. D-glikoze ietilpst arī lielākajā daļā oligosaharīdu un polisaharīdu.

## Medus sastāvs

12.2. tabula

Komponents	Sastāvs masas daļās, %
Ūdens	20
Glikoze	35–40
Fruktoze	35–40
Proteīni, aminoskābes	1
Minerālvielas ( $K^+$ , $Ca^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $PO_4^{3-}$ u. c.)	0,5

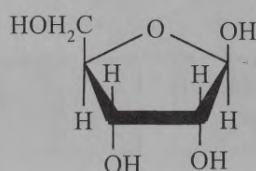
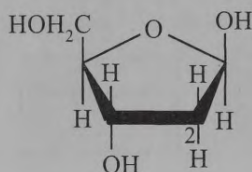
D-glikozi plaši izmanto tekstilrūpniecībā par reducētāju. To izmanto arī par barotni mikroorganismiem, ar kuru līdzdalību rūpnieciski ražo etanolu, etiķskābi, citronskābi, pienskābi, antibiotikas un citas vielas.

**D-galaktoze** ir aldoheksoze. Dabā tā sastopama nelielā daudzumā. D-galaktoze galvenokārt ietilpst disaharīda laktozes, kā arī dažu oligosaharīdu un polisaharīdu sastāvā.

Dažiem cilvēkiem ir traucēta D-galaktozes vielmaiņa. Šādos gadījumos D-galaktozes līmenis asinīs ir paaugstināts (galaktozēmija). Īpaši bīstama šī slimība ir zīdaiņiem. Tā rada augšanas traucējumus un psihisko atpalcību. D-galaktozes daudzums asinīs var sasniegt bīstamu līmeni un pat būt par nāves cēloni. Galaktozēmijas gadījumā jaundzimušie nedrīkst lietot uzturā produktus, kuri satur galaktozi vai tās atvasinājumus. Ar galaktozēmiju slimi bērni uzturā nevar lietot pienu, jo tajā ir disaharīds laktoze. Tai šķeļoties, veidojas slimo bērnu organismam kaitīgā D-galaktoze.

**D-fruktoze** (levuloze, augļu cukurs) ir dabā visizplatītākā ketoheksoze. Tā kā gaismas polarizācijas plaknī D-fruktoze atšķirībā no D-glikozes griež pa kreisi, dažkārt to sauc arī par *levulozi*, bet D-glikozi sauc par *dekstrozi*. D-fruktoze ir sastopama sulās, medū (12.2. tab.), kā arī disaharīda saharozes sastāvā. D-fruktoze ietilpst arī augu polisaharīdos, piemēram, tā veido polisaharīdu inulīnu.

**D-riboze** un **2-dezoksi-D-riboze** ir aldopentozes. Tās ietilpst šūnu iedzimtības informācijas nesēju nukleīnskābju sastāvā. Ribozes atlikums ietilpst arī dažu kofermentu un adenozintrifosfāta (ATF) sastāvā, kurš dzīvajos organismos ir enerģijas avots. Dabaszīdvielās šie monosaharīdi parasti atrodas  $\beta$ -D-ribofuranozes un 2-dezoksi- $\beta$ -D-ribofuranozes veidā:

 $\beta$ -D-ribofuranoze2-dezoksi- $\beta$ -D-ribofuranoze

## 12.2. DISAHARĪDI

Daudzi dabā sastopamie ogļhidrāti sastāv no neliela skaita (no 2 līdz aptuveni 25) monosaharīdu atlikumiem. Tos sauc par **oligosaharīdiem**.

Dabā visbiežāk sastopamie oligosaharīdi ir **disaharīdi**. To sastāvā ir divi monosaharīdu atlikumi.

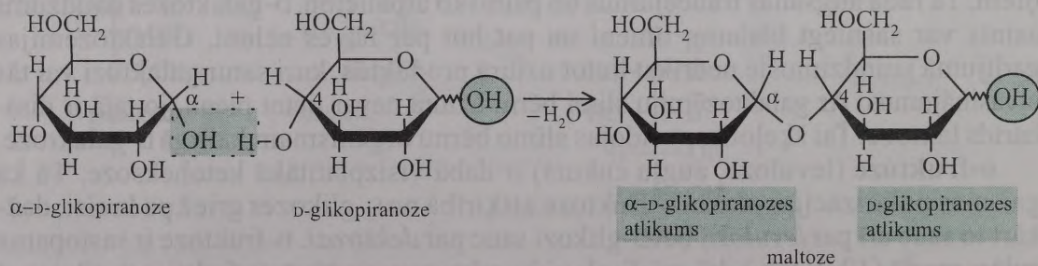
**Par disaharīdiem sauc ogļhidrātus, kuros divi monosaharīdu atlikumi ir saistīti ar glikozīdisko saiti.**

Disaharīdu glikozīdiskās saites veidošanā piedalās viena monosaharīda glikozīdiskā hidroksilgrupa un otra monosaharīda spirta vai glikozīdiskā hidroksilgrupa. Ar disaharīdiem norisinās daudzas monosaharīdiem raksturīgas reakcijas, piemēram, tie veido esterus un ēterus. Disaharīdi hidrolizējas par monosaharīdiem. Svarīgākie disaharīdi ir *maltoze*, *celbioze*, *laktoze* un *saharoze*.

### 12.2.1. MALTOZE

Maltoze\* veidojas, augu asnos hidrolizējoties graudu cietei. Maltozi sauc arī par iesala cukuru, jo tā atrodama iesalā – sadiedzētos, apgraudzētos un samaltos graudos.

Glikozīdiskās saites veidošanā maltozē piedalās  $\alpha$ -D-glikopiranozes *glikozīdiskā hidroksilgrupa* un D-glikozes 4-C atoma *spirta hidroksilgrupa*. Šo saiti sauc par  $\alpha(1\rightarrow4)$  *glikozīdisko saiti*. Burts  $\alpha$  norāda, ka glikozīdiskās saites veidošanā piedalās D-glikopiranozes  $\alpha$  anomērs, bet apzīmējums (1 $\rightarrow$ 4) norāda, ka skābekļa atoms saista viena monosaharīda 1-C atomu ar otra monosaharīda 4-C atomu:

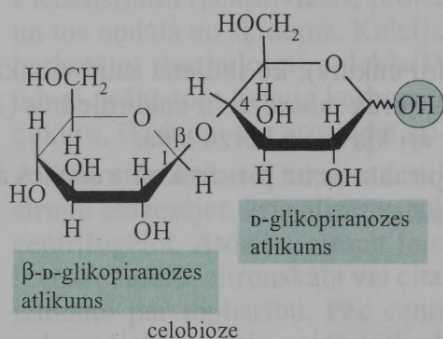


\* No angļu valodas vārda *maltose* – iesals.

Maltozes vienā D-glikopiranozes atlikumā ir glikozīdiskā hidroksilgrupa. Līdz ar to maltozei, līdzīgi kā reducējošajiem monosaharīdiem, piemīt reducējošas īpašības. Tai raksturīga sudraba spoguļa reakcija un Fēlinga reakcija. Maltoze ir *reducējošais disaharīds*.

### 12.2.2. CELOBIOZE

Celobioze ir disaharīds, kas veidojas, daļēji hidrolizējot celulozi. Celobiozes molekula veidota no diviem D-glikopiranozes atlikumiem, kuri saistīti ar  $\beta(1 \rightarrow 4)$  glikozīdisko saiti:

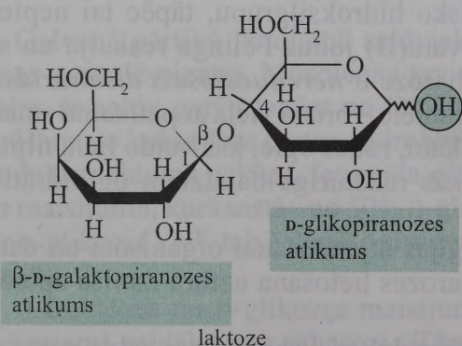


Celobioze ir *reducējošais disaharīds*.

### 12.2.3. LAKTOZE

Piena sastāvā ietilpst laktoze\* jeb piena cukurs. Govs pienā ir līdz 5% laktozes, mātes pienā – līdz 7%.

Laktozes molekula veidota no β-D-galaktopiranozes un D-glikopiranozes atlikuma, kuri saistīti ar  $\beta(1 \rightarrow 4)$  glikozīdisko saiti:



Laktozi rūpnieciski iegūst siera ražošanā no sūkalām pēc kazeīna atdalīšanas. Laktozi galvenokārt izmanto barojošo maisījumu pagatavošanai zīdaiņiem. Laktozes

\* No latīņu valodas vārda *lactis* – piens.

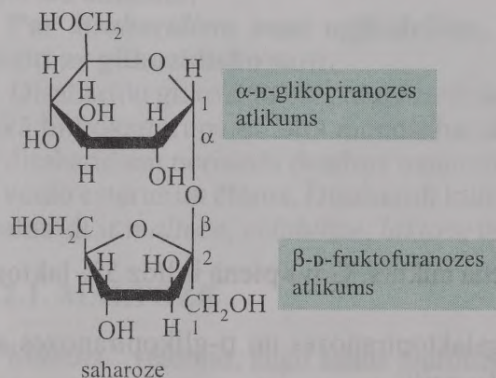
atlikums ietilpst vairāku mātes piena oligosaharīdu sastāvā. Mātes piens veicina zīdaiņa gremošanas trakta mikrofloras veidošanos un uzturēšanu. Laktozi saturošie mātes piena oligosaharīdi iznīcina mikroorganismus, kuri izraisa pūšanas procesus un slimības. Nevienš mākslīgais barošanas maisījums nevar pilnībā aizstāt mātes pienu.

Atšķirībā no citiem monosaharīdiem un disaharīdiem laktoze ir mazhigroskopisks ogļhidrāts, tāpēc farmaceitiskajā rūpniecībā to izmanto tablešu apvalku pagatavošanai.

### 12.2.4. SAHAROZE

Saharoze (cukurbiešu cukurs, cukurniedru cukurs), ko ikdienā sauc vienkārši par cukuru, brīvā veidā sastopama augos. Visvairāk saharozes ir cukurniedrēs (15–20%) un cukurbietēs (10–17%). Saharoze ir arī kļavu un bērzu sulā.

Saharozes molekula sastāv no  $\alpha$ -D-glikopiranozes un  $\beta$ -D-fruktofuranozes atlikumiem, kuri saistīti ar (1→2) glikozīdisko saiti:



Saharozes molekula nesatur glikozīdisko hidroksilgrupu, tāpēc tai nepiemīt reducējošas īpašības. Saharoze nereducē vara(II) jonus Fēlinga reakcijā un sudraba(I) jonus sudraba spoguļa reakcijā. Saharoze ir **nereducējošais disaharīds**.

Saharozī uzmanīgi karsējot, veidojas karamele – brūna viela ar patīkamu smaržu. Karsējot saharozī kopā ar koncentrētu sērskābi, rodas ogle, kas veido liela tilpuma porainu masu. Šo saharozes pārvērtību, kas raksturīga daudziem ogļhidrātiem, izmanto tīras ogles iegūšanai.

Saharoze noder kā līdzeklis ātrai enerģijas atjaunošanai organismā un darbaspēju paaugstināšanai, taču pārmērīga saharozes lietošana uzturā izraisa aptaukošanos.

**Cukura ražošana.** Vairumam monosaharīdu un disaharīdu ir salda garša. Kā saldvielu visbiežāk izmanto saharozī. Pasaulē ražo apmēram  $5 \cdot 10^7$  t cukura gadā, pie tam 2/3 no tā iegūst no cukurniedrēm, bet 1/3 – no cukurbietēm. Kaut arī cukura saturs abos šajos augos ir līdzīgs, siltajās klimata joslās audzē cukurniedres, jo to ražība ir lielāka nekā cukurbietēm. Cukurbietes kultivē mērenā klimata joslā.

Pirmajā veģetācijas gadā cukurbietēs uzkrājas saharoze, kas paredzēta par enerģijas avotu otrajā veģetācijas gadā, t.i., ziedēšanai un sēklu nogatavināšanai. Cukura ražošanai cukurbietes novāc pirmā gada rudenī un pārstrādā cukurfabrikās.

Lai no cukurbietēm iegūtu cukuru, veic šādu to pārstrādi.

- Cukurbietes mazgā un sasmalcina.
- Ar karstu ūdeni no tām ekstrahē saharozi saturošo sulu. Atlikušo cieto masu (cukurbiešu grauzījumu) žāvē un izmanto lopkopībā.
- Iegūto ekstraktu nostādina un filtrē. Filtrātu apstrādā ar kalcija oksīdu (dedzinātajiem kaļķiem). Tā rezultātā saharoze veido ūdenī šķīstošu kalcija saharātu. Piemaisījumi (pektīnvielas, proteīni) izgulsnējas nešķīstošu kalcija sāļu veidā, un tos nodala no šķīduma. Kalcija saharātu par saharozi pārvērš, caur šķīdumu barbotējot (burbuļojot) oglekļa(IV) oksīdu (*saturācija*). Tā rezultātā veidojas ūdenī nešķīstošs kalcija karbonāts, kuru nodala no šķīduma. Lai iegūtu tīrāku cukuru, šķīdumu var apstrādāt arī ar sēra(IV) oksīdu (*sulfatācija*).
- Attīrīto sulu ietvaicē, ūdeni atdestilējot atmosfēras spiedienā un vakuumā. Iegūto sīrupu atdzesējot, kristalizējas cukurs. Kristālisko masu no brūnā sīrupa atdala centrifugējot. Atdalīto sīrupu (*melasi*), kurā ir līdz 53% saharozes, raudzē un iegūst etanolu, citronskābi vai citas vielas, kā arī pievieno salmiem, pelavām un izmanto par lopbarību. Pēc centrifugēšanas iegūst sīkkristālisku cukuru vai cukuru lielu kristālu veidā (*jēlcukuru*). To skalo ar ūdeni vai caurpūš ar ūdens tvaiku, sasmalcina un žāvē. No iegūtā *smalkā cukura* ražo *cukura rafinādi*. Smalko cukuru presējot, iegūst *graudu cukuru*. Cukura rafinādi pārkristalizējot, iegūst *balto cukuru*.
- Cukuru fasē.

### 12.3. SALDVIELAS

Galvenā pārtikā lietojamā saldviena ir saharoze jeb cukurs. Cukura izejvielu cenas pasaulē pieaug. Mūsdienās arvien plašāk izmanto tehnoloģijas, pēc kurām vielas ar saldu garšu iegūst no lētākām izejvielām. Viena no tām ir D-glikozes iegūšana no kukurūzas cietes, hidrolizējot to skābes klātienē. Lai palielinātu iegūtā produkta salduma pakāpi, fermenta *glikoizomerāzes* iedarbībā D-glikozi pārstrādā par maisījumu, kurš sastāv no 50% D-glikozes un 50% D-fruktozes un kurš ir saldāks par D-glikozi (12.3. tab.). Iegūto sīrupveida monosaharīdu maisījumu izmanto kulinārijā.

D-fruktozes un D-glikozes maisījums ir saldāks ne tikai par D-glikozi, bet arī ievērojami saldāks par saharozi. Tāpēc saharozes sašķelšanu par D-glikozi un D-fruktozi veic rūpnieciski. Šis pārvērtības realizēšanai izmanto fermentu *invertāzi*. Iegūto monosaharīdu maisījumu sauc par "*mākslīgo medu*" jeb *invertcukuru*.

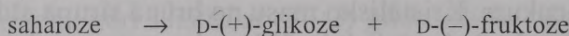
Saharozes hidrolīzi veic arī bites. Tās savāc no ziediem nektāru un ar kuņģa fermentu *invertāzi* sašķeļ saharozi par D-fruktozes un D-glikozes maisījumu.

## Dažu izmantojamo saldieļu salduma pakāpes

12.3. tabula

Savienojums	Salduma pakāpe
Saharoze	1
D-fruktoze	1,2
D-glikoze	0,7
Maltoze	0,4
D-galaktoze	0,4
Laktoze	0,3
Sorbitis	0,5
Ksilīts	1,1
Saharīns	450
Aspartams	140

Invertcukura un fermenta invertāzes nosaukuma rašanās ir saistīta ar īpatnējās griešanas izmaiņām hidrolīzes gaitā. Saharoze gaismas polarizācijas plakni griež pa labi, bet hidrolīzes produktu maisījums – pa kreisi.



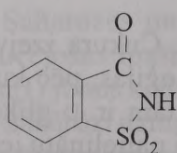
$$[\alpha]_D^{20} = +66,4 \quad [\alpha]_D^{20} = +52,5 \quad [\alpha]_D^{20} = -92$$

D-(+)-glikozes un D-(-)fruktozes maisījumam

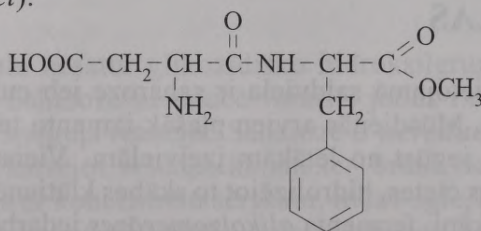
$$[\alpha]_D^{20} = -39,5$$

Cukura diabēta slimnieki, kā arī tie, kuri cieš no aptaukošanās, ogļhidrātu vietā izmanto *sintētiskās saldieļas*. Tām nepiemīt uzturvērtība, bet tās stimulē tos pašus garšas receptorus, ko dabiskie ogļhidrāti, un nodrošina saldās garšas sajūtu.

Saharīns ir pirmā plaši izplatītā sintētiskā saldieļa, taču mūsdienās to arvien vairāk aizstāj ar dipeptīda aspartilfenilalanīna metilesteri (aspartamu, rūpnieciskais nosaukums *NutraSweet*).



saharīns

aspartilfenilalanīna metilesteris,  
aspartams

## 12.4. POLISAHARĪDI

Polisaharīdi ir dabā visizplatītākā ogļhidrātu grupa. Polisaharīdu molekulās ietilpst simtiem un tūkstošiem monosaharīdu atlikumu, un to molekulmasa var sniegt pat vairākus miljonus. Svarīgākie polisaharīdi ir *ciete*, *glikogēns* un *celuloze*.

## 12.4.1. CIETE

Ciete ir augu polisaharīds. Visvairāk tā sastopama saknēs (gumos, bumbuļos), augļos un sēklās. Sevišķi liels cietes saturs ir kartupeļos (15–20%) un graudos (60–80%). Augos ciete ir enerģijas uzkrāšanas veids (barības rezerves viela). Cilvēka uzturā ciete ir svarīga pārtikas sastāvdaļa, kas atrodas, piemēram, maizē, kartupeļos, putraimos u.c. Tīru cieti izmanto arī konditorejas izstrādājumu un desu ražošanā.

**Cietes uzbūve.** Ciete ir bezkrāsaina, ūdenī nešķīstoša viela, kas uzbriest un daļēji šķīst karstā ūdenī, veidojot koloīdu šķīdumu (klisteri). Augos tā ir graudiņu veidā.

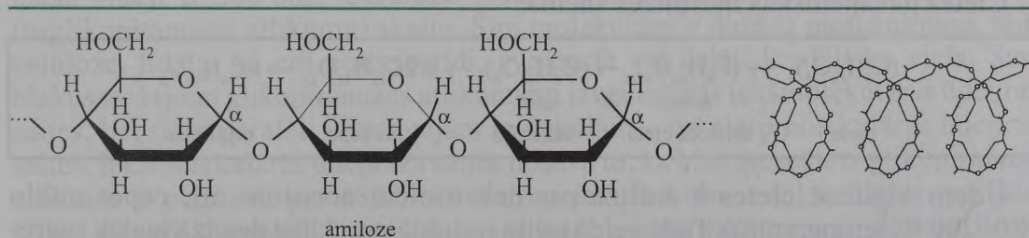
Ciete ir vielu maisījums, kurš galvenokārt sastāv no divu veidu savienojumiem – no *amilozes* un *amilopektīna*. Kartupeļu cietes sastāvs dots 12.4. tabulā.

## Kartupeļu cietes sastāvs

12.4. tabula

Vielas	Sastāvs masas daļās, %
Polisaharīdi	96,1–97,6
amilopektīns	~80
amiloze	~20
Minerālvielas, galvenokārt fosfāti	0,2–0,7
Taukskābes	~0,6

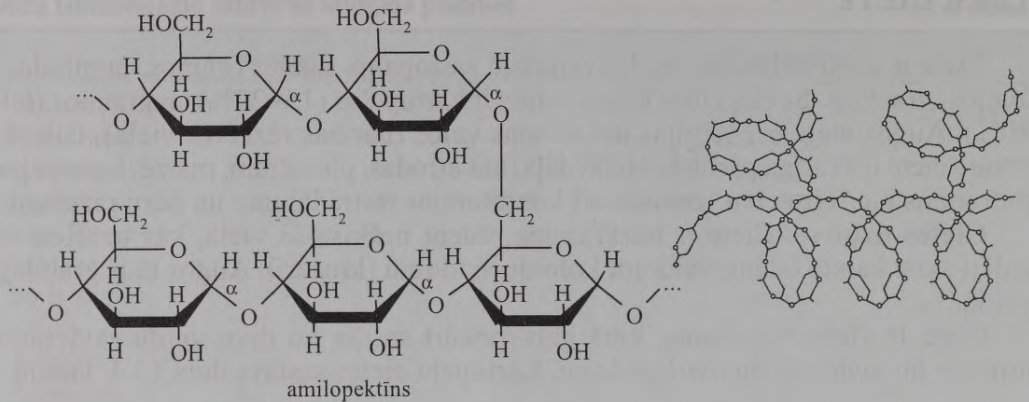
**Amiloze** ir veidota no 100 līdz 250 D-glikopiranozes posmiem, kuri ir saistīti ar  $\alpha(1\rightarrow4)$  glikozīdisko saiti. Tās relatīvā molekulmasa ir 20 000 – 50 000. Amilozei ir nesazarota spirālveida struktūra (12.3. att.).



12.3. att. Amilozes telpiskā struktūra.

Cietes pierādīšanai var izmantot reakciju ar joda šķīdumu. Joda molekulām (precīzāk,  $I_3^-$  jeb  $I_2 \cdot I^-$  kompleksajam jonam) iekļūstot amilozes spirālveida struktūras kanālā (tā diametrs ir 0,5 nm), veidojas komplekss savienojums tumši zilā krāsā. Analītiskajā ķīmijā amilozes ūdens šķīdumu izmanto par reaģentu joda pierādīšanai.

**Amilopektīns** līdzīgi amilozei ir veidots no D-glikopiranozes atlikumiem, kuri saistīti ar  $\alpha(1\rightarrow4)$  glikozīdisko saiti. Atšķirībā no amilozes amilopektīnam ir sazaroja molekula. Sazarojuma vietās D-glikopiranozes atlikumi ir saistīti ar  $\alpha(1\rightarrow6)$  glikozīdisko saiti. Starp sazarojuma vietām vidēji ir 20 glikozes atlikumi. Amilopektīna relatīvā molekulmasa ir daudzreiz lielāka nekā amilozes relatīvā molekulmasa un var sasniegt 1–6 miljonus (12.4. att.).

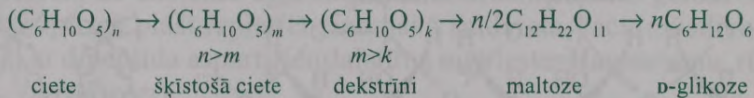


12.4. Amilopektīna telpiskā struktūra.

**Cietes īpašības.** Kā cietē, tā arī citos polisaharīdos reducējošie monosaharīdu atlikumi atrodas tikai polimēra molekulu galos, un to skaits attiecībā pret kopējo monosaharīdu atlikumu skaitu ir mazs. Tādēļ polisaharīdiem praktiski nepiemīt reducējošas īpašības.

Skābā vidē polisaharīdi var hidrolizēties, pārtrūkstot glikozīdiskajām saitēm un veidojoties polisaharīdu fragmentiem, disaharīdiem un monosaharīdiem. Cietes daļējas hidrolīzes rezultātā amilozes un amilopektīna molekulas šķēļas fragmentos un vispirms veidojas ūdenī *šķīstošā ciete*. Hidrolīzes tālākā gaitā rodas *dekstrīni*, un visbeidzot – *maltoze* un *D-glikoze*.

Cietes pakāpeniskās hidrolīzes shēma:



Ūdens klātienē cietes hidrolīze par dekstrīniem norisinās arī, ceptot mīklu (180–200 °C temperatūrā). Tādā veidā miltu izstrādājumi kļūst daudz vieglāk sagremojami. Cietes hidrolīze atšķaidītās sērskābes klātienē ir viens no glikozes rūpnieciskās iegūšanas paņēmieniem.

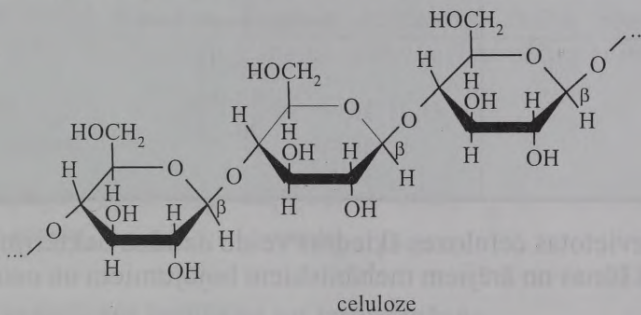
### 12.4.2. GLIKOGĒNS

Glikogēns jeb dzīvnieku ciete ir dzīvnieku un cilvēku barības rezerves viela. Glikogēna uzbūve ir līdzīga amilopektīna uzbūvei. Salīdzinājumā ar amilopektīnu glikogēna molekulas ir vēl vairāk sazarotas. Starp sazarojuma vietām glikogēnā atrodas 10–12, bet vietām tikai 6 D-glikozes atlikumi. Tā relatīvā molekulmasa var sasniegt pat 100 miljonus. Organismā glikogēns veidojas no D-glikozes galvenokārt sirdsaudu, muskuļaudu un aknu šūnās un tas ir enerģijas avots. Tādējādi glikogēns ir amilopektīna struktūras un funkcionālais analogs dzīvnieku un cilvēka organismā.

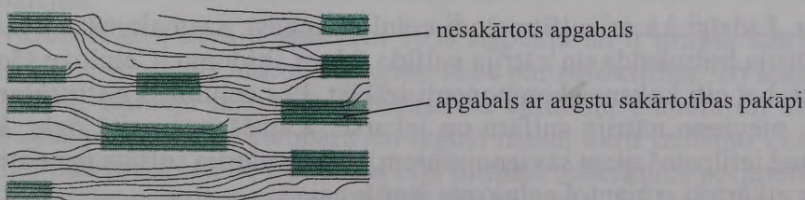
Glikogēna stipri sazarotā uzbūve sekmē efektīvu enerģētisko funkciju veikšanu organismā. Tā kā glikogēna molekulās ir liels skaits glikozes gala atlikumu, īsā laikā ir iespējams atšķelt vajadzīgo D-glikozes molekulu daudzumu. Tas ir svarīgi, kad organismam vajadzīgs straujš enerģijas pieplūds (garīgās un fiziskās slodzes laikā un stresa situācijās).

### 12.4.3. CELULOZE

**Celulozes uzbūve un izplatība dabā.** Celuloze\* dabā ir pati izplatītākā organiskā viela. Kokvilna praktiski sastāv no tīras celulozes (98%), koksnē ir 50–70%, bet linos – 80% celulozes.



Celulozi veido D-glikopiranozes atlikumi, kas savā starpā saistīti ar  $\beta(1\rightarrow4)$  glikozīdiskajām saitēm. Celulozes molekulas nav sazarotas. Tās relatīvā molekulasmasa vidēji ir 500 000. Celuloze sastāv no molekulām ar dažādu monomēru (D-glikopiranozes atlikumu) skaitu. Šīm molekulām ir dažāda molekulasmasa, tādēļ celuloze, līdzīgi kā citi polisaharīdi, ir amorfa vai daļēji kristāliska viela. Starp blakusesošajiem glikopiranozes atlikumiem izveidojušās iekšmolekulārās ūdeņraža saites, bet starp paralēli izvietotajām molekulām – arī starpmolekulārās ūdeņraža saites. Iekšmolekulārās ūdeņraža saites nosaka to, ka blakusesošie D-glikopiranozes atlikumi ir pagriezti par  $180^\circ$ , bet starpmolekulāro saišu dēļ veidojas molekulu kūlīši. Atsevišķos apgabalos celuloze var veidot augsti sakārtotas struktūras, līdzīgi kā kristāliskās vielās (12.5. att.). Ūdeņraža saites nodrošina lielu koksnes mehānisko izturību.



12.5. att. Celulozes šķiedru shematisks attēlojums.

\* No latīņu valodas vārda *cellula* – šūna.

Celulozes molekulas, tāpat kā amilozes molekulas, veido D-glikopiranozes atlikumi. Atšķiras tikai to saistības veids. Amilozes molekulā D-glikopiranozes atlikumi saistās ar  $\alpha$  glikozīdisko saiti, bet celulozes molekulā – ar  $\beta$  glikozīdisko saiti. Šīs nelielās atšķirības D-glikopiranožu atlikumu savstarpējā saistībā amilozē un celulozē tomēr rada būtiskas atšķirības to fizikālajās īpašībās.

Koksnē celulozes molekulas ar ūdeņraža saitēm saistītas ar citām koksnes sastāvdaļām – ar sārmos šķīstošajiem polisaharīdiem *hemicelulozēm* un ar sarežģītas uzbūves lielmolekulāru savienojumu *lignīnu* (12.5. tab.). Hemicelulozes un lignīns palielina koksnes cietību un izturību.

#### Koksnes sastāvs

12.5. tabula

Viela	Sastāvs, masas daļās %
Lignīns	20–28
Celuloze	40–50
Hemiceluloze	20–35
Mīnerālvielas un sveķi	4

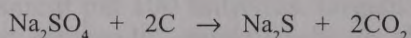
Vairākās kārtās paralēli izvietotas celulozes šķiedras veido daudzu baktēriju un augu šūnapvalkus un pasargā šūnas no ārējiem mehāniskiem bojājumiem un osmotiskā spiediena iedarbības.

Plašu materiālu klāstu iegūst, celulozi pakļaujot mehāniskai un ķīmiskai apstrādei. Koksne ir senākais un izplatītākais celtniecības materiāls. To izmanto arī mēbeļu ražošanai un par kurināmo. Kokvilna un līni ir izejmateriāls tekstilizstrādājumu ražošanā.

**Celulozes iegūšana.** Celuloze ir svarīga izejviela tekstilrūpniecībā un papīrrūpniecībā, šķiedru, līmju, laku, krāsu un sprāgstvielu ražošanā. Celulozes izdalīšanai un attīrīšanai izmanto koksnes ķīmisko apstrādi, kuras gaitā tās sastāvā esošo celulozi atdala no sveķiem un lignīna. Plaši izmanto divas koksnes ķīmiskās apstrādes metodes: *sulfitmetodi* un *sulfātmēti*.

*Sulfitmetode.* Nomizotu un sasmalcinātu koksnī apstrādā, to vārot paaugstinātā spiedienā kalcija, magnija vai nātrija hidrogēnsulfīta ūdens šķīdumā. Šādos apstākļos celuloze nešķīst, bet citi koksnes komponenti izšķīst. Celulozi nofiltrē, mazgā, žāvē un izmanto dažādu papīra veidu un citu materiālu (kartona, tapešu) ražošanā.

*Sulfātmēti.* Līdzīgi kā ar sulfitmetodi celulozi iegūst, sasmalcinātu koksnī apstrādājot ar nātrija hidroksīda un nātrija sulfīda ūdens šķīdumu. Celuloze šādos apstākļos nešķīst, bet citi koksnes komponenti izšķīst. Pēc celulozes nofiltrēšanas filtrātu ietvaicē, pievieno nātrija sulfātu un izkarsē. Karsēšanas gaitā ogle, kas veidojas no koksne ietilpstošajiem savienojumiem, reducē nātrija sulfātu par nātrija sulfīdu un to var atkārtoti izmantot celulozes iegūšanai:



**Celulozes fizikālās īpašības.** Celuloze nešķīst ne ūdenī, ne lielākajā daļā organisko šķīdinātāju: etanolā, acetona, ēterī u.c. Celuloze šķīst tikai vara(II) hidroksīda

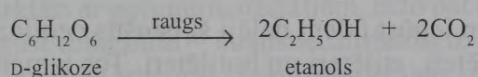
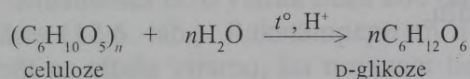
amonjakālajā šķīdumā (Šveicera\* reaģentā), 87% sērskābes šķīdumā, fosforskābē un 37% sālsskābē. Taču skābēs novērojama arī daļēja celulozes hidrolīze.

Iedarbojoties uz celulozi ar nātrija hidroksīda ūdens šķīdumu, tā uzbriest un to ir vieglāk nokrāsot. Šo procesu sauc par *merserizāciju* un to plaši izmanto tekstilrūpniecībā. Bez tam pēc šādas apstrādes iegūst šķiedras ar lielāku mehānisko izturību un spīdumu.

**Celulozes ķīmiskās īpašības.** Celulozi par izejvielu plaši izmanto ķīmiskajā rūpniecībā. Svarīgākie celulozes ķīmiskās pārstrādes veidi ir tās *hidrolīze*, *nitrocelulozes* un *acetilcelulozes iegūšana*.

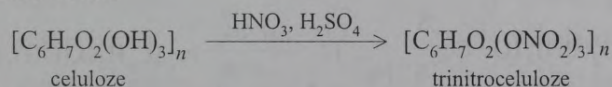
### Celulozes hidrolīze

Karsējot celulozi kopā ar atšķaidītu skābi, piemēram, sērskābi, veidojas *D-glikoze*. To raudzējot, iegūst *etanolu* (*hidrolīzes spirtu*):



### Nitrocelulozes iegūšana un izmantošana

Apstrādājot celulozi ar nitrējošo maisījumu, kurš sastāv no slāpekļskābes un sērskābes, iegūst *celulozes slāpekļskābes esterus*, t.s. *nitrocelulozi*. Atkarībā no reaģējošo vielu daudzumu attiecības un reakcijas apstākļiem iegūst produktu, kurā katrs glikozes atlikums var būt esterificēts ar vienu, divām vai trim slāpekļskābes molekulām:



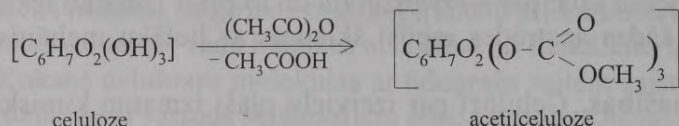
Slāpekļa masas daļa trinitrocelulozē ir 14,1%. Apstrādājot celulozi ar nitrējošo maisījumu, kas ņemts pārākumā, iegūtajā nitrocelulozē slāpekļa masas daļa ir 12,5–13,5%, un katrā D-glikozes atlikumā vidēji ir 2,7 nitrogrupas. Šādu nitrocelulozi sauc par *piroksilīnu* un izmanto *bezdūmu pulvera* ražošanā. Nitrocelulozi izmantojot bezdūmu pulvera ražošanā, to šķīdina ēterī, iegūto želejveida masu izžāvē un sasmalcina.

Nitrocelulozi, kurā ir aptuveni 10% slāpekļa un ir nitrēta katra glikozes atlikuma viena vai divas hidroksilgrupas, sauc par *koloksilīnu*. To izmanto nitrolaku, nitokrāsu, linoleja ražošanā. Koloksilīna šķīdumu etanola un ētera maisījumā (*kolodiju*) plastificē ar kamparu un iegūst masu, kuru izmanto *celuloīda* – caurspīdīgu plēvju ražošanā. Celuloīds bija pirmais mākslīgais polimērmateriāls, kuru agrāk plaši izmantoja fotofilmu, kinofilmu un citu materiālu ražošanā. Šo izstrādājumu būtisks trūkums ir to ugunsbīstamība.

\* Mataiass Eduards Šveicers (1818–1860), šveiciešu ķīmiķis.

### Acetilcelulozes iegūšana un izmantošana

Celulozes reakcijā ar etiķskābes anhidrīdu veidojas *celulozes etiķskābes esteri*, ko sauc par *acetilcelulozi*:



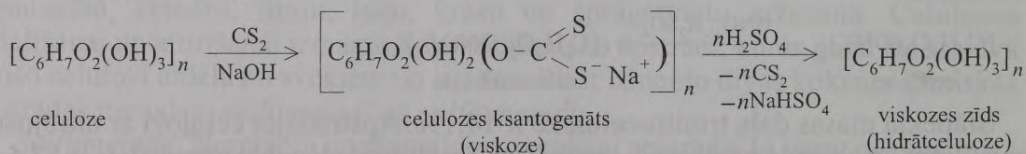
Acetilcelulozi, kurā katrs D-glikozes atlikums satur vidēji 2,4–2,7 etiķskābes atlikumus, izmanto tekstilšķiedru (*acetātziņa*) ražošanā. Acetilcelulozi šķīdina etanola un benzola vai arī etanola un acetona maisījumā un izspiež caur sīkiem caurumiņiem, ko sauc par filjerām. Šķīdinātāju ietvaicē un iegūst smalkus pavedienus, kurus savērpj diegā. Šādu šķiedras iegūšanas veidu sauc par *sauso vērpšanu*. Bez tam acetilcelulozi izmanto plastmasu un nedegošu kinofilmu izgatavošanai, par piedevu lakām un par izolācijas materiālu.

### Celulozes ēteri

Celulozes reakcijā ar alkilhalogenīdiem iegūst ūdenī daļēji šķīstošus *celulozes ēterus*. Rūpnieciski iegūst celulozes metilēteri, etilēteri un butilēteri. Tos izmanto tekstilrūpniecībā, pārtikas rūpniecībā un kosmētikā. No celulozes alkilēteriem pagatavotās lakas ir mehāniski un ķīmiski izturīgākas nekā nitrolakas.

### Viskozes iegūšana un izmantošana

Celulozi izmanto arī viskozes zīda ražošanā. Šai nolūkā celulozi šķīdina nātrija hidroksīda ūdens šķīdumā, apstrādā ar sēroglekli CS<sub>2</sub> un tādējādi pārvērš par celulozes nātrija ksantogenātu, ko sauc arī par viskozi\*:



Viskozes masu izspiežot caur filjerām atšķaidītā sērskābē, iegūst hidratcelulozes\*\* pavedienus (*slapjā vērpšana*). Izspiežot viskozi pa šauru spraugu atšķaidītas sērskābes šķīdumā, iegūst celofāna plēvi (12.2. shēma).

**Papīrs un tā izstrādājumi.** Visplašāk celulozi izmanto papīra ražošanā. Papīrs ir plāns celulozes šķiedru slānis, kas sapresēts un mehāniskās izturības palielināšanai piesūcināts ar līmi.

Pirmo reizi papīru izgatavoja jau 1. gadsimtā p.m.ē. Ķīnā. Šim nolūkam izmantoja bambusa celulozi. 8.–11. gadsimtā papīru sāka izgatavot arī arābi, bet Eiropā papīru ražo kopš 12. gadsimta. Agrāk papīru ieguva no rīsiem, kā arī no kokvilnas lupatām. Vēlāk celulozes masai sāka pievienot samaltu koksni, taču tad ieguva nekvalitatīvu papīru, kurš gaismā ātri dzeltēja un nebija izturīgs.

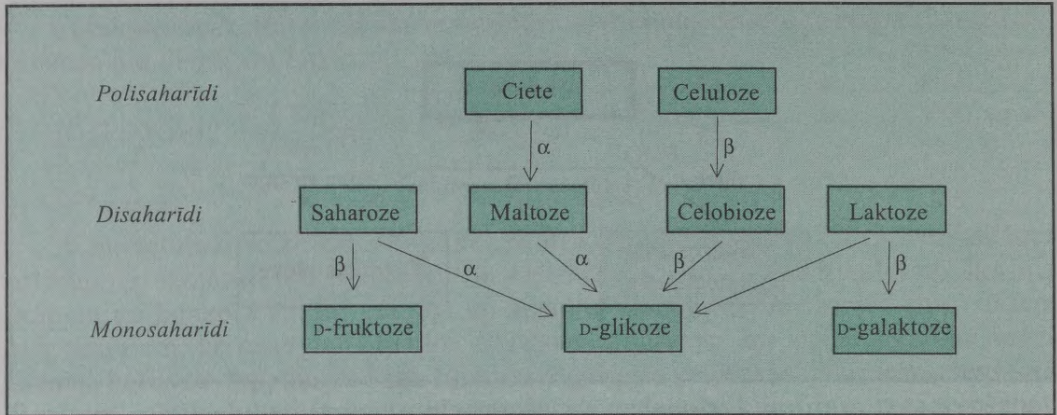
\* No latīņu valodas vārda *viscosus* – lipīgs, biezs.

\*\* Hidrātceluloze no celulozes atšķiras ar citādu D-glikopiranožu atlikumu telpisko izvietojumu molekulā.



## Svarīgākie ogļhidrāti un to hidrolīzes produkti

12.3. shēma



## 12.5. KONJUGĒTIE BIOPOLIMĒRI

Dabā plaši izplatīti ir tādi biopolimēri, kurus veido dažādu klašu dabasvielas, piemēram, proteīni, ogļhidrāti un lipīdi. Tos sauc par *konjugētajiem biopolimēriem*.

Konjugēto biopolimēru nosaukuma pamatā ir tās vielas nosaukums, kura savienojumā ir pārsvārā. Mazākumā esošās vielas nosaukumu pievieno pirms salikteņa pamatvārda. Ja peptīdi vai proteīni ir saistīti ar pārsvārā esoša polisaharīda virknēm, tos sauc attiecīgi par *peptidoglikāniem* un *proteoglikāniem*. Ja savienojumu molekulās pārsvārā ir peptīdvirknes, tad tos sauc par *glikoproteīniem*.

Konjugētie biopolimēri ir plaši sastopami dzīvajos organismos. *Peptidoglikānu* un *proteoglikānu* molekulas veido stingru karkasu, kas ietver baktērijas šūnu un pasargā to no mehāniskiem bojājumiem un osmotiskā spiediena iedarbības. Baktēriju apvalkiem šķēļoties, veidojas fragmenti, kuri paaugstina organisma imūnsistēmas aktivitāti.

*Glikoproteīnu* molekulās peptīdvirknes ir saistītas ar daudzām oligosaharīdu vai polisaharīdu virknēm. To relatīvā molekulmasa var svārstīties no 10 tūkstošiem līdz 4 miljoniem. Glikoproteīni, piemēram, ir praktiski visi *asins plazmas* un *membrānu proteīni*. Svarīgs glikoproteīns ir *heparīns*. Tas ietekmē vielu transportu caur membrānām un aizkavē asins sarecēšanu. Medicīnā heparīnu izmanto trombu šķīdināšanai asinsvados un donoru asiņu sarecēšanas novēršanai.

Cita glikoproteīnu klase ir *mucīni*. Tie šķīst ūdenī un veido viskozus šūnu sekrētus, piemēram, siekalas, bronhu, kuņģa un zarnu sieniņu gļotas. Turpretī *hialūrskābe*, kuras molekulas atgādina pudeļu mazgājamo suku, veido, piemēram, locītavu šķidrums un acs stiklveida ķermeni.

## 12.6. OGĻHIDRĀTU NOZĪME DZĪVAJOS ORGANISMOS

Ogļhidrāti ir dzīvo šūnu pamatsastāvdaļa. Organismā tiem ir daudzas svarīgas funkcijas.

Ogļhidrāti veic *enerģētisko funkciju*. Ogļhidrātu veidā organismā tiek uzkrāta enerģija un pēc tam izmantota pēc vajadzības. Augos enerģētisko funkciju veic ciete, dzīvnieku organismos – glikogēns, bet raugos un baktērijās – dekstrāni.

Saharoze augos veic ogļhidrātu *transporta funkcijas*. Augu lapās fotosintēzes procesā veidojas D-glikoze, kura pēc tam pārvēršas par saharozi. Šādā veidā ogļhidrāti tiek pārnesti no lapām, piemēram, uz gumiem, kur tie veido cieti. Saharozei kā ogļhidrātam, kurš veic transporta funkcijas, ir vairākas priekšrocības salīdzinājumā ar citiem ogļhidrātiem: saharoze šķīst ūdenī, un tā daudz grūtāk oksidējas nekā reducējošie ogļhidrāti, jo nesatur glikozīdisko hidroksilgrupu. Bez tam  $\beta(1\rightarrow2)$  glikozīdiskā saite ogļhidrātos ir sastopama reti, tāpēc lielākā daļa hidrolītisko fermentu nespēj hidrolizēt saharozi par monosaharīdiem.

Polisaharīdi, piemēram, celuloze, augos veic *balsta funkcijas*.

*Aizsargfunkcijas* veic proteoglikāni. Piemēram, mucīni, kuriem piemīt augsta viskozitāte un gļotveida daba, darbojas kā bioloģiska smērviena un aizsargā šūnas virsmu.

Proteoglikāni, piemēram, hialūrskābe nodrošina šūnu *saistītājfunkcijas*. Hialūrskābei piemīt bioloģiskā cementa loma – tā aizpilda starpšūnu telpu un nodrošina šūnu salīpšanu.

Proteoglikāni veic arī *hidroosmotisko un jonregulējošo funkciju*. Tā kā proteoglikāniem piemīt augsta hidrofilītāte un negatīvs lādiņš, tie ietekmē ūdens un dažādu jonu transportu caur membrānu.

Monosaharīdi ir bioloģiski svarīgu vielu – *nukleīnskābju, fermentu un vitamīnu* sastāvdaļa.

Glikoproteīnu ogļhidrātu virknes nosaka *organisma šūnu specifiskumu*, to piederību noteiktam orgānam vai organismam. Piemēram, sarkano asinsķermenīšu glikoproteīni nosaka piederību noteiktai asinsgrupai, bet audu šūnu membrānu glikoproteīni var radīt audu nesaderību pēc to pārstādīšanas no viena organisma citā.

## KOPSAVILKUMS

Ogļhidrātus iedala *monosaharīdos, oligosaharīdos un polisaharīdos*. Par monosaharīdiem sauc polihidroksisavienojumus, kuru molekulā ir aldehīdgrupa (aldozes) vai karbonilgrupa (ketozes). Svarīgākās aldozes ir *D-glikoze, D-galaktoze* un *D-riboze* un svarīgākā ketoze – *D-fruktoze*.

*Monosaharīdi* ir optiski aktīvas vielas. To *virknes struktūras* atspoguļošanai izmanto Fišera projekcijformulas. Praktiski visi dabā sastopamie monosaharīdi ir *D* rindas optiskie izomēri.

Monosaharīdu iekšmolekulārās ciklizācijas rezultātā veidojas *cikliskas struktūras* – skābekli saturoši sešlocekļu vai pieclocekļu cikli, t.i., piranozes vai furanozes. Šo parādību sauc par *virknes-cikla tautomēriju*. Monosaharīdu ciklisko formu attēlošanai izmanto Fišera projekcijformulas, Heiverta formulas vai konformāciju formulas.

Monosaharīdu cikliskajās formās veidojas jauns asimetriskais oglekļa atoms. Ar to saistīto hidroksilgrupu sauc par *pusacetāla hidroksilgrupu* jeb *glikozīdisko hidroksilgrupu*. Atkarībā no šīs grupas telpiskā izvietojuma izšķir monosaharīdu  $\alpha$  anomērus un  $\beta$  anomērus.

Monosaharīdiem piemīt reducējošas īpašības: tiem raksturīga sudraba spoguļa reakcija, Fēlinga reakcija, kā arī šķīstošu vara (II) kompleksu veidošana iedarbībā ar vara(II) hidroksīdu.

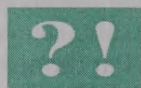
*Disaharīdi* ir veidoti no diviem monosaharīdu atlikumiem, kuri ir saistīti ar glikozīdisko saiti. Ja vienā no monosaharīdu atlikumiem ir glikozīdiskā

hidroksilgrupa, tiem piemīt reducējošas īpašības un tos sauc par *reducējošajiem disaharīdiem*. Svarīgākie disaharīdu pārstāvji ir *maltoze*, *celobioze*, *laktoze* un *saharoze*. Saharozē nav brīvas glikozīdiskās hidroksilgrupas. Tā ir *nereducējošais disaharīds*.

Pārtikas rūpniecībā plaši izmanto vielas ar saldu garšu. Visplašāk lieto saharozi, tās hidrolīzes produktu, ko sauc par mākslīgo medu, reducētos monosaharīdus, piemēram, sorbītu, ksilītu un sintētiskās saldvielas, piemēram, saharīnu un aspartamu.

*Polisaharīdu* molekulās ietilpst simtiem un tūkstošiem monosaharīdu atlikumu. Svarīgākie polisaharīdi ir ciete, celuloze un glikogēns. *Ciete* ir augu barības rezerves viela. Tā sastāv no nesazarota polisaharīda amilozes un sazarota polisaharīda amilopektīna. Cietes hidrolīzes rezultātā vispirms veidojas šķīstošā ciete, pēc tam dekstrīni un maltoze un, visbeidzot, glikoze. Cietes klīsteris reakcijā ar jodu veido zilu krāsojumu. Dzīvnieku barības rezerves viela ir *glikogēns*. Tā uzbūve ir līdzīga amilopektīna uzbūvei.

Polisaharīds *celuloze* ir pati izplatītākā organiskā viela. Tā ir galvenā koksnes sastāvdaļa. Kokvilna ir praktiski tīra celuloze. Celulozi no koksnes izdala, izmantojot *sulfītmēti* un *sulfātmēti*. No celulozes ražo dažāda veida *papīru*, *nitrocelulozi* (bezdūmu pulveri, koloksilīnu, celuloīdu), *acetilcelulozi* (acetātzīdu) un *viskozi* (celofāna plēves, viskozes zīdu).



## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

1. Kā iedala ogļhidrātus?
2. Kādi ir dabā galvenokārt sastopamie ogļhidrāti?
3. Uzrakstiet D-glikozes, D-galaktozes un D-fruktozes Fišera projekcijformulas! Kādas ir šo savienojumu struktūras atšķirības?
4. Kā noteikt monosaharīdu piederību D vai L stereoķīmiskajai rindai?
- 5.\* D-glikozes molekulā ir četri asimetriskie oglekļa atomi. Cik D rindas izomēru veido aldoheksozes, kas atšķiras ar hidroksilgrupu izvietojumu pie asimetriskajiem oglekļa atomiem? Cik liels ir kopējais aldoheksožu optisko izomēru skaits? Uzrakstiet L-glikozes Fišera projekcijformulu!
- 6.\* Uzrakstiet D-galaktopiranozes iespējamās tautomērās struktūrformulas! Atcerieties, ka D-galaktoze no D-glikozes atšķiras tikai ar -OH grupas izvietojumu pie 4-C atoma!
- 7.\* Pārveidojiet D-fruktozes Fišera projekcijformulu par  $\beta$ -D-fruktofuranozes formulu un uzrakstiet to Heiverta formulas veidā!
8. Uzrakstiet D-glikopiranozes un D-fruktofuranozes  $\alpha$  anomēra un  $\beta$  anomēra veidošanās vienādojumus!
9. Raksturojiet monosaharīdu fizikālās īpašības!
- 10.\* Vai monosaharīdu ūdens šķīdumi vada elektrisko strāvu?
- 11.\* Kāds ir monosaharīdu šķīdumu pH?
- 12.\* Kādēļ aldozēm piemīt reducējošas īpašības? Kādēļ šādas īpašības piemīt arī ketozēm?

- 13.\* Uzrakstiet daudzvērtīgo spirtu – sorbīta un dulcīta iegūšanas reakciju vienādojumus, ja tos iegūst no attiecīgajiem monosaharīdiem!
14. Raksturojiet glikozīdu uzbūvi un īpašības!
15. Raksturojiet šādu monosaharīdu izplatību dabā un nozīmi dzīvajos organismos: a) D-glikoze, b) D-galaktoze, c) D-fruktoze, d) D-riboze, e) 2-dezoksi-D-riboze!
- 16.\* Paskaidrojiet, kāpēc glikozīdiem nav novērojama mutarotācijas parādība!
- 17.\* Metilējot maltozi ar metiljodīdu, iegūst oktametilmaltozi. Uzrakstiet reakcijas vienādojumu un paskaidrojiet, kāpēc maltozei piemīt reducējošas īpašības, bet oktametilmaltozei tās nepiemīt!
18. Uzrakstiet šādu disaharīdu struktūrformulas: a) maltoze, b) celobioze, c) laktoze, d) saharoze! Kuriem no šiem disaharīdiem piemīt reducējošas īpašības? Atbildi pamatojiet!
19. Kā saharozi iegūst rūpniecībā? Attēlojiet tās ražošanas shēmu!
20. Uzrakstiet šādu polisaharīdu struktūrformulas un raksturojiet to īpašības: a) celuloze, b) amiloze, c) amilopektīns!
21. Raksturojiet celulozes iegūšanas metodes un tās izmantošanu dažādu papīra veidu ražošanā!
22. Uzrakstiet a) acetilcelulozes, b) nitrocelulozes, c) viskozes iegūšanas reakciju vienādojumus un raksturojiet to izmantošanu!
23. Raksturojiet oġlhidrātu funkcijas dzīvajos organismos?
- 24.\* Monosaharīdu fosforskābes esteri ir dabā plaši izplatīti savienojumi, un tie sastopami visos dzīvajos organismos. Praktiski visās monosaharīdu vielmaiņas reakcijās tie piedalās fosforskābes esteru veidā. Atšķirībā no monosaharīdiem fosforskābes esteriem ir negatīvs lādiņš, tādēļ tie nespēj izkļūt cauri šūnu membrānām. Organismā vissvarīgākie ir D-glikozes, D-fruktozes un D-ribozes fosforskābes esteri. Uzrakstiet D-gliko-6-fosfāta un D-gliko-1,6-difosfāta struktūrformulas! Paskaidrojiet, kādēļ fosfātgrupai šajos savienojumos ir negatīvs lādiņš! Cik liels ir šis lādiņš?
- 25.\* Fruktozes un glikozes maisījums ir saldāks gan par glikozi, gan par saharozi. Cik reizi palielinās vielu maisījuma salduma pakāpe un cik reizi tādējādi samazinās saldvielas patēriņš, ja šādu maisījumu iegūst, veicot a) glikozes izomerizāciju ar glikoizomerāzi; b) saharozes hidrolīzi, izmantojot invertāzi?
- 26.\* Kādēļ amilopektīna ūdens šķīdums reakcijā ar jodu veido violetu kompleksu ar daudz mazāku intensitāti nekā analogā reakcijā amilozes šķīdums?
- 27.\* Celulozes analogs dzīvnieku pasaulē ir hitīns. Šī trauslā un vienlaikus ļoti elastīgā viela veido kukaiņu un vēžveidīgo dzīvnieku ārējo skeletu, kā arī ietilpst sēņu sastāvā. Hitīns ir celulozes analogs. No celulozes tas atšķiras tikai ar to, ka β-D-glikopiranozes atlikumā pie 2-C atoma –OH grupas vietā ir acetilaminogrupa CH<sub>3</sub>CONH–. Uzrakstiet hitīna molekulas fragmenta struktūrformulu!

## 13. LIPĪDI

Lipīdi ir dzīvajos organismos plaši izplatītas vielas. Lipīdi pieder pie dažādām savienojumu klasēm. To struktūra ir ļoti daudzveidīga. Visplašāk izmantotie lipīdi ir tauki un eļļas. Tie ir svarīgi pārtikas produkti. Līdz ar ogļhidrātiem un proteīniem lipīdi ir trešā lielākā uzturvielu un barības rezerves vielu klase. Fosfolipīdi ir šūnu membrānu pamatviela, bet holesterīns ietilpst šūnu membrānu sastāvā un ir izejviela daudzu bioloģiski aktīvu vielu sintēzei organismā.

Pie lipīdiem pieder savienojumi, kuri ir daudzu savienojumu klašu pārstāvji. Tajos var būt dažādas funkcionālās grupas. Līdz ar to savienojuma uzbūve nav rādītājs, lai attiecīgos savienojumus uzskatītu par lipīdiem. Lipīdu kopīga īpašība ir to šķīšana napolāros organiskajos šķīdinātājos, piemēram, benzolā, dietilēterī, hloroformā. Lipīdi nešķīst ūdenī.

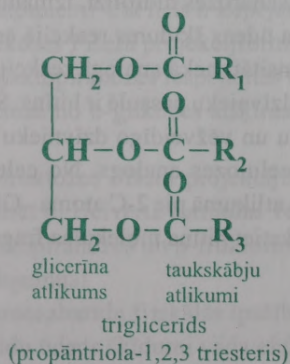
Svarīgākie lipīdi ir tauki, eļļas, fosfolipīdi, steroidi, vaski un terpēni.

### 13.1. TAUKI UN EĻĀS

**Tauki un eļļas ir propāntriola-1,2,3 (glicerīna) un taukskābju esteri.**

Tos sauc par **triglicerīdiem** jeb **triacilglicerīdiem**.

Tauku un eļļu vispārīgā formula ir



Glicerīna atlikums triglicerīdos parasti ir saistīts ar divu vai trīs dažādu taukskābju atlikumiem.

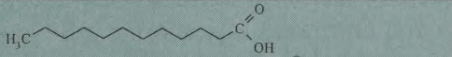

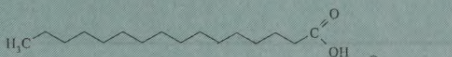
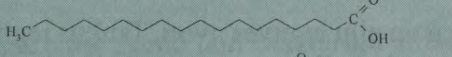
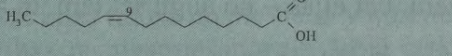
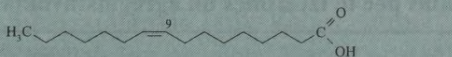
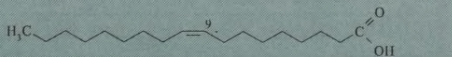



### 13.1.1. TAUKU UN EĻĻU UZBŪVE

Tauki un eļļas ir daudzu triglicerīdu maisījums. Tajos konstatēti vairāk nekā 200 dažādu taukskābju atlikumu. Praktiski visas šīs taukskābes ir nesazarotas karbonskābes, kurās ir pāra skaits oglekļa atomu (13.1. tab.). Tajās parasti ir 12–24 oglekļa atomi, taču taukos un eļļās nelielā daudzumā sastopami arī taukskābju atlikumi, kuros ir 2–10 oglekļa atomi.

Triglicerīdos visbiežāk sastopamās piesātinātās taukskābes ir *laurīnskābe*, *miristīnskābe*, *palmitīnskābe* un *stearīnskābe*. Triglicerīdos ietilpstošās nepiesātinātās taukskābes ir *oleīnskābe*, *linolskābe* un *linolēnskābe* (18 oglekļa atomi), kā arī *arahidonskābe* (20 oglekļa atomi). Tajās parasti ir viena, divas vai trīs divkāršās saites C=C. Nepiesātinātajām taukskābēm ir raksturīga *cis* konfigurācija. To molekulās divkāršās saites neveido vienotu  $\pi$  saišu sistēmu, kā tas ir, piemēram, butadiēna-1,3 molekulā. Katram tauku un eļļu veidam ir gan kvantitatīvi, gan kvalitatīvi atšķirīgs karbonskābju sastāvs. Piemēram, sinepju eļļā aptuveni 70% no triglicerīdos ietilpstošajām taukskābēm ir linolskābe un linolēnskābe, bet olīveļļā ir līdz 85% oleīnskābes.

#### Dažu taukskābju uzbūve un izplatība

13.1. tabula

Nosaukums	Oglekļa atomu skaits	Struktūrformula	Izplatība dabā
Laurīnskābe	12		augu eļļās
Miristīnskābe	14		visos dzīvnieku taukos un augu eļļās
Palmitīnskābe	16		visos taukos
Stearīnskābe	18		visos taukos
Miristoleīnskābe	14		piena taukos, aknu taukos
Palmitoleīnskābe	16		zivju eļļā 15–20 %
Oleīnskābe	18		olīveļļā un zemesriekstu eļļā līdz 80%
Linolskābe*	18		linsēklu, sojas, riekstu, kokvilnas un saulespuķu eļļā
Linolēnskābe*	18		augu eļļās, lineļļā līdz 60%
Arahidonskābe*	20		dzīvnieku aknās

\* Neaizstājamās taukskābes. Organismā tās neveidojas un ir jāuzņem ar uzturu.

Ir pazīstamas arī eļļas, kuras nav triglicerīdi, piemēram, ēteriskās eļļas un minerāleļļas. *Ēteriskās eļļas* ir tādu ogļūdeņražu atvasinājumu (aldehīdu, esteru) maisījums, kuru molekulās ir garas oglekļa atomu virknes. Tās iegūst no augiem un izmanto par smaržvielām parfimērijā. *Minerāleļļas* ir ogļūdeņražu maisījumi, un tās iegūst naftas pārstrādē.

### 13.1.2. TAUKU UN EĻĻU FIZIKĀLĀS ĪPAŠĪBAS

Istabas temperatūrā eļļas parasti ir šķidrās, bet tauki – cieti. Tauku un eļļu agregātstāvokli nosaka triglicerīdu taukskābju atlikumu sastāvs. To kušanas temperatūra paaugstinās, palielinoties piesātināto taukskābju alkilgrupu garumam, un strauji pazeminās, palielinoties nepiesātināto taukskābju atlikumu skaitam. Tautos, kuri istabas temperatūrā ir cietas vielas, pārsvarā ir piesātināto taukskābju atlikumi. Savukārt eļļās triglicerīdu sastāvā galvenokārt ietilpst nepiesātināto taukskābju atlikumi.

Tauki un eļļas ir triglicerīdu maisījumi, tāpēc, līdzīgi amorfām vielām, tie kūst samērā plašā temperatūru intervālā. Tauku un eļļu kušanas temperatūras ir zemākas par 100 °C (13.2. tab.), bet viršanas temperatūras – augstākas par 220 °C.

Dažu tauku kušanas temperatūras

13.2. tabula

Tauki	Kušanas temperatūra, °C
Sviests	30
Cūku tauki	35–45
Liellopu tauki	42–48
Aitu tauki	45–50

Atšķirīgi ir tauku un eļļu ieguves avoti. Tautos iegūst galvenokārt no dzīvnieku izcelsmes produktiem, bet eļļas – no augu sēklām un augļiem (13.3. tab.).

Tauku un eļļu iedalījums pēc to izcelsmes un agregātstāvokļa

13.3. tabula

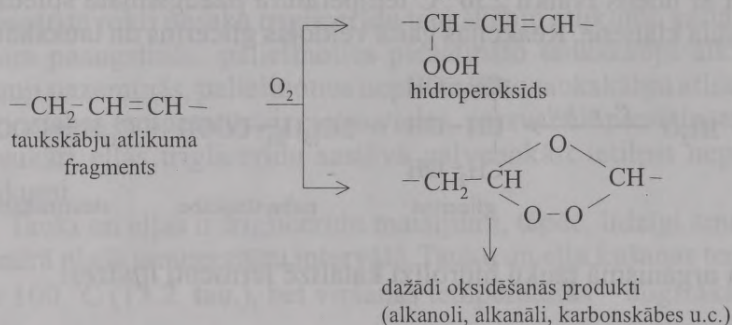
Izcelsme	Agregātstāvoklis		
	ciets	ziežveidīgs	šķidr
Augu valsts produkti	palmu sēkļu tauki (palmitīns), kakao-sviests		lineļļa, olīveļļa, zemesriekstu eļļa, saulespuķu eļļa
Dzīvnieku valsts produkti	kausēti liellopu un aitu tauki	sviests, kausēti cūku tauki un putnu tauki	trāns (vaļu tauki), zivju eļļa

Tauki ir grūti gaistoši. Tie viegli uzsūcas auduma un papīra kapilāros un veido tauku plankumus. Triglicerīdu taukskābju garie ogļūdeņražu atlikumi nosaka to *hidrofobo* raksturu. Ūdenī tauki un eļļas nešķīst, bet saskalojot veido emulsijas, kas ar laiku noslāņojas. Tauku un eļļu blīvums ir mazāks par ūdens blīvumu.



### Pašoksidēšanās

Ilgstoši uzglabājot taukus un eļļas, tie noveco – iegūst rūgtu garšu un nepatīkamu, asu smaku. Novecošanu veicina gaisa skābeklis, gaisma un siltums. Mikroorganismu fermenti sašķeļ tauku un eļļu triglicerīdus par glicerīnu un taukskābēm. Sviesta triglicerīdu hidrolīzes procesā veidojas sviestskābe, kas rada sasmakuša sviesta aso smaku. Nepiesātināto taukskābju atlikumiem oksidējoties ar gaisa skābekli, veidojas taukskābju hidroperoksīdi. Bez tam nepiesātināto taukskābju atlikumos pārtrūkst divkārtšās saites un pievienojas skābeklis. Veidojas alkoholi, alkanāli, karbonskābes un citi savienojumi:



Šādu parādību sauc par *pašoksidēšanos*.

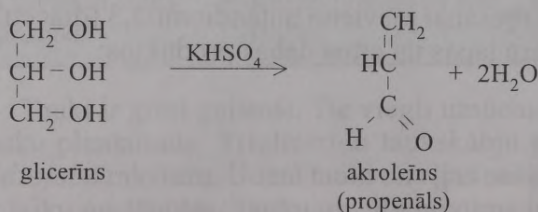
Novecojušās eļļās hidroperoksīdus var pierādīt ar kālija jodīdu skābā vidē. Tie oksidē kālija jodīdu par brīvu jodu.

Taukiem un eļļām bojājoties, palielinās tajos esošo brīvo taukskābju masas daļa. Novecojušās eļļās un taukos noārdās arī vitamīni. Tauku un eļļu pašoksidēšanos var aizkavēt un pagarināt to uzglabāšanas laiku, pievienojot antioksidantus.

Eļļas, kuru sastāvā ir daudz nepiesātināto taukskābju atlikumu, piemēram, lin-eļļas atlikums, gaisā stāvot sacietē. Dabiskās eļļas saturošo laku un krāsu žūšanas process nav saistīts ar ūdens iztvaikošanu, bet gan ar triglicerīdu nepiesātināto taukskābju atlikumu oksidēšanos un polimerizēšanos. Lai paātrinātu polimerizācijas procesu, eļļām dažkārt pievieno *sikatīvus* – dažu metālu sāļus un oksīdus, piemēram, kobalta stearātu. Laku, krāsu un linoleja ražošanā plaši lieto pernicu – ar sikatīvu termiski apstrādātu eļļu.

### Pierādīšanas reakcijas

Taukus un eļļas var pierādīt, karsējot tos kopā ar kālija hidrogēnsulfātu. Norisinās daļēja triglicerīdu hidrolīze, un veidojas glicerīns un taukskābes. Šādos reakcijas apstākļos glicerīns dehidratējas, veidojot *propenālu (akroleīnu)* – nepiesātinātu aldehīdu ar asu smaku:



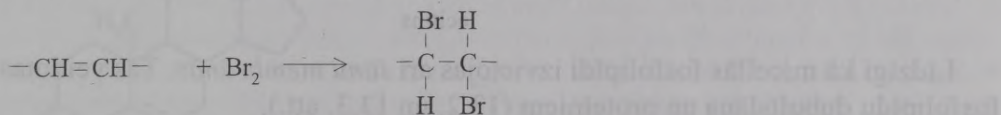
Šo tauku un eļļu pierādīšanas reakciju sauc par *akroleīna reakciju*. Lai novērstu tauku un eļļu sašķelšanos un organismam kaitīgā akroleīna veidošanos, pārtikas produktus nav ieteicams karsēt augstās temperatūrās.

**Tauku un eļļu raksturlielumi.** Tauku un eļļu raksturošanai bieži izmanto *joda skaitli (JS)* un *pārziepjošanas skaitli (PS)*.

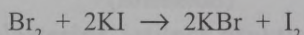
**Joda skaitlis (JS)** norāda nepiesātināto taukskābju  $-\text{CH}=\text{CH}-$  grupu daudzumu taukos un eļļās. Tas norāda, cik miligramu joda reaģē ar 100 gramiem tauku. Lai pievienošanas reakcija norisinātos ar gandrīz 100% iznākumu un pārvērtību varētu izmantot kvantitatīvos aprēķinos, to parasti veic nevis ar jodu, bet gan ar bromu.

Uz tauku etanola šķīdumu iedarbojas ar bromūdeni, kas ņemts pārākumā, un pēc tam ar kālija jodīda ūdens šķīdumu. Pārākumā esošais broms, kurš nav pievienojies triglicerīdu divkārsajām saitēm  $\text{C}=\text{C}$ , reaģē ar kālija jodīdu un oksidē to par jodu. Jodu titrē ar tiosulfāta šķīdumu. Lai aprēķinātu joda skaitli, pievienotā bromu masu pārrēķina uz līdzvērtīgu joda masu, kas reaģē ar 100 g tauku.

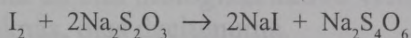
1. Broms reaģē ar tauku nepiesātināto taukskābju atlikumu  $-\text{CH}=\text{CH}-$  grupu:



2. Pārākumā esošais broms reaģē ar kālija jodīdu:



3. Jodu titrē ar nātrija tiosulfāta šķīdumu:



**Pārziepjošanas skaitlis (PS)** norāda, cik miligramu kālija hidroksīda nepieciešams tauku un eļļu brīvo taukskābju neitralizēšanai un triglicerīdu pārziepjošanai 100 gramos parauga. Tādējādi pārziepjošanas skaitlis norāda kopējo taukskābju masas daļu paraugā.

## 13.2. FOSFOLIPĪDI

**Fosfolipīdi ir savienojumi, kuru molekulās glicerīna atlikuma divas blakusesošās hidroksilgrupas ir saistītas ar taukskābju atlikumiem, bet trešā hidroksilgrupa – ar aizvietotu fosforskābes atlikumu.**

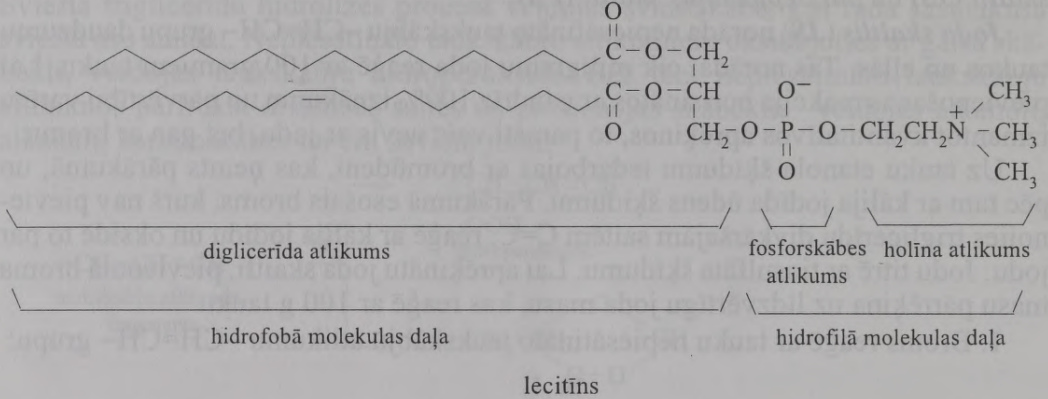
Fosfolipīdi ir svarīga dzīvnieku un augu lipīdu klase. Visvairāk fosfolipīdu ir nervu šūnās, olas dzeltenumā un aknās.

Fosfolipīdu taukskābju atlikumi ir hidrofobi, savukārt fosforskābes atlikums un holīna atlikums\* ir hidrofils un hidratējas ar ūdens molekulām. Tāpēc fosfolipīdi ūdenī veido *micellas* – sīkus lipīdu pilieniņus. Hidrofobie taukskābju atlikumi

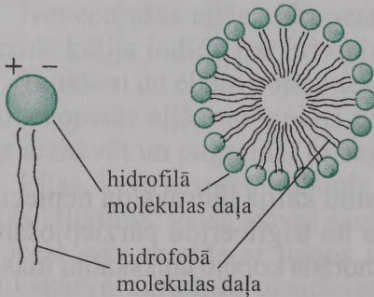
\* Holīns ir fosfolipīdos ietilpstošs aminospirts:  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ .

micellās orientēti uz piliena iekšpusi un nesaskaras ar polārajām ūdens molekulām (13.1. att.). Turpretī fosfolipīdu hidrofilā molekulas daļa ir vērsta uz piliena ārpusi un tā hidratējas ar ūdens molekulām.

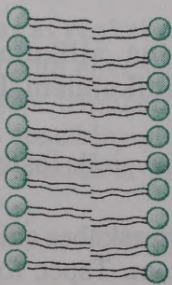
Viens no dabā visplašāk izplatītajiem fosfolipīdiem ir *lecitīns*:



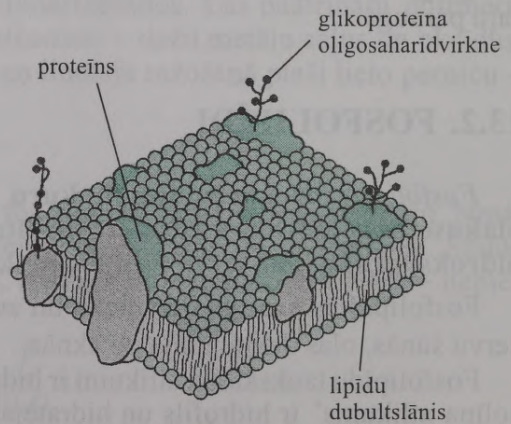
Līdzīgi kā micellās fosfolipīdi izvietojas arī *šūnu membrānās*. Tās veidotas no fosfolipīdu dubultslāņa un proteīniem (13.2. un 13.3. att.).



13.1. att. Fosfolipīdu micellas šķērsriezuma shēma.



13.2. att. Fosfolipīdu membrānas dubultslāņa šķērsriezums.

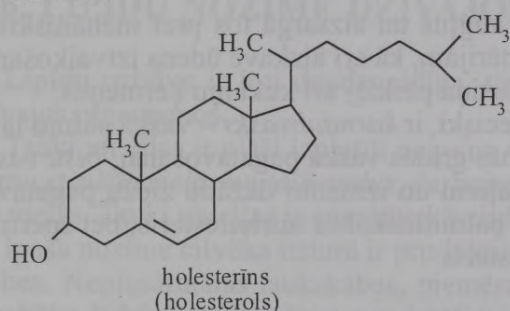


13.3. att. Šūnas membrānas modelis.

Membrānas sadala šūnu noslēgtos apgabalos – *koparmentos*, kā arī norobežo šūnu no apkārtējās vides. Caur membrānām var difundēt ūdens molekulas, bet lielākas polāras molekulas un jonus tās aiztur. Polārās vielas un jonus caur membrānām pārnes tajās esošie proteīni. Līdz ar to šūnas dažādos koparmentos, kā arī starp šūnu un apkārtējo vidi membrānas var nodrošināt vienas vielas dažādas koncentrācijas.

### 13.3. STEROĪDI

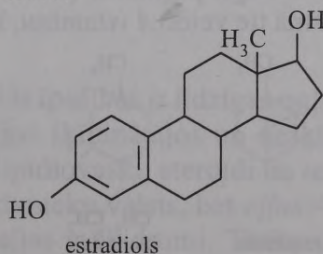
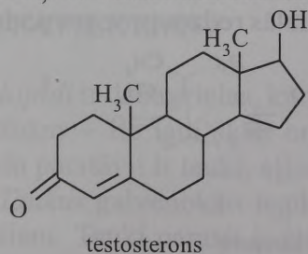
**Steroīdi** ir lipīdi, kuru sastāvā ir četri kondensēti cikli. Tajos kā aizvietotāji var atrasties dažādas funkcionālās grupas. Pats izplatītākais steroīds ir *holesterīns* jeb *holesterols*:



Holesterīns ietilpst praktiski visu dzīvo organismu šūnu membrānu sastāvā. Īpaši daudz holesterīna ir taukaudos un nervu šūnās. Organismā holesterīns ir  $D_2$  vitamīna un citu bioloģiski aktīvo vielu sintēzes izejviela. Visvairāk holesterīna ir gaļā, aknās, olas dzeltenumā.

Ilgstošs, palielināts holesterīna līmenis asinīs izraisa tā izgulsnēšanos uz asinsvadu sienām. Ar laiku norisinās holesterīna pārkaļķošanās (līdztekus holesterīnam izgulsnējas arī neorganiskie kalcija sāļi). Tā rezultātā samazinās asinsvadu diametrs un palielinās asinsspiediens. Asinsvadi kļūst trausli. Šī parādība ir aterosklerozes pamatā. Sirds asinsvadu plīsums izraisa infarktu, bet asinsvada plīsums smadzenēs – insultu. Uzskata, ka tauki veicina, bet augu eļļas aizkavē holesterīna uzsūkšanos zarnu traktā. Tāpēc ieteicams uzturā samazināt tauku, bet palielināt augu eļļu daudzumu.

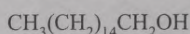
Daļa holesterīna daudzpakāpju pārvērtību rezultātā organismā veido *hormonus*, piemēram, dzimumhormonus, kuri nosaka organisma dzimumpazīmes. Cilvēka organismā svarīgākais vīrišķais dzimumhormons ir *testosterons*, bet aktīvākais sievišķais dzimumhormons – *estradiols*:



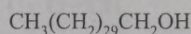
### 13.4. VASKI

**Vasku pamatvielas ir esteri, kas veidoti no taukskābju un augstāko spirtu atlikumiem.**

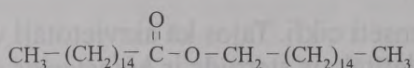
Vasku esterus veido spirti, kuru oglekļa ķēdē ir 14 līdz 31 oglekļa atoms. Šādi spirti ir, piemēram, *cetilspirts* un *miricilspirts*:



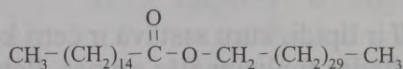
cetilspirts



miricilspirts



palmitīnskābes cetilesteris



palmitīnskābes miricilesteris

Vaski pārklāj augu lapas, zarus un augļus un aizsargā tos pret mehāniskiem bojājumiem un slimības izraisošām baktērijām, kā arī aizkavē ūdens iztvaikošanu. Lai samazinātu ūdens zudumu, vaska kārtiņa pārklāj arī kukaiņu ķermeņus.

Svarīgākie vaski, kurus iegūst rūpnieciski, ir *karnaubvasks* – vaska palmu lapu vasks, ko lieto kopējamā papīra, sveču un grīdas vaska pagatavošanai, *bišu vasks* un *spermaceta vasks*, kuru izdala no vaļiem un izmanto dažādu ziežu pagatavošanai. Bišu vaska galvenā sastāvdaļa ir palmitīnskābes miricilesteris, bet spermaceta pamatviela ir palmitīnskābes cetilesteris.

### 13.5. TERPĒNI

**Terpēni ir izoprēna di-, tri-, tetra- ... polikondensācijas produkti.**

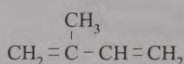
Terpēni jeb terpenoīdi ir dabā bieži sastopami savienojumi. Terpēnu uzbūve ir ļoti dažāda, jo ir dažādi izoprēna atlikumu kondensācijas veidi.

Parasti terpēnus iegūst no augiem aromātisku šķidrumu veidā. Visplašāk pazīstamas ir terpēnus saturošās *citronu, neļķu, rožu, eikaliptu, piparmētru, kampara eļļas* un *terpentīns*. Terpentīnu iegūst, pārdestilējot no priežu stumbru svaigajiem griezumiem savāktos sveķus. Terpentīna galvenās sastāvdaļas ir  $\alpha$ -pinēns un  $\beta$ -pinēns. Terpentīnu plaši lieto krāsu un laku rūpniecībā par šķīdinātāju. Sausais atlikums pēc sveķu pārdestilēšanas ir *kolofonijs*.

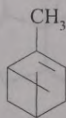
Terpēnu sastāvā var ietilpt arī funkcionālās grupas. Visbiežāk tās ir hidroksilgrupas un karbonilgrupas. No piparmētru eļļas izdala *mentolu*, ko izmanto pretklepus tinktūras pagatavošanai un kā piedevu košļājamo gumiju un citu produktu ražošanai.

*Kamparu* agrāk izdalīja no kamparkoka eļļas, bet mūsdienās to iegūst sintētiski. Kamparu plaši izmanto farmaceitiskajā rūpniecībā un celuloīda ražošanā.

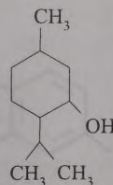
Terpēni ir arī daudzu augu *pigmenti (krāsvielas)*. *Karotīni* nosaka tomātu un burkānu krāsu. Organismā tie veido *A vitamīnu*, kurš piedalās redzes procesu nodrošināšanā:



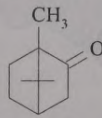
izoprēns



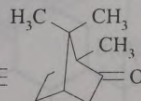
$\alpha$ -pinēns

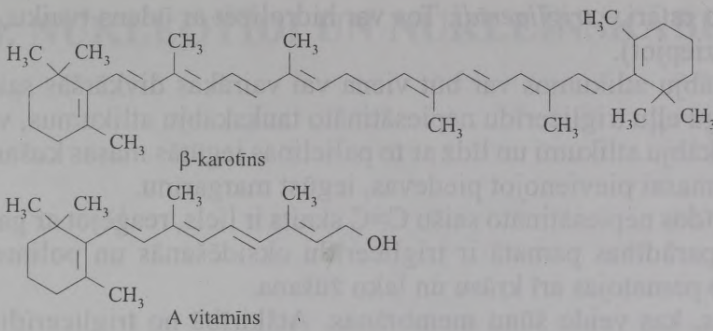


mentols



kampars





### 13.6. LIPĪDU NOZĪME DZĪVAJOS ORGANISMOS

Lipīdu uzbūve ir ļoti daudzveidīga, tāpēc ļoti daudzpusīga ir arī to nozīme dzīvajos organismos.

Tauki un eļļas ir plaši izplatīti augu un dzīvnieku organismos. Tie veido organismu *struktūrvielas* un *taukaudus*, darbojas kā *enerģijas rezerve* un *siltumizolējošas* vielas. Tauki un eļļas ir enerģētiskā ziņā visbagātākās *uzturvielas*.

Īpaša nozīme cilvēka uzturā ir produktiem, kuru sastāvā ir nepiesātinātās taukskābes. Nepiesātinātās taukskābes, piemēram, linolskābe, linolēnskābe un arahidonskābe, līdzīgi kā vitamīni un neaizstājamās aminoskābes, organismā neveidojas, un tās cilvēkam ir jāuzņem ar uzturu. Šīs nepiesātinātās taukskābes sauc arī par *neaizstājamajām taukskābēm* jeb par *F vitamīnu*. To trūkums uzturā rada augšanas un vairošanās traucējumus un ādas slimības. Visbagātākais nepiesātināto taukskābju avots ir augu eļļas, kur minētās skābes ietilpst triglicerīdu sastāvā. Taukus un eļļas izmanto ēdiena pagatavošanai un tā garšas uzlabošanai. Tauki un eļļas veicina taukos šķīstošo vitamīnu uzsūkšanos organismā. Ja turpretī uzturā lieto par daudz tauku, tie var radīt aptaukošanos un sirds un asinsvadu slimības. Tāpēc ieteicams taukus uzturā aizstāt ar augu eļļām, kuru sastāvā ietilpst galvenokārt neaizstājamās taukskābes.

Fosfolipīdi veido *šūnu membrānas*. Steroīdi, piemēram, vīrišķais hormons testosterons un sievišķais hormons estradiols ir *dzimumhormoni*. Vaski kukaiņiem un augiem ir *aizsargvielas*, tie aizkavē ūdens iztvaikošanu. Terpēni nosaka *augu krāsu*, piemēram, tomātos un burkānos esošais β-karotīns, kā arī organismā veido vitamīnus, piemēram, no karotīniem veidojas A vitamīns.

### KOPSAVILKUMS

*Lipīdi* ir dabasvielas, kuru fizikālās īpašības ir līdzīgas ogļūdeņražu fizikālajām īpašībām – tie labi šķīst organiskajos šķīdinātājos un nešķīst ūdenī. Svarīgākie lipīdu pārstāvji ir tauki, eļļas, fosfolipīdi, vaski, steroīdi un terpēni.

*Taukus* galvenokārt iegūst no dzīvnieku valsts, bet *eļļas* – no augu valsts produktiem. Tauki parasti ir cieti, bet eļļas ir šķidrums. Tauku un eļļu pamatviela ir

glicerīna un taukskābju esteri – *triglicerīdi*. Tos var hidrolizēt ar ūdens tvaiku, kā arī sārma klātienē (pārziepnot).

Triglicerīdu taukskābju atlikumos var būt viena vai vairākas divkārsās saites  $C=C$ . Hidrogenējot augu eļļu triglicerīdu nepiesātināto taukskābju atlikumus, veidojas piesātinātu taukskābju atlikumi un līdz ar to palielinās iegūtās masas kušanas temperatūra. Iegūtajai masai pievienojot piedevas, iegūst margarīnu.

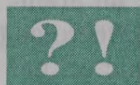
Eļļas, kuru triglicerīdos nepiesātināto saišu  $C=C$  skaits ir liels, reaģējot ar gaisa skābekli, sacietē. Šis parādības pamatā ir triglicerīdu oksidēšanās un polimerizācijas reakcijas. Uz to pamatojas arī krāsu un laku žūšana.

*Fosfolipīdi* ir vielas, kas veido šūnu membrānas. Atšķirībā no triglicerīdiem fosfolipīdu molekulā viena taukskābes atlikuma vietā atrodas aizvietots fosforskābes atlikums. Biomembrānās fosfolipīdi izvietojas dubultslāņa veidā.

Izplatītākais *steroīdu* pārstāvis ir *holesterīns* jeb *holesterols*. Tā paaugstināts saturs asinīs veicina aterosklerozes un citu slimību rašanos.

*Vaski* ir taukskābju un tādu spirtu esteri, kuru molekulās ir garas alkilvirknes. Vaskus veidojošās karbonskābes, kā arī spirti parasti satur no 14 līdz 31 oglekļa atomus.

Augos plaši izplatīti lipīdi ir izoprēna kondensācijas produkti, kurus sauc par *terpēniem*. Svarīgākie no tiem ir *pinēni*, *mentols*, *kampars* un *karotīni*.



## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

1. Kas ir lipīdi?
2. Kādas ir lipīdu kopīgās īpašības? Kādās grupās lipīdus iedala?
3. Kāda ir triglicerīdu uzbūve?
4. Uzrakstiet vienādojumus 1,2,3-tristearoilglicerīna hidrolīzei a) skābes un b) sārma klātienē! Kādi produkti veidojas hidrolīzes procesā?
5. Raksturojiet triglicerīdos ietilpstošās taukskābes! Kā to sastāvs ietekmē triglicerīdu kušanas temperatūru?
6. Paskaidrojiet atšķirību starp taukiem un eļļām!
7. Kā pierāda taukus un eļļas?
8. Kā iegūst margarīnu?
9. Kādi procesi norisinās, taukiem un eļļām novecojot?
10. Ko raksturo tauku un eļļu joda skaitlis un pārziepjošanas skaitlis?
11. Raksturojiet fosfolipīdu uzbūvi!
12. Kāda nozīme ir fosfolipīdiem biomembrānu veidošanā?
13. Kāda nozīme organismā ir holesterīnam?
14. Raksturojiet vasku uzbūvi un izplatību dabā!
15. Raksturojiet terpēnu uzbūvi un izplatību dabā!
16. 1,921 gramam tīru tauku pievienoja 30 ml kālija hidroksīda etanola šķīduma, kurā KOH koncentrācija ir 0,5 mol/l, un vārīja kolbā ar atceces dzesinātāju. Neizreagējušo sārma attitrēja ar sālsskābi, kuras koncentrācija ir 0,5 mol/l. Izlietoja 17,35 ml sālsskābes. Aprēķiniet šo tauku pārziepjošanas skaitli!
17. Cik dažādus triglicerīdus var veidot a) divas dažādas taukskābes, b) trīs dažādas taukskābes?

## 14. NUKLEOTĪDI UN NUKLEĪNSKĀBES

Jau 1871. gadā šveiciešu ārsts F. Mīšers (1844–1895) no šūnu kodo-  
liem izdalīja lielmolekulāras vielas, kurām piemita skābas īpašības, un  
nosauca tās par nukleīnskābēm\*. Pagāja gandrīz simts gadu, līdz  
atklāja šo vielu nozīmi dzīvības procesos. Pētot nukleīnskābes, guva  
atbildi uz daudzos gadu desmitos nenoskaidrotiem jautājumiem. Kāda  
viela satur informāciju par dzīvības procesiem organismā? Kā nori-  
sinās tūkstošiem individuālu bioloģiski aktīvu proteīnu sintēze šūnā?  
Kā iedzimtības jeb ģenētiskā informācija dubultojas un pārdalās  
identiskās daļās, šūnām daloties, un kā šī informācija tiek pārmantota  
organismu vairošanās procesā? Noskaidroja arī, kādā veidā tiek nodro-  
šināta ģenētiskās informācijas nodošanas milzīgā precizitāte un kā  
notiek šīs informācijas spontānas izmaiņas – priekšnoteikums orga-  
nismu evolūcijai.

### Nukleīnskābes ir lielmolekulāri savienojumi, kurus veido nukleotīdi.

Hidrolizējot nukleīnskābes, var iegūt tās veidojošos monomērus – **nukleotīdus**.  
Tie savukārt hidrolizējas tālāk par vielu maisījumu, kura sastāvā ir

- monosaharīdi – *D-riboze (riboze)* un *2-dezoksi-D-riboze (dezoksiriboze)*,
- **fosforskābe**,
- heterocikliski slāpekli saturoši amīni – *purīna* un *pirimidīna atvasinājumi (organiskās bāzes)*. Nukleīnskābēs ietilpstošie *pirimidīna atvasinājumi* ir *citozīns (C)*, *uracils (U)* un *timīns (T)*, bet *purīna atvasinājumi* ir *adenīns (A)* un *guanīns (G)*.

Nukleīnskābju hidrolīze attēlota 14.1. shēmā.

Nukleīnskābes veidojošie savienojumi – organiskās bāzes, monosaharīdi un fosforskābe nukleīnskābēs ir daudzumu attiecībā 1:1:1.

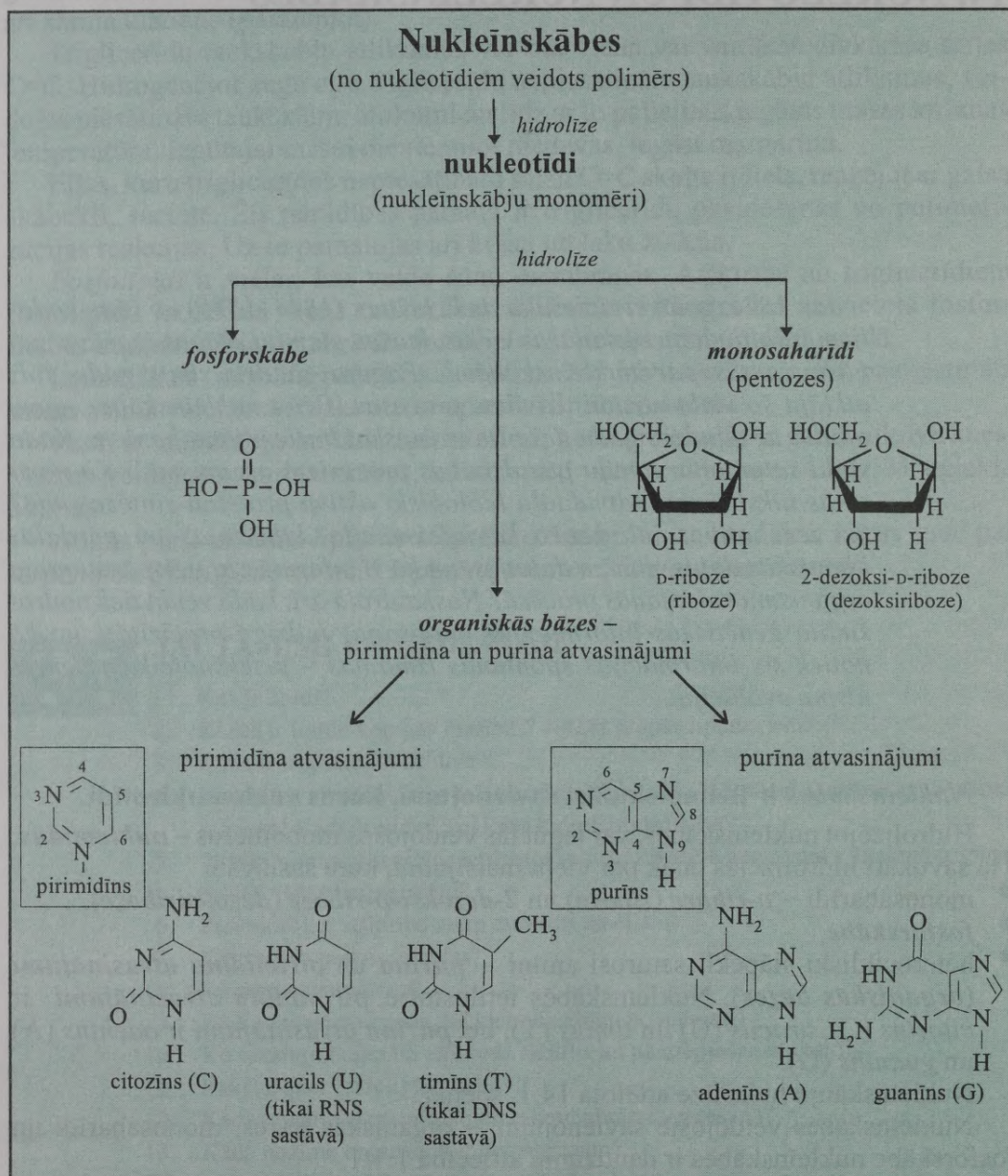
Nukleīnskābes iedala **dezoksiribonukleīnskābēs (DNS)** un **ribonukleīnskābēs (RNS)**. RNS un DNS uzbūve ir līdzīga. Pastāv tikai dažas uzbūves atšķirības:

- RNS satur ribozi, bet DNS – dezoksiribozi,
- trīs organiskās bāzes citozīns, adenīns un guanīns sastopamas gan DNS, gan RNS sastāvā, organiskā bāze uracils ietilpst tikai RNS sastāvā, bet timīns – tikai DNS sastāvā.

\* No latīņu valodas vārda *nucleus* – kodols.

## Nukleīnskābju hidrolīze

14.1. shēma

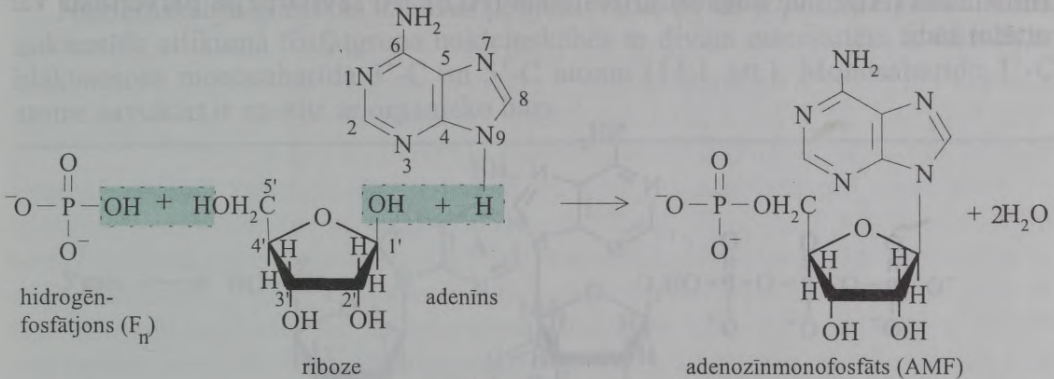


## 14.1. NUKLEOTĪDU UZBŪVE

Nukleotīdi ir savienojumi, kuru hidrolīzē veidojas pirimidīna vai purīna atvasinājums, monosaharīds un fosforskābe.

Nukleotīdi ir nukleīnskābes veidojošie monomēri. Organiskā bāze, monosaharīds un fosfātgrupa ( $F_n$ )\* nukleotīdā ir saistīti šādi:

- monosaharīda 1'-C atoms ar  $\beta$ -glikozīdisko saiti ir saistīts ar pirimidīna atvasinājuma 1-N atomu vai purīna atvasinājuma 9-N atomu (oglekļa atomus organiskajā bāzē numurē ar 1, 2, 3 ..., bet monosaharīda atlikumā ar 1', 2' 3'...),
- monosaharīda spirta hidroksilgrupa ir saistīta ar fosfātgrupu. Fosfātgrupa parasti saistīta ar ribozes vai dezoksiribozes 5'-C vai 3'-C atomu:



Nukleotīdus, kuru sastāvā ir riboze, sauc par **ribonukleotīdiem**, bet nukleotīdus, kuru sastāvā ir dezoksiriboze, – par **dezoksiribonukleotīdiem**.

Ribonukleotīdus nosauc, bāzu nosaukumiem pievienojot piedēkli **-idīn** vai **-ozīn** un vārdu – **monofosfāts**, piemēram, adenzīnmonofosfāts. Dezoksiribonukleotīdus nosauc līdzīgi kā ribonukleotīdus, nosaukumam papildus pievienojot priedēkli **dezoksi-**. Saīsinātajos nosaukumos priedēkli **dezoksi-** apzīmē ar burtu **d**. Nukleīnskābes veidojošo nukleotīdu nosaukumi doti 14.1. tabulā.

#### Nukleīnskābes veidojošie nukleotīdi

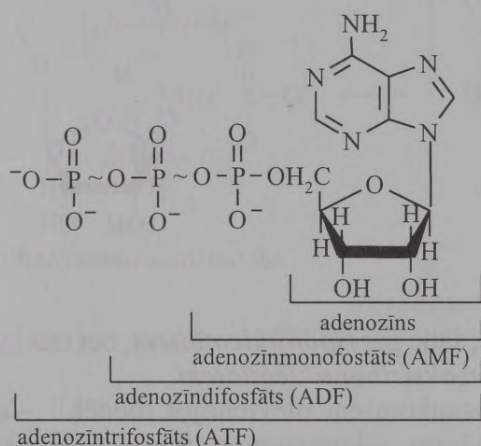
14.1. tabula.

Skābe	Monosaharīds	Organiskā bāze	Nukleotīds
Fosforskābe	Riboze	Adenīns (A)	Adenzīnmonofosfāts (AMF)
		Guanīns (G)	Guanozīnmonofosfāts (GMF)
		Citozīns (C)	Citidīnmonofosfāts (CMF)
		Uracils (U)	Uridīnmonofosfāts (UMF)
	Dezoksiriboze	Adenīns (A)	Dezoksiadenozīnmonofosfāts (dAMF)
		Guanīns (G)	Dezoksiguanozīnmonofosfāts (dGMF)
		Citozīns (C)	Dezoksicitidīnmonofosfāts (dCMF)
		Timīns (T)	Dezoksitimidīnmonofosfāts (dTMF)

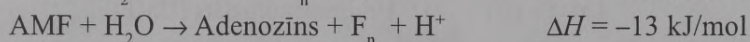
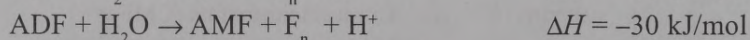
\*  $F_n$  – hidrogēn-fosfāts. Burts  $n$  norāda, ka tas ir neorganisks savienojums.

## 14.1.1. ADENOZĪNTRIFOSFĀTS

Nukleotīdi ietilpst ne tikai nukleīnskābju, bet arī citu dabasvielu sastāvā. Nukleotīdos pie monosaharīda 5'-C atoma fosfātgrupas vietā var atrasties difosfātgrupa vai trifosfātgrupa. Difosfātgrupa un trifosfātgrupa ir veidotas attiecīgi no divām vai trim fosfātgrupām, kas saistītas ar anhidrīdsaitēm P~O. Svarīga nozīme organisma enerģētiskajos procesos ir adenozinmonofosfātam (AMF), adenozīndifosfātam (ADF) un adenozīntrifosfātam (ATF). To savstarpējās pārvērtības var attēlot šādi:



Fermentatīvajās reakcijās parasti hidrolizējas viena ATF anhidrīdsaitē un veidojas ADF un hidrogēnfosfāta ( $F_n$ ) atlikums. Hidrolīzes procesā izdalās liels enerģijas daudzums ( $\approx 30,0$  kJ/mol). Līdzīgi var norisināties arī ADF hidrolīze, kurā veidojas AMF. Atšķēloties AMF fosfātgrupai, kura ar monosaharīda atlikumu ir saistīta ar estersaiti, izdalās salīdzinoši mazs enerģijas daudzums (13 kJ/mol). Tātad ADF un ATF ir enerģētiski bagātāki savienojumi nekā AMF:



ATF ir sastopams visos dzīvajos organismos. ATF sintēzei galvenokārt tiek izmantota enerģija, kas veidojas, šūnās noārdoties barības vielām. Muskuļaudos ATF saturs sasniedz pat 0,2–0,5%. ATF ir nepieciešams daudzu fermentu darbības nodrošināšanai visdažādākajos bioķīmiskajos procesos: organisma vielu biosintēzes reakcijās, iedzimtības informācijas nodošanā, kā arī muskuļu mehāniskā darba veikšanā un vielu pārnēsē caur membrānām. Tātad ķīmiskā enerģija šūnās tiek uzkrāta, uzglabāta un pārnesta ATF veidā.

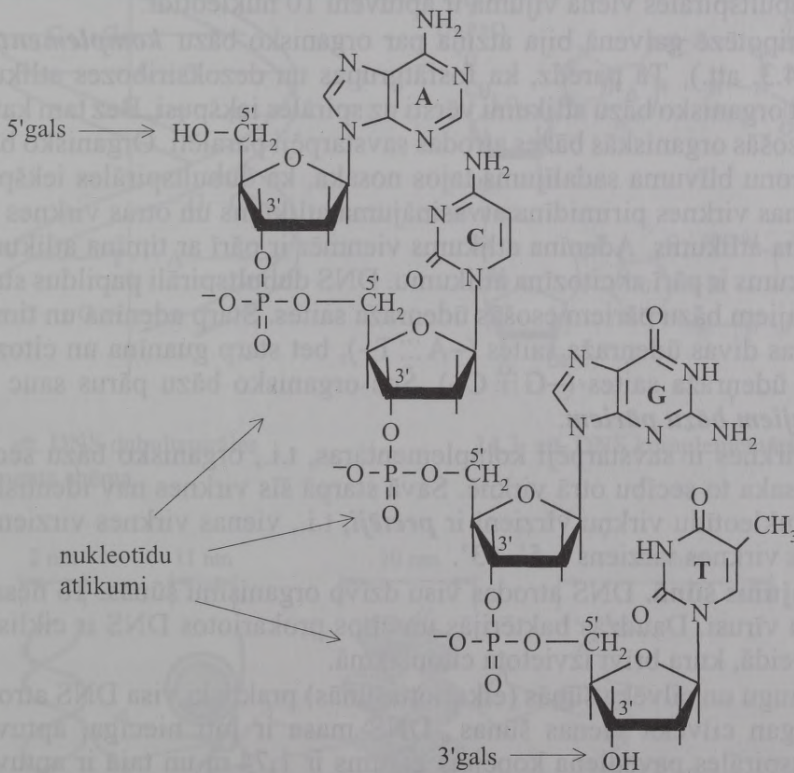
Analogas funkcijas dažās organismā norisēs veic guanozīntrifosfāts (GTF).

## 14.2. NUKLEĪNSKĀBJU UZBŪVE

Nukleīnskābēm, līdzīgi kā citiem biopolimēriem, piemēram, proteīniem un polisaharīdiem, izšķir *pirmējo struktūru* un *telpisko struktūru*.

### 14.2.1. NUKLEĪNSKĀBJU PIRMĒJĀ STRUKTŪRA

Nukleīnskābju ķīmiskās uzbūves pētījumi rāda, ka tās ir *polinukleotīdi*. Katra nukleotīda atlikumā fosfātgrupa nukleīnskābēs ar divām estersaitēm ir saistīta ar blakusesošā monosaharīda 3'-C un 5'-C atomu (14.1. att.). Monosaharīdu 1'-C atoms savukārt ir saistīts ar organisko bāzi.



14.1. att. DNS fragmenta tetranukleotīda dA-C-G-T uzbūve.

**Nukleotīdu secību nukleīnskābēs sauc par *nukleīnskābju pirmējo struktūru*.**

Nukleīnskābju pamatvirkni veido pamīšus izvietoti monosaharīda atlikumi un monofosfātgrupas. Monosaharīda atlikumi ir saistīti ar organiskajām bāzēm. Nukleīnskābes molekulai izšķir 3' galu un 5' galu. Tie attiecīgi satur brīvu hidroksilgrupu pie molekulas galu monosaharīdu 3'-C atoma un 5'-C atoma. Polinukleotīdu secības saīsinātā rakstībā norāda bāzu secību virzienā no 5' gala uz 3' galu. Piemēram, 14.1. attēlā parādītā DNS fragmenta saīsinātā rakstība ir dA-C-G-T.

### 14.2.2. DNS TELPISKĀ STRUKTŪRA UN IZVIETOJUMS ŠŪNĀ

**DNS telpiskā struktūra.** DNS ir izdalīta no šūnu kodoliem. Tās relatīvā molekulas masa ir ļoti liela un var sasniegt pat dažus simtus miljonu. DNS ķīmiskā sastāva analīze rāda, ka tās sastāvā ir aptuveni vienāds purīna un pirimidīna atvasinājumu atlikumu skaits ( $A+G=T+C$ ). Gandrīz vienāds ir arī adenīna un timīna ( $A=T$ ), kā arī guanīna un citozīna ( $G=C$ ) atlikumu skaits. Rentgenstruktūranalīze rāda, ka molekulas struktūra periodiski atkārtojas ik pēc 3,4 nm un tās diametrs ir 2 nm.

Izmantojot DNS kvalitatīvās un kvantitatīvās analīzes un rentgenstruktūranalīzes datus, zinātnieki Dž. Votsons\* un F. Kriks\*\* 1953. gadā izvirzīja hipotēzi, sakšānā ar kuru DNS ir *dubultspirāle* un tā sastāv no divām spirālveida polinukleotīdu virknēm (14.2. att.). DNS struktūru dažkārt mēdz attēlot kā spirālē savītas vītņu kāpnes. DNS dubultspirāles vienā vijumā ir aptuveni 10 nukleotīdi.

Zinātnieku hipotēzē galvenā bija atziņa par organisko bāzu *komplementāro* mijiedarbību (14.3. att.). Tā paredz, ka fosfātgrupas un dezoksiribozes atlikumi veido spirāli, bet organisko bāzu atlikumi vērsti uz spirāles iekšpusi. Bez tam katras virknes blakusesošās organiskās bāzes atrodas savstarpēji paralēli. Organisko bāzu izmēri un elektronu blīvuma sadalījums tajos nosaka, ka dubultspirāles iekšpusē pāri atrodas vienas virknes pirimidīna atvasinājuma atlikums un otras virknes purīna atvasinājuma atlikums. Adenīna atlikums vienmēr ir pāri ar timīna atlikumu, bet guanīna atlikums ir pāri ar citozīna atlikumu. DNS dubultspirāli papildus stabilizē starp minētajiem bāzu pāriem esošās ūdeņraža saites. Starp adenīna un timīna atlikumu veidojas divas ūdeņraža saites ( $-A \cdots T-$ ), bet starp guanīna un citozīna atlikumu – trīs ūdeņraža saites ( $-G \cdots C-$ ). Šos organisko bāzu pārus sauc par *komplementārajiem bāzu pāriem*.

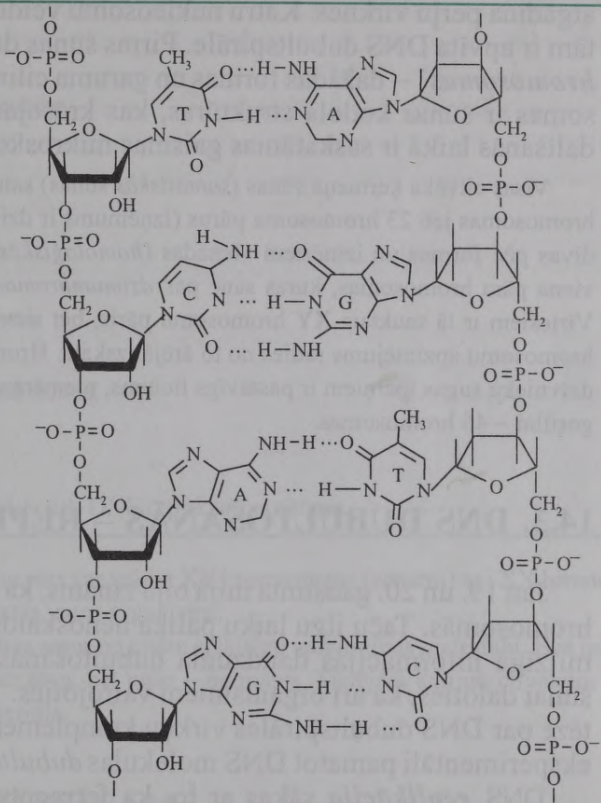
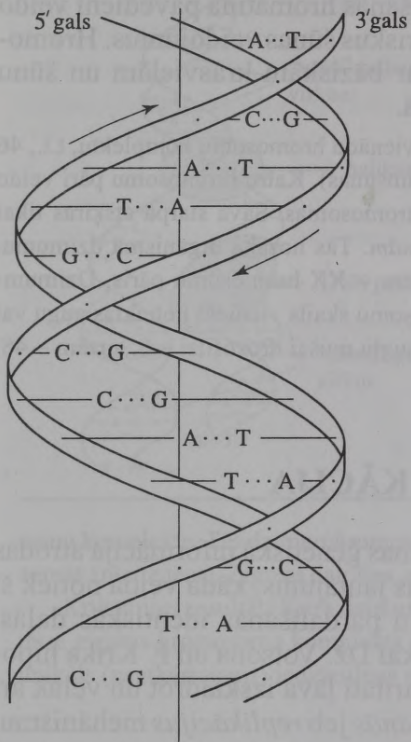
DNS abas virknes ir savstarpēji komplementāras, t.i., organisko bāzu secība vienā virknē nosaka to secību otrā virknē. Savā starpā šīs virknes nav identiskas. Abu DNS polinukleotīdu virkņu virzieni ir *pretēji*, t.i., vienas virknes virziens ir  $3' \rightarrow 5'$ , bet otras virknes virziens –  $5' \rightarrow 3'$ .

**DNS izvietojums šūnā.** DNS atrodas visu dzīvo organismu šūnās. To nesatur tikai dažu veidu vīrusi. Daudzās baktērijās un citos prokariotos DNS ir cikliskas dubultspirāles veidā, kura brīvi izvietota citoplazmā.

Dzīvnieku, augu un cilvēka šūnās (eikariotu šūnās) praktiski visa DNS atrodas kodolā. Kaut gan cilvēka vienas šūnas DNS masa ir ļoti niecīga, aptuveni  $6 \cdot 10^{-12}$  g, dubultspirāles pavediena kopējais garums ir 1,74 m un tajā ir aptuveni 3 miljardi nukleotīdu pāru. Lai šāda DNS molekula varētu izvietoties šūnas kodolā, tā saistās ar proteīniem *histoniem* un veido *hromatīnu* (14.4. att.). DNS un histonu saistīšanās iespējama tāpēc, ka DNS piemīt skābas īpašības, bet histoniem – bāziskas īpašības. Aplūkojot hromatīnu mikroskopā, saredzamas *nukleosomas*, kuras

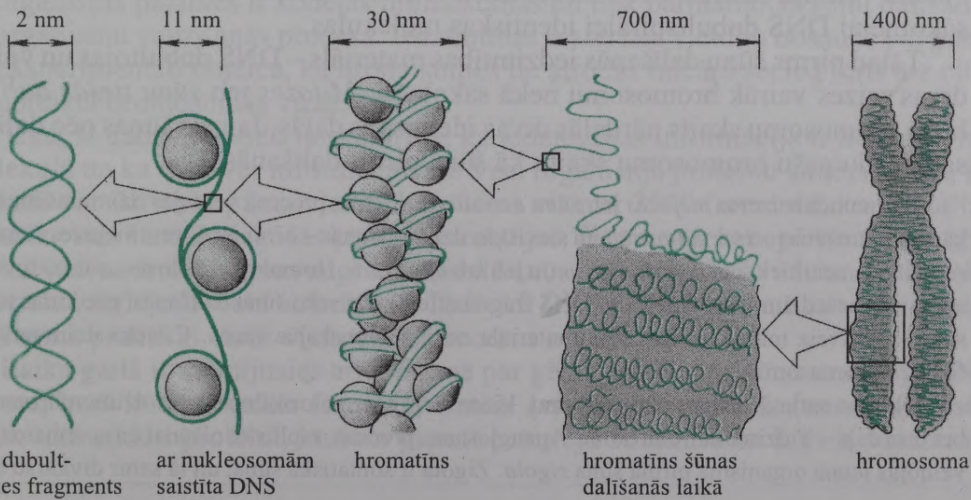
\* **Džeimss Votsons** (1928), amerikāņu bioķīmiķis un molekulārbiologs. Par DNS struktūras noskaidrošanu Dž. Votsonam 1962. gadā piešķirta Nobela prēmija.

\*\* **Frānsiss Kriks** (1916), ievērojams angļu biofizīķis un ģenētiķis. 1962. gadā viņam piešķirta Nobela prēmija.



14.2. att. DNS dubultspirāles fragmenta shēma.

14.3. att. DNS komplementārie bāzu pāri.



14.4. att. DNS izvietojums hromosomā.

atgādina pārļu virknes. Katru nukleosomu veido vairākas histonu molekulas, un ap tām ir apvīta DNS dubultspirāle. Pirms šūnas dalīšanās hromatīna pavedieni veido **hromosomas**\* – dažādas formas un garuma cilindriskus šūnas veidojumus. Hromosomas ir šūnas kodola struktūras, kas krāsojas ar bāziskām krāsvielām un šūnu dalīšanās laikā ir saskatāmas gaismas mikroskopā.

Visas cilvēka ķermeņa šūnas (*somatiskās* šūnas) satur vienādu hromosomu komplektu, t.i., 46 hromosomas jeb 23 hromosomu pārus (izņēmums ir dzimumšūnas). Katru hromosomu pāri veido divas pēc formas un izmēriem vienādas (*homoloģiskās*) hromosomas. Savā starpā atšķiras tikai viena pāra hromosomas, kuras sauc par *dzimumhromosomām*. Tās nosaka organisma dzimumu. Vīriešiem ir tā sauktais XY hromosomu pāris, bet sievietēm – XX hromosomu pāris. Dzimumhromosomu apzīmējums radies no to ārējā izskata. Hromosomu skaits vieniem noteiktas augu vai dzīvnieku sugas īpatņiem ir pastāvīgs lielums, piemēram, augļu mušai drozofilai – 8, auzām – 48, gorillai – 46 hromosomas.

### 14.3. DNS DUBULTOŠANĀS – REPLIKĀCIJA

Jau 19. un 20. gadsimta mijā bija zināms, ka šūnas ģenētiskā informācija atrodas hromosomās. Taču ilgu laiku palika nenoskaidrots jautājums, kādā veidā notiek šī milzīgā informācijas daudzuma dubultošanās un pārdalīšanās identiskās daļās, šūnai daloties, kā arī organismiem vairojoties. Tikai Dž. Votsona un F. Krika hipotēze par DNS dubultspirāles virkņu komplementaritāti ļāva izskaidrot un vēlāk arī eksperimentāli pamatot DNS molekulas *dubultošanās* jeb *replikācijas* mehānismu.

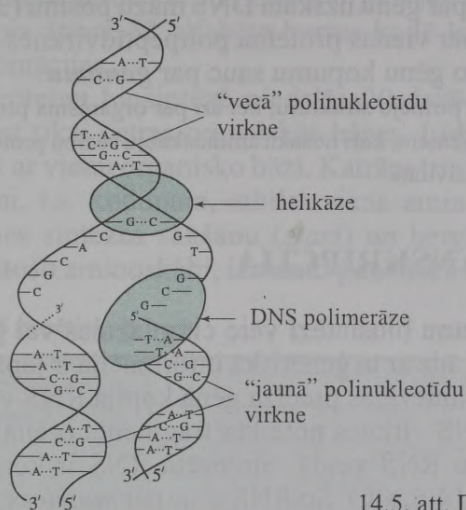
DNS *replikācija* sākas ar to, ka ferments *helikāze* atvij DNS dubultspirāli (14.5. att.). Tā darbību dažkārt salīdzina ar rāvējslēdzēja darbību. Cits ferments – *DNS polimerāze* pārvietojas pa atvītajām DNS virknēm, saista “vecās” virknes nukleotīdiem komplementārus nukleotīdus dATF, dGTF, dCTF un dTTF un veic “jauno” virkņu sintēzi. Pēc tam šīs dubultvirknes savijas un veido divas vienādas, sākotnējai DNS dubultspirālei identiskas molekulas.

Tātad pirms šūnu dalīšanās iedzimtības materiāls – DNS dubultojas un veidojas divas reizes vairāk hromosomu nekā sākotnēji. *Mitozes* jeb *šūnu tiešās dalīšanās* laikā hromosomu skaits pārdalās divās identiskās daļās. Jaunās šūnas pēc dalīšanās satur tādu pašu hromosomu skaitu kā šūna pirms dalīšanās.

Dzimumdziedzeros *mejozes* jeb *šūnu netiešās dalīšanās* procesā veidojas dzimumšūnas: vīrišķās dzimumšūnas – *spermatozoīdi* un sievišķās dzimumšūnas – *olšūnas*. Pirms mejozes šūnas DNS replikācija nenotiek, bet novēro *krustmiju* jeb *krosingoveru*. Homoloģiskās hromosomas tuvojas un apmainās ar iedzimtības materiālu (DNS fragmentiem). Tai seko šūnu dalīšanās, pēc kuras jaunajās šūnās ir divreiz mazāk iedzimtības materiāla nekā somatiskajās šūnās. Cilvēka dzimumšūnās ir tikai 23 hromosomas.

Olšūnas satur X dzimumhromosomu. Viena daļa spermatozoīdu satur X dzimumhromosomu, bet otra daļa – Y dzimumhromosomu. Apgaļošanas procesā, saplūstot olšūnai un spermatozoīdam, veidojas jaunā organisma pirmā šūna *zigota*. Zigota ir somatiskā šūna, un tā satur divkāršu hromo-

\* No grieķu valodas vārda *chroma* – krāsa un *sōma* – ķermenis.



14.5. att. DNS replikācijas shēma.

somu komplektu. Tās dzimumhromosomu pāri var veidot XY hromosomas (zēniem) vai XX hromosomas (meitenēm). Zigotai daloties, attīstās jauns organisms.

Krustmijas rezultātā katra dzimumšūna satur no citām atšķirīgu iedzimtības materiālu. Bez tam puse zigotas hromosomu komplekta ir no tēva, bet puse – no mātes. Tādējādi katram cilvēkam ir unikāls (neatkārtojams) iedzimtības materiāls.

## 14.4. NO GĒNA LĪDZ PROTEĪNAM

Šī gadsimta sākumā, ilgu laiku pirms DNS uzbūves un funkciju noskaidrošanas, T. Morgans\* formulēja *hromosomālo iedzimtības teoriju*. Tās pamattēzes nosaka, ka organisma pazīmes ir kodētas hromosomās un tiek pārmantotas šūnu dalīšanās un organisma vairošanās procesā. Iedzimtības materiāla vienību nosauca par **gēnu** un eksperimentāli noteica, ka hromosomās tie atrodas lineārā secībā (cits aiz cita) un noteiktā hromosomas vietā.

Tikai šī gadsimta vidū noskaidroja, ka iedzimtības informācija ir kodēta DNS molekulā un ka tā ietver informāciju par visu organisma proteīnu sintēzi. Šūnā, ko uzskata par dzīvības pamatvienību, darbojas vismaz 2500 fermentu, kuri katalizē gandrīz visas šūnā notiekošās ķīmiskās reakcijas. Tie veic vielu nepārtrauktu sintēzi un tādējādi nodrošina šūnas augšanu un dalīšanos, kā arī barības vielu un bioloģisko aktivitāti zaudējušo vielu noārdīšanu. Tādējādi DNS kodētā iedzimtības informācija nodrošina praktiski visus vielmaiņas procesus organismā.

Laika gaitā ir mainījusies arī izpratne par gēnu. Agrāk par gēnu uzskatīja DNS posmu, kurš kodē noteikta fermenta sintēzi (viens gēns – viens ferments). Taču vēlāk tika atklāti proteīni, kuriem piemīt ceturtnā struktūra un kuri ir veidoti no

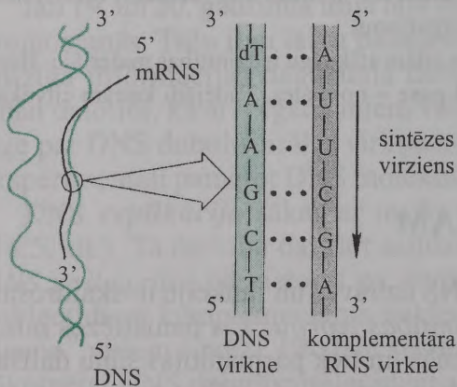
\* **Tomass Hants Morgans** (1866–1945), amerikāņu ģenētiķis. Viņš ir formulējis hromosomālo iedzimtības teoriju. 1932. gadā saņēmis Nobela prēmiju.

vairākām polipeptīdvirknēm. Mūsdienās par gēnu uzskata DNS mazu posmu (300 – 900 nukleotīdi), kurš satur informāciju par vienas proteīna polipeptīdvirknes aminoskābju secību. Visu hromosomās esošo gēnu kopumu sauc par **genomu**.

DNS satur informāciju ne tikai par proteīnu pirmējo struktūru, bet arī par organisma proteīnu sintēzes secību un intensitāti. Līdztekus struktūrgēniem, kuri nosaka aminoskābju secību proteīnos, ir arī regulētājgēni, kuri ietekmē struktūrgēnu aktivitāti.

## 14.5. RNS BIOSINTĒZE – TRANSKRIPCĪJA

DNS atrodas šūnas kodolā, bet proteīnu biosintēzi veic citoplazmas vai graudainā endoplazmatiskā tīkla ribosomas. Līdz ar to ģenētiskā informācija ir jāpārnēs no kodola uz citoplazmu. Šim nolūkam sintezējas precīza gēna kopija RNS veidā. DNS dubultspirāle atvijas, uz vienas DNS virknes noteikta fragmenta (gēna) fermenti *RNS polimerāze* sintezē tā kopiju RNS veidā. Sintezētā RNS ir komplektāra attiecīgajam DNS fragmentam (14.6. att.). Šo RNS sauc par **matrices RNS (mRNS)** jeb **informācijas RNS (iRNS)**, bet sintēzes procesu – par **transkripciju**\*



14.6. att. mRNS biosintēze.

DNS replikācijas gaitā adenīnam komplementāra bāze “jaunajā” virknē ir timīns, bet DNS adenīnam mRNS komplementāra bāze ir uracils. Līdz ar to, piemēram, DNS A, G, C, T bāzu secība pārvēršas mRNS U, C, G, A secībā.

Ar terminu “matrice” tehnikā apzīmē metāla formu detaļu, monētu, medaļu un tipogrāfijas burtu liešanai. Matrice precīzi kopē sākotnējās detaļas formu. Tā kā RNS biosintēze notiek atbilstoši DNS nukleotīdu secībai, tad sintezēto molekulu sauc par matrices RNS. Matrices princips saglabājas, mRNS piedaloties proteīnu biosintēzē. mRNS ietver ģenētisko informāciju par DNS gēna uzbūvi un proteīnu aminoskābju secību, tāpēc to sauc arī par informācijas RNS (iRNS).

### Ģenētiskais kods

Proteīni ir specifiskas vielas, un to īpašības nosaka aminoskābju secība proteīnu polipeptīdvirknē. Lai šūnās sintezētos proteīni ar noteiktu aminoskābju secību molekulās, tiek izmantota DNS fragmenta kopijas – mRNS ģenētiskā informācija.

\* No latīņu valodas vārda *transcriptio* – pārrakstīšana.

Ģenētisko informāciju nosaka *organisko bāzu secība mRNS molekulā*, līdzīgi kā Morzes ābecē 32 alfabēta burtus kodē īso ( · ) un garo ( – ) signālu un paužu kombinācijas.

Proteīnu biosintēzē piedalās 20 dažādas aminoskābes, bet mRNS molekulā ietilpst tikai četras organiskās bāzes. Līdz ar to nav iespējams katru aminoskābi kodēt ar vienu organisko bāzi. Katrām trim pēc kārtas esošām mRNS organiskajām bāzēm, t.s. kodonam, atbilst viena aminoskābe. Kodoni nosaka arī polipeptīdvirknes sintēzes sākšanu (*start*) un beigšanu (*stop*). Lai noskaidrotu kodonam atbilstošo aminoskābi, izmanto ģenētiskā koda tabulu (14.2. tab.).

mRNS ģenētiskais kods

14.2. tabula

Pirmā bāze (kodona 5'-galā)	Otrā bāze				Trešā bāze (kodona 3'-galā)
	U	C	A	G	
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	U
	Phe	Ser	Tyr	Cys	C
	Leu	Ser	Stop	Stop	A
	Leu	Ser	Stop	Trp	G
C	Leu	Pro	His	Arg	U
	Leu	Pro	His	Arg	C
	Leu	Pro	Glu	Arg	A
	Leu	Pro	Glu	Arg	G
A	Ile	Thr	Asn	Ser	U
	Ile	Thr	Asn	Ser	C
	Ile	Thr	Lys	Arg	A
	Met start	Thr	Lys	Arg	G
G	Val	Ala	Asp	Gly	U
	Val	Ala	Asp	Gly	C
	Val	Ala	Glu	Gly	A
	Val	Ala	Glu	Gly	G

Vispirms tabulā atrod aminoskābes, kuras kodē kodona pirmā organiskā bāze, piemēram, kodona pirmajai organiskajai bāzei G atbilst 16 aminoskābju varianti. Pēc tam atrod četras aminoskābes, ko kodē pirmā un otrā organiskā bāze, piemēram, kodona pirmajām divām organiskajām bāzēm GA atbilst aminoskābes: Asp, Asp, Glu, Glu. Visbeidzot tabulā atrod aminoskābi, kas atbilst kodona visām trim organiskajām bāzēm, piemēram, kodonam GAG atbilst glutamīnskābe.

**Par ģenētisko kodu sauc atbilstību starp tripletiem mRNS un aminoskābju atlikumiem polipeptīdvirknē.**

Pirmajos ģenētiskā koda pētījumos (1960. gadā) konstatēja, ka poliuridīns –UUU–UUU–UUU– kodē polifenilalanīnu –Phe–Phe–Phe. Ģenētiskā koda noskaidrošanai bija nepieciešami 5 gadu ilgi pētījumi.

Ģenētiskajam kodam piemīt vairākas *likumsakarības*:

- vienu aminoskābi kodē vairāki kodoni, piemēram, leicīnu kodē seši, bet serīnu – četri kodoni;
- ģenētiskais kods nesatur kodonus bez noteiktas nozīmes;
- ģenētiskais kods satur kodonus peptīdvirknes sintēzes sākšanai (start) un beigšanai jeb terminācijai (stop jeb term);
- ģenētiskais kods ir universāls – katram kodonam atbilst viena un tā pati aminoskābe polipeptīdvirknē gan augu, gan dzīvnieku, gan cilvēka šūnās;
- ģenētiskais kods nepārklājas, mRNS tripleti tiek nolasīti pēc kārtas un tikai vienā veidā, sākot ar noteiktu mRNS vietu.

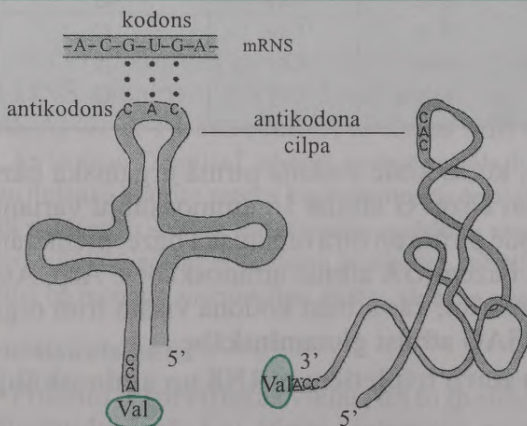
Tādējādi mRNS var uzskatīt par sarežģītu kodētu pierakstu, kas nosaka sintezējamā proteīna aminoskābju secību.

### Proteīnu biosintēze – translācija

Proteīnu biosintēzē piedalās ne tikai mRNS, bet arī vēl divu veidu RNS – *ribosomālās RNS (rRNS)* un *transporta RNS (tRNS)*. Proteīnu biosintēzes pēdējo posmu – mRNS molekulā kodētās ģenētiskās informācijas “pārtulkošanu” polipeptīdvirknes noteiktā aminoskābju secībā sauc par *translāciju*\*.

Dzīvajās šūnās var būt pat viens miljons ribosomu. Tās spēj saistīt mRNS un peptīdsaiti sintezējošos fermentus. Ribosomas ir proteīnu un nukleīnskābju kompleksi. Ribosomās ietilpstošās RNS sauc par *ribosomālajām RNS (rRNS)*.

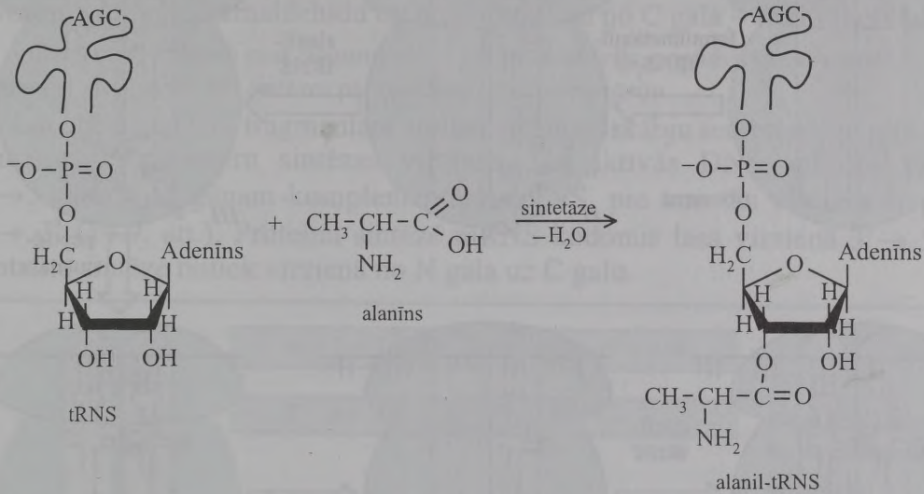
*Transporta RNS (tRNS)* ir citoplazmā šķīstoši polimēri, kas sastāv no 75–90 nukleotīdiem. Daudzām tRNS eksperimentāli ir noteikta nukleotīdu secība un telpiskā uzbūve. Šķīdumā tās veido struktūru, kurai ir burta *L* forma. Lai labāk atspoguļotu komplementāro organisko bāzu iedarbību molekulā, tRNS zīmē “*āboliņa lapas*” veidā (14.7. att.). tRNS vidējo “lapiņu” sauc par *antikodona cilpu*. Tā satur trīs nukleotīdus (triplešu), kurus sauc par *antikodonu*. tRNS antikodons proteīnu sintēzes procesā komplementāri saistās ar mRNS kodonu.



14.7. att. tRNS uzbūves shēma un tās saistīšanās ar mRNS.

\* No latīņu valodas vārda *translatio* – pārņemšana.

Proteīnu sintēzē piedalās aminoskābes, kas esteru veidā saistītas ar tRNS. Katra no organismā sastopamajām 20 aminoskābēm saistās tikai ar tai atbilstošu tRNS un veido *aminoacil-tRNS*<sup>\*</sup>, piemēram, alanil-tRNS:



Aminoacil-tRNS reakcijas katalizē fermenti *sintetāzes*.

Proteīnu biosintēzē, līdzīgi kā citās polimerizācijas reakcijās, var izdalīt polipeptīdvirknes *iniciēšanas stadiju*, *peptīdsaites sintēzes stadiju*, *virknes pagarināšanās stadiju* un *sintēzes pārtraukšanas stadiju* (14.8. att.).

**Iniciēšanas stadijā (I)** citoplazmā esošā mRNS pievienojas ribosomai. Ribosomā ir divas blakusesošas tRNS saistīšanās vietas: *peptīda apgabals P* un *aminoakābes jeb akceptorais apgabals A*.

No ģenētiskā koda tabulas (14.2. tab.) redzams, ka proteīnu sintēzi iniciē metionīna kodons AUG. Šis kodons sekmē nevis metionil-tRNS, bet gan formilmetionil-tRNS<sub>f</sub><sup>\*\*</sup> komplementāru saistīšanos ar ribosomas apgabalu *P* (II).

Apgabalā *A* (III) kodonam komplementāri pievienojas nākamās aminoacil-tRNS, šajā gadījumā alanil-tRNS.

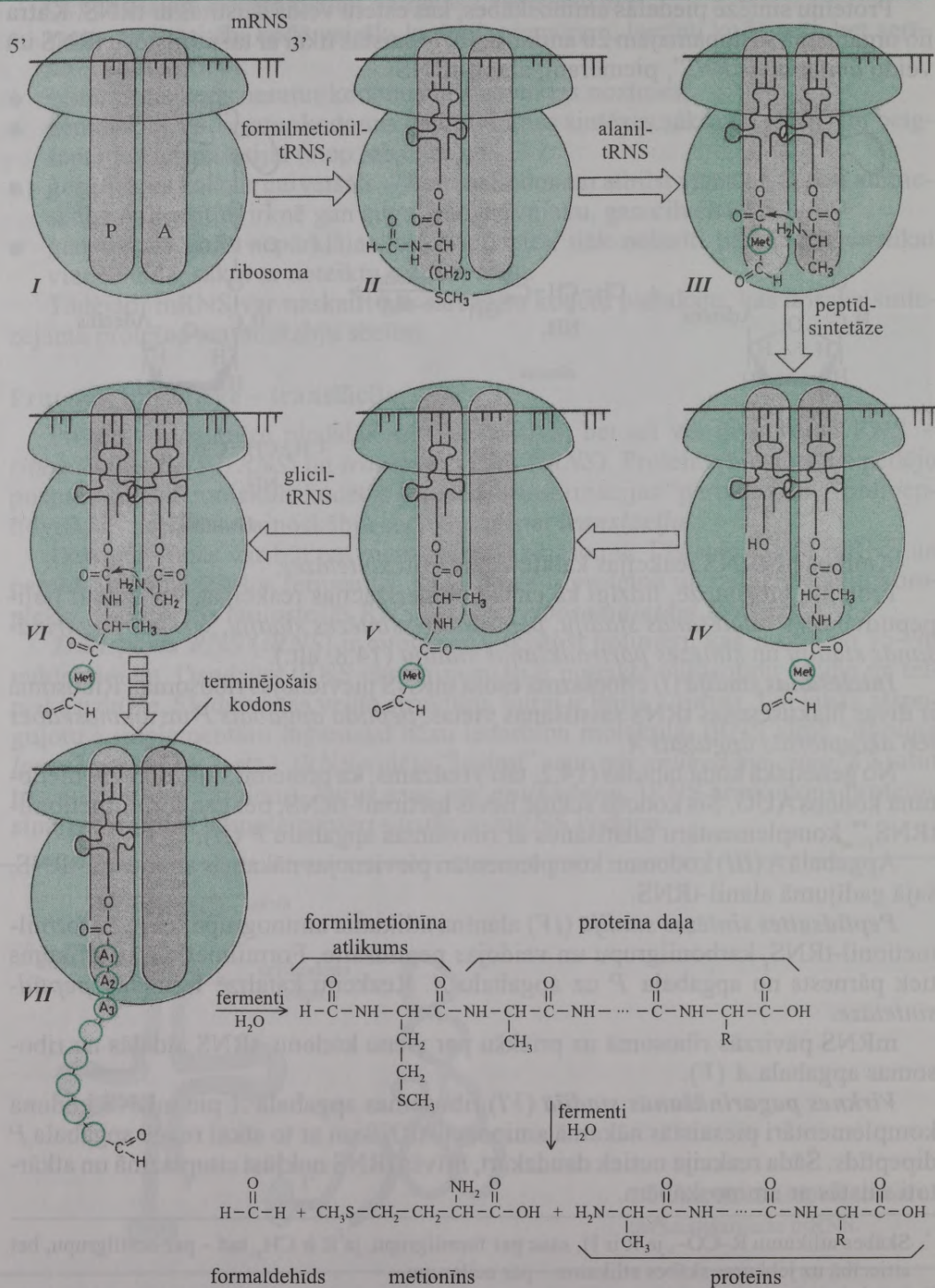
**Peptīdsaites sintēzes stadijā (IV)** alanīna atlikuma aminogrupa reaģē ar formilmetionil-tRNS<sub>f</sub> karbonilgrupu un veidojas peptīdsaite. Formilmetionīna atlikums tiek pārnesti no apgabala *P* uz apgabalu *A*. Reakciju katalizē ferments *peptīd-sintetāze*.

mRNS pavirzās ribosomā uz priekšu par vienu kodonu, tRNS atdalās no ribosomas apgabala *A* (V).

**Virknes pagarināšanās stadijā (VI)** ribosomas apgabālā *A* pie mRNS kodona komplementāri piesaistās nākamā aminoacil-tRNS un ar to atkal reaģē apgabala *P* dipeptīds. Šāda reakcija notiek daudzkārt, brīvās tRNS nokļūst citoplazmā un atkārtoti saistās ar aminoskābēm.

\* Skābes atlikumu R-CO-, ja R ir H, sauc par formilgrupu, ja R ir CH<sub>3</sub>, tad - par acilgrupu, bet attiecībā uz jebkuras skābes atlikumu - par acilgrupu.

\*\* Indekss *f* norāda, ka šī tRNS satur formilmetionīnu, kurā metionīna aminogrupas viens ūdeņraža atoms ir aizvietots ar skudrskābes atlikumu.

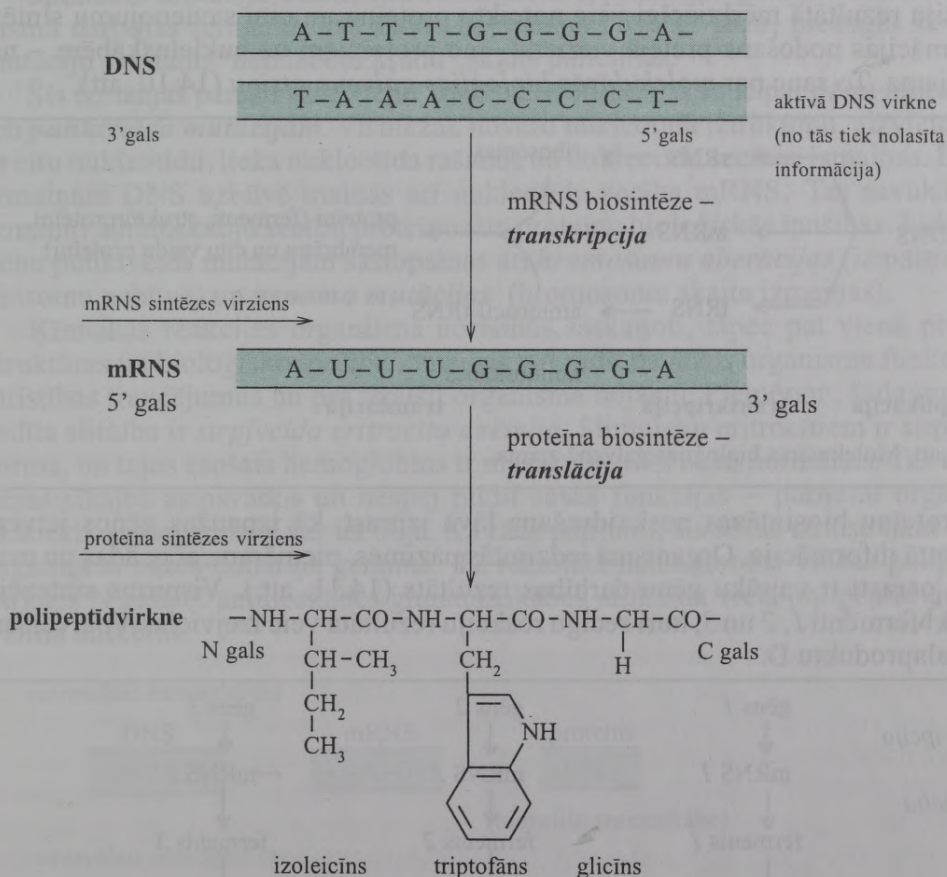


14.8. att. Proteīnu biosintēze.

**Sintēzes pārtraukšanas stadijā (VII)** polipeptīdvirknes sintēzi noslēdz kāds no trim terminējošiem (stop) kodoniem (sk. 14.2. tab.). mRNS proteīna un ribosomas komplekss beidz pastāvēt (disociē). Speciāli fermenti no proteīna N gala atšķeļ formilmetonīnu (formaldehīdu un metionīnu) un no C gala – tRNS molekulu.

mRNS pārvietošanos caur ribosomu sauc par *translokāciju*, peptīdvirknes pagarināšanās procesu – par *elongāciju*, bet sintēzes pārtraukšanu – par *termināciju*.

Lai atšifrētu DNS fragmentam atbilstošu aminoskābju secību polipeptīdvirknē, jāatceras biopolimēru sintēzes virziens. Uz aktīvās DNS spirāles virzienā  $3' \rightarrow 5'$  sintezējas gēnam komplementāra mRNS, pie tam tās virziens ir pretējs  $5' \rightarrow 3'$  (14.9. att.). Proteīnu sintēzē mRNS kodonus lasa virzienā  $3' \rightarrow 5'$ , bet proteīnu sintēze notiek virzienā no N gala uz C galu.



14.9. att. Polipeptīdvirknes biosintēzes secība.

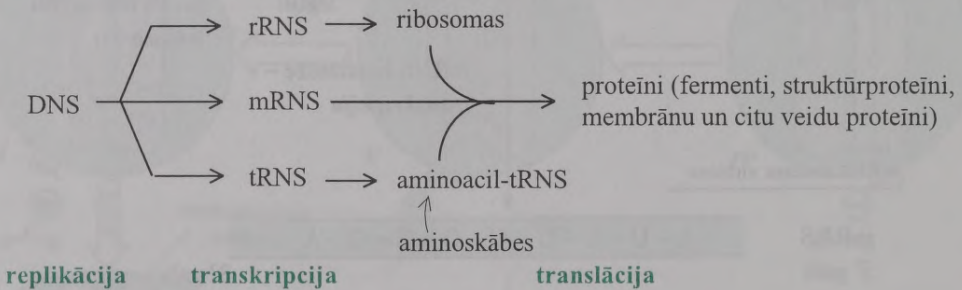
14.9. attēlā attēlots mRNS fragments, kas sastāv no 3 kodoniem AUU, UGG un GGA. No ģenētiskā koda tabulas (sk. 14.2. tab.) redzams, ka kodonam AUU atbilst aminoskābe izoleicīns, kodonam UGG – triptofāns, bet kodonam GGA – glicīns.

Ar vienu mRNS molekulu parasti saistās daudzas ribosomas un vienlaikus sintezējas daudzas proteīnu molekulas. Piemēram, ar vienu muskuļu proteīna miozīna mRNS molekulu vienlaikus saistās 60–100 ribosomas.

Pat ļoti sarežģītu proteīnu biosintēze norisinās ar pārsteidzošu ātrumu un precizitāti. Peptīdvirknes pagarināšana par vienu aminoskābi ilgst  $1/5$ – $1/6$  sekundes, bet hemoglobīna molekula no aminoskābēm sintezējas aptuveni  $1\frac{1}{2}$  minūtē. Lai pašus vienkāršākos proteīnus iegūtu laboratorijā, nepieciešams rūpīgs un pacietīgs, mēnešiem ilgs darbs.

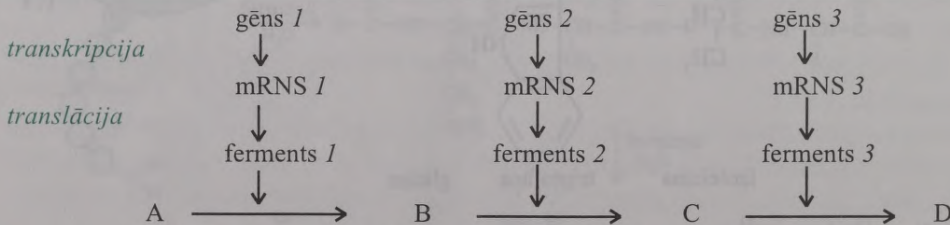
## 14.6. MOLEKULĀRĀS BIOĻĢIJAS GALVENĀ ATZIŅA

Organisms glabā ģenētisko informāciju DNS un RNS veidā un daudzu ķīmisko reakciju rezultātā mērķtiecīgi veic noteiktu proteīnu un citu savienojumu sintēzi. Informācijas nodošana pretējā virzienā – no proteīniem uz nukleīnskābēm – nav iespējama. To sauc par *molekulārās bioloģijas galveno atziņu* (14.10. att).



14.10. att. Molekulārās bioloģijas galvenā atziņa.

Proteīnu biosintēzes noskaidrošana ļāva izprast, kā izpaužas gēnos ietvertā iedzimtā informācija. Organisma iedzimtās pazīmes, piemēram, acu, ādas un matu krāsa parasti ir vairāku gēnu darbības rezultāts (14.11. att.). Vispirms sintezējas vairāki fermenti 1, 2 un 3, kuri secīgu reakciju rezultātā veic izejvielas A pārvēršanu par galaproduktu D.



14.11. att. Ģenētiskās informācijas un iedzimto pazīmju saistības shēma.

Šajā gadsimtā zinātne ir guvusi lielus panākumus dzīvības pamatprocesu izpētē. Šo procesu lielās sarežģītības dēļ joprojām tiek diskutēts jautājums, vai ir iespējama dzīvo organismu spontāna rašanās no neorganiskajām un organiskajām vielām.

## 14.7. MUTĀCIJAS

DNS virkņu komplementaritāte nodrošina iedzimto pazīmju glabāšanu un precīzu nodošanu jaunajām šūnām to dalīšanās procesā. Dažādu faktoru iedarbībā DNS var rasties izmaiņas, kuru rezultātā ģenētiskās informācijas pārnēsē var ieviesties kļūdas. Tās sauc par **mutācijām**.

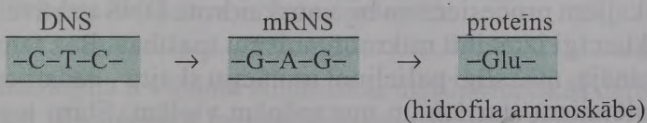
Visbiežāk mutācijas rada apkārtējās vides kaitīgie fizikālie un ķīmiskie faktori. Svarīgākie *fizikālie faktori* ir *ultravioletais* un *radioaktīvais starojums*, piemēram, atombumbas sprādziena vai atomreaktoru avārijas radītais starojums. Svarīgākie *ķīmiskie faktori* ir apkārtējās vides piesārņojums ar dažādām *kaitīgām vielām*. Kā mutagēnas vielas darbojas benzols, arsēna, hroma un citi savienojumi. Mutagēna iedarbība piemīt arī tabakas dūmos esošajai vielai benzpirēnam.

Spontāno mutāciju skaits, kas rodas DNS replikācijas gaitā, ir neliels. Organismā darbojas fermenti, kas šādus bojājumus novērš. Taču, pieaugot kopējam mutāciju skaitam, "neizlaboto kļūdu" skaits palielinās.

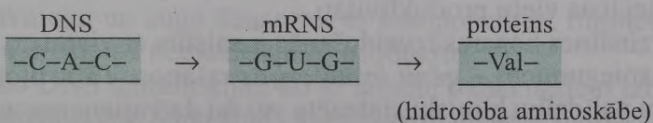
Šīs izmaiņas parasti skar vienu DNS nukleotīdu. Tās sauc par **gēnu mutācijām** jeb **punktveida mutācijām**. Visbiežāk novēro nukleotīda iztrūkumu, aizvietošanos ar citu nukleotīdu, lieka nukleotīda rašanos un nukleotīdu secības izmaiņas. Līdz ar izmaiņām DNS uzbūvē mainās arī nukleotīdu secība mRNS. Tas savukārt var izmainīt aminoskābju secību proteīnos un proteīnu bioloģiskās īpašības. Līdztekus gēnu punktveida mutācijām sastopamas arī **hromosomu aberācijas** (izmaiņas hromosomu uzbūvē) un **genoma mutācijas** (hromosomu skaita izmaiņas).

Ķīmiskās reakcijas organismā norisinās saskaņoti, tāpēc pat viena proteīna struktūras un bioloģisko īpašību izmaiņas var radīt daudzus organisma funkciju un attīstības traucējumus un pat izraisīt organisma bojāeju. Piemēram, šāda mutāciju radīta slimība ir *sirpjveida eritrocītu anēmija*. Slimnieku eritrocītiem ir sirpjveida forma, un tajos esošais hemoglobīns ir mazāk šķīstošs nekā normālais. Tas izgulsnējas sīkajos asinsvados un nespēj pildīt savas funkcijas – pārnēsāt organismā skābekli, un organisms var iet bojā. Kā rāda pētījumi, šīs sekas izraisa tikai vienas organisma bāzes nomaīņa genomā. Tā rezultātā hemoglobīna vienas polipeptīdvirknes N gala 6. aminoskābes glutamīnskābes atlikuma vietā polipeptīdvirknē ir valīna atlikums:

*normālais hemoglobīns*



*anomālais hemoglobīns*



DNS ir ne vien ģenētiskās informācijas glabātāja, bet arī organismu mainīguma cēlonis. Ja mutācijas skar dzimumšūnas, to radītās izmaiņas var tikt nodotas nāka-

majām paaudzēm. Līdz ar to mutācijām ir liela nozīme evolūcijas procesā, jo tās izmaina organisma bioķīmiskos procesus un ārējās pazīmes. Jaunu iedzimto pazīmju un jaunu sugu veidošanās lielā mērā saistīta tieši ar mutāciju radītajām izmaiņām. Piemēram, radiācijas mutagēno iedarbību (inducētās mutācijas) izmanto augu selekcijā, augstražīgu kultūraugu šķirņu radīšanā, kā arī puķkopībā. Dzīvnieku selekcijā mākslīgi radīto mutagēnēzi neizmanto, jo tā būtiski samazina dzīvnieku izdzīvošanu. Dzīvnieku selekcijā izmanto indivīdu krustošanu un atlasa indivīdus ar vēlamajām īpašībām.

## 14.8. BIOTEHNOLOĢIJA

***Biotehnoloģija ir bioķīmijas, mikrobioloģijas un inženierzinātņu sasniegumu izmantošana rūpnieciskā produktu iegūšanā, izmantojot mikroorganismus, šūnas un šūnu komponentus.***

Biotehnoloģijas pirmsākumi meklējami tālā senatnē. Senajā Ķīnā rīsu vīnu pratuši gatavot jau pirms 3 gadu tūkstošiem. Grieķu valodā ir atrodams vārda "ferments" skaidrojums. Ar to saprata maizes mīklas rūgšanu, "vārīšanos", "sprādzienu". Lai gan par mikroorganismu līdzdalību šajos procesos neviens pat nenojauta, tomēr zināma bija ierauga saglabāšanas nozīme. Arī ādu miecēšanu un linu mērcēšanu, kura notiek mikroorganismu darbības rezultātā, jau izmantoja senatnē.

Pagājušā gadsimta vidū kļuva plaši pazīstama franču vīnu "saslimšana", t.i., raudzējot tie saskāba. Tā iemeslu noskaidrot vīndari uzticēja ķīmiķim L.Pastēram. Daudzu rūpīgi veiktu eksperimentu rezultātā viņam izdevās konstatēt, ka cukura pārvēršanos par spirtu (alkoholisko rūgšanu) nodrošina mikroorganismi, t.i., rauga šūnas. Turpretī skābšana, t.s. pienskābā rūgšana notiek citu mikroorganismu iedarbībā, kā rezultātā etanols oksidējas par etiķskābi.

Lai novērstu vīna skābšanu, bija nepieciešams nonāvēt tajā esošās pienskābās baktērijas. Šajā nolūkā Pastērs ierosināja vīnus divas vai trīs reizes uzsildīt līdz 60–70 °C temperatūrai. Šo procesu mūsdienās sauc par *pasterizāciju*.

19. gs. beigās un 20. gs. sākumā tika izstrādātas dažādas tehnoloģijas arī organisko šķīdinātāju, piemēram, acetona, etanola, butanola, izopropanola ražošanai, kurās izmantoja mikroorganismus.

Būtiskas izmaiņas mikroorganismu izmantošanā rūpnieciskos mērogos norisinājās pirms 20–30 gadiem, kad paplašinājās zināšanas par mikroorganismos notiekošajiem bioķīmiskajiem procesiem un bija noskaidrota DNS uzbūve. Līdz ar to kļuva iespējams mērķtiecīgi izmainīt mikroorganismu īpašības. Bez tam mikroorganismu mainību veicināja, mākslīgi palielinot mutāciju skaitu – iedarbojoties ar rentgenstariem, ultravioletajiem stariem un mutagēnām vielām. Starp iegūtajiem mutantiem tiek atlasītas formas ar vislielāko iegūstamās vielas, piemēram, fermentu, vitamīnu, ārstniecības vielu produktivitāti.

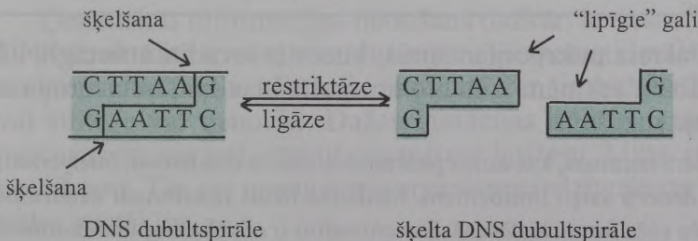
Biotehnoloģijas kā zinātnes nozares izveidošanās ir saistīta ar vienu no lielākajiem 20.gs. zinātnes sasniegumiem – *ģēnu inženierijas* rašanos. Tā ir bioķīmisko metožu kopums, ar kuru palīdzību ķīmiski sintezētu vai no dzīvajiem organismiem izdalīto (svešdabīgo) DNS fragmentu ievada cita dzīvā organisma DNS molekulā. Tā rezultātā iespējams pārnest viena organisma raksturīgās īpašības (pazīmes)

citam organismam. Šis mērķtiecīgi iegūtās un dabā neeksistējošās mākslīgās gēnu struktūras sauc par *hibrīdajām DNS* jeb *rekombinantajām DNS* molekulām.

Gēnu inženierijas metodes paver plašas iespējas veikt unikālus eksperimentus, piemēram, mainīt baktēriju, augu un dzīvnieku šūnu ģenētiskā materiāla – DNS uzbūvi. Tā mērķis ir, modificējot šūnu ģenētisko DNS materiālu, uzlabot mikroorganismu vēlamās īpašības.

Visplašāk gēnu inženierijā izmanto baktēriju, kas sastopama cilvēka zarnās, – zarnu nūjiņu *Escherichia coli* (saīsināti *E.coli*). Baktērijas viegli vairojas un veido miljoniem identisku šūnu, tā saukto *šūnu klonu*. Šīs šūnas satur vienādas DNS. Svešdabīgās DNS ievadīšanai parasti izmanto relatīvi nelielās baktēriju gredzenveida DNS molekulas – *plazmīdas*. Tās eksistē ārpus baktērijas hromosomas un satur tikai dažus gēnus. Plazmīdas spēj vairoties, un, galvenais, bakteriālajā šūnā notiek gēniem atbilstošo proteīnu biosintēze. Svarīga plazmīdu īpašība ir spēja no viena veida mikroorganisma nokļūt citā. Tieši plazmīdas satur gēnus, kas nosaka mikroorganismu noturību pret antibiotikām.

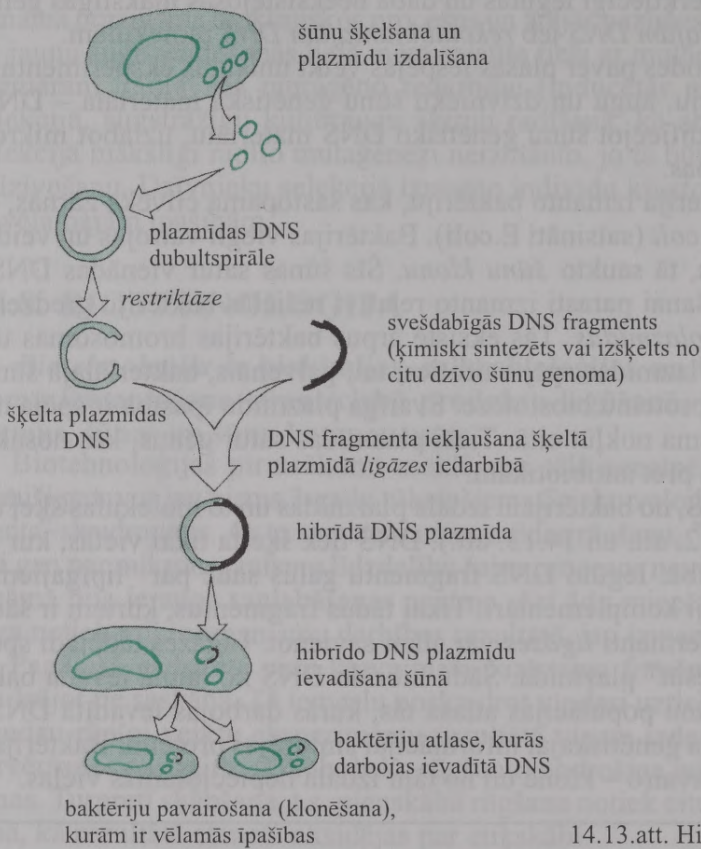
Lai iegūtu hibrīdo DNS, no baktērijām izdala plazmīdas un to molekulas šķeļ ar fermentu *restriktāzi* (14.12. att. un 14.13. att.). DNS tiek šķelta tikai vietās, kur ir atbilstoša nukleotīdu secība. Iegūto DNS fragmentu galus sauc par “lipīgajiem” galiem, jo tie ir savstarpēji komplementāri. Tikai tādus fragmentus, kuriem ir šādi “lipīgie” gali, cita veida fermenti *ligāzes* var atkal savienot. Ligāzes tādējādi spēj svešdabīgo fragmentu “iešūt” plazmīdā. Šādu hibrīdo DNS no jauna ievada baktērijā un no izaudzētās šūnu populācijas atlasa tās, kurās darbojas ievadītā DNS, t.i., atbilstoši ievadītā gēna ģenētiskajai informācijai sintezējas proteīni. Baktērijas ar vēlamajām īpašībām pavairo – klonē un no tām izdala nepieciešamās vielas.



14.12. att. Fermentu restriktāzes un ligāzes iedarbība.

Biotehnoloģija ir vienota zinātniskās un rūpnieciskās darbības sfēra. Zinātniskie pētījumi un rūpnieciskā ražošana ir nesaraujami saistīti. Zinātniskie pētījumi ir virzīti tā, lai, izmantojot plašu mikroorganismu klāstu – baktērijas, sēnes, raugus, kā arī dzīvnieku un augu šūnas vai to komponentus, rūpnieciski iegūtu tautsaimniecībā un medicīnā nepieciešamos produktus.

Hibrīdo DNS tehnoloģijai, ko ar labiem panākumiem izmanto biotehnoloģijā, paredz lielu nākotni. Šādā veidā var pavairot un pētīt individuālus gēnus un noteikt nukleotīdu secību tajos. Gēnu inženierijas metodes vielu iegūšanai rūpnieciskos apjomos ir lietderīgi izmantot tikai tad, kad šo produktu patēriņš ir pietiekami liels



14.13.att. Hibrīdo DNS tehnoloģijas shēma.

un to ražošana rentabla. Pašreiz mikroorganismus, kuros ir ievadīti attiecīgie cilvēka organisma gēni, ar labām sekmēm izmanto hormonu insulīna, interferona un somatostatīna rūpnieciskajā ražošanā.

*Insulīns* ir aizkuņģa dziedzera hormons, kas asinīs pazemina glikozes daudzumu. *Interferoni* ir proteīni, ko agrāk izdalīja no donoru asiņu limfocītiem. Medicīnā lielus interferonu daudzumus izmanto vīrusu infekciju un dažu vēža formu ārstēšanā. *Somatostatīns* ir cilvēka augšanas hormons.

Biotehnoloģija veicina arī dabas aizsardzības problēmu risināšanu. Ir iegūtas baktērijas, kuras par barotni spēj izmantot naftas ogļūdeņražus. Bez tam ar labām sekmēm mikroorganismus izmanto par proteīnu avotu lopkopībā, vitamīnu, anti-biotiku un citu ārstniecības vielu iegūšanai.

## KOPSAVILKUMS

Informācija par organisma uzbūvi un attīstību kodētā veidā glabājas  *nukleīnskābēs*: *dezoksiribonukleīnskābē (DNS)* un *ribonukleīnskābē (RNS)*. Tās ir lielmolekulāri savienojumi, kas veidoti no  *nukleotīdiem*. DNS nukleotīdu atlikumi satur

pirimidīna atvasinājumus *citozīnu* (C) un *uracilu* (U) un purīna atvasinājumus *adenīnu* (A) un *guanīnu* (G), aldopentozi *dezoksiribozi* un *fosfātgrupu*. RNS atšķirībā no DNS dezoksiribozes vietā satur *ribozi*, bet uracila vietā – *timīnu*.

DNS pastāv *dubultspirāles* veidā, kuras ir divas spirālē savītas polinukleotīdu virknes. Dubultspirāles stabilitāti nodrošina ūdeņraža saites starp tās iekšpusē pāri esošiem pirimidīna un purīna atvasinājumiem. Starp A un T veidojas divas ūdeņraža saites, bet starp G un C – trīs ūdeņraža saites. Minētos organisko bāzu pārus sauc par *komplementārajiem bāzu pāriem*. Šūnā DNS ir izvietota kodola veidojumos – *hromosomās*. Pirms šūnu dalīšanās DNS *dubultojas* (*replīcējas*). Pēc dalīšanās katrai jaunajai šūnai (izņemot dzimumšūnas) ir tāds pats ģenētiskais materiāls kā šūnai pirms dalīšanās.

DNS satur informāciju par aminoskābju secību proteīnu molekulās. *Transkripcijas* gaitā uz vienas DNS polinukleotīdu virknes sintezējas tai komplementāra *matrices RNS* (*mRNS*) jeb *informācijas RNS* (*iRNS*). mRNS pēc kārtas sekojošas trīs organiskās bāzes t. s. *kodoni* kodē aminoskābju secību polipeptīdvirknē, kā arī polipeptīdvirknes sintēzes sākšanu vai beigšanu. Šo atbilstību sauc par *ģenētisko kodu*. Tas ir vienāds visiem dzīvajiem organismiem. *Translācijas* gaitā atbilstoši mRNS bāzu secībā kodētajai informācijai sintezējas proteīni ar noteiktu aminoskābju secību molekulā.

Proteīnu sintēzē piedalās ribosomas. Tās ir nukleīnskābju, galvenokārt *ribosomālās RNS* (*rRNS*) un proteīnu kompleksi. Ribosomas saistās ar mRNS. Aminoskābes kovalenti saistās ar tām atbilstošām *transporta RNS* (*tRNS*) molekulām, veido *aminoacil-tRNS* un veic aminoskābju pārnešanu uz ribosomām, kur notiek *proteīnu biosintēze* (*translācija*). mRNS kodoni komplementāri saistās ar attiecīgajām aminoacil-tRNS molekulām. Ar ribosomu līdzdalību aminoacil-tRNS aminoskābju atlikumi sintezējas par proteīniem.

Ģenētiskās informācijas nodošanā dažkārt ieviešas "kļūdas". To rezultātā rodas DNS struktūras izmaiņas – *mutācijas*. Tās parasti izraisa apkārtējās vides fizikālie un ķīmiskie faktori. Mutāciju rezultātā var sintezēties bioloģiski neaktīvi proteīni vai sintēze var nenotikt. Dažas mutācijas būtiski traucē organisma bioķīmiskos procesus un var pat izraisīt organisma bojāeju. Mutācijas ir arī evolūcijas priekšnoteikums. Tās var paaugstināt organisma izdzīvošanas spējas noteiktos apkārtējās vides apstākļos.

Svarīga zinātnes un tautsaimniecības joma ir *biotehnoloģija*. Biotehnoloģiskajos procesos, izmantojot mikroorganismus, šūnu kultūras vai šūnu komponentus, rūpnieciski iegūst dažādus produktus. Biotehnoloģijas svarīgākais novirziens ir *ģēnu inženierija*. Tā ir bioķīmisko metožu kopums, kuras izmanto, lai, izmainot DNS uzbūvi, iegūtu dabā neeksistējošus organismus un izmantotu tos dažādu vielu, piemēram, vitamīnu, antibiotiku un insulīna iegūšanai. Ar ģēnu inženierijas metodēm ir iegūti mikroorganismi, kuriem liela nozīme medicīnas un dabas aizsardzības problēmu risināšanā un kuras kā proteīnu avotu izmanto lopkopībā.



## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

1. Kā veidotas nukleīnskābes?
2. Kāpēc DNS pastāv dubultspirāles veidā?
3. DNS sastāvā 20% no kopējā organisko bāzu skaita ir timīns. Kuras bāzes skaits arī ir 20%? Atbildi pamatojiet!
4. Kā ir veidota nukleosoma, hromatīns un hromosoma?
5. Kādiem mērķiem un kādā veidā organisms izmanto DNS ietvertu ģenētisko informāciju?
6. Kas ir kodons un antikodons?
7. Kādi komponenti nepieciešami proteīnu biosintēzei?
8. Kādi ir mRNS *start* un *stop* kodoni? Kāda ir to nozīme proteīnu biosintēzē?
9. Polipeptīda fragmenta aminoskābju atlikumu secība ir –Asp–Met–Trp–Gly–. Kāds ir atbilstošais RNS un DNS fragments?
10. Kurā šūnas daļā notiek DNS replikācija, RNS un proteīnu biosintēze?
11. Cik mRNS un DNS nukleotīdu kodē 120 aminoskābju atlikumus saturošu proteīnu?
- 12.\* Uzrakstiet a) 2,4-dioksopirimidīna, b) 2-amino-6-oksopurīna, c) 4-amino-2-oksopirimidīna, d) 6-aminopurīna un e) 5-metil-2,4-dioksopirimidīna jeb 5-metiluracila struktūrformulu! Kādi ir šo bāzu triviālie nosaukumi?
- 13.\* Kofeīns ir bezkrāsas kristāliska viela ar kušanas temperatūru 235 °C. Kofeīns sublimējas un šķīst ūdenī. Tas atrodas kafijas pupiņās un tējas krūma lapās. Kofeīns ir centrālās nervu sistēmas stimulators. Uzrakstiet kofeīna (1,3,7-trimetil-2,6- dioksopurīna) struktūrformulu!
- 14.\* Urīnskābe (2,6,8-trioksopurīns) ir bezkrāsaina kristāliska viela, kas vāji šķīst ūdenī. Urīnskābe ir dzīvo organismu vielmaiņas produkts un labs organiskais slāpekļa mēslojums. Ļoti daudz urīnskābes satur putnu ekskrementi (līdz 25% no to sausas). Uzrakstiet urīnskābes struktūrformulu!
- 15.\* Barbitūrskābe (2,4,6-trioksopirimidīns) ir bezkrāsaina kristāliska viela, kas slikti šķīst ūdenī un organiskajos šķīdinātājos. Barbitūrskābes atvasinājumi, kuros pie 5-C atoma ir divi aizvietotāji, ir spēcīgi miega līdzekļi. Uzrakstiet barbitūrskābes un fenobarbitāla (5-etil-5-fenilbarbitūrskābes) struktūrformulu!
- 16.\* Dzīvajos organismos ir sastopami arī ribonukleotīdi GMF, CMF, UMF un dezoksiribonukleotīdi dAMF, dGMF, dCMF. Uzrakstiet viena minētā ribonukleotīda un viena dezoksiribonukleotīda struktūrformulu!
- 17.\* Cik reižu lielāks enerģijas daudzums izdalās ATF anhidrīdsaites hidrolīzes gaitā salīdzinājumā ar estersaites hidrolīzi?
- 18.\* Sildot DNS šķīdumu 85–100 °C temperatūrā, mainot tā pH vērtību, kā arī dažu ķīmisko reaģentu iedarbībā, līdzīgi kā proteīniem, notiek DNS denaturācija. Siltumenerģija kompensē dubultspirāli stabilizējošos spēkus, DNS atvijas, un kopumā sistēmas sakārtotība samazinās. Šī procesa rezultātā strauji samazinās šķīduma gaismas caurlaidība. Tāpēc temperatūru, kurā notiek DNS denaturācija (to sauc arī par DNS kušanas temperatūru), var noteikt spektrofotometriski, mērot šķīduma gaismas caurlaidību. Schematiski attēlojiet DNS denaturāciju! Paskaidrojiet, kāpēc, šķīdumu lēni atdzesējot, novēro tā gaismas caurlaidības palielināšanos!

- 19.\* Paskaidrojiet, kā dažādu organismu DNS denaturācijas temperatūru ietekmē to bāzu sastāvs! Kādā secībā pieaugs denaturācijas temperatūra, ja bāzu attiecība (A+T)/(G+C) cilvēka organisma DNS ir 1,50, vērša – 1,30 un kviešu dīgļa – 1,20?
- 20.\* Uridīns ir demetilēts timīns (nesatur metilgrupu pie 5-C atoma). Attēlojiet ūdeņraža saišu veidošanos starp komplementāro bāzu pāri uridīnu un adenīnu!
- 21.\* DNS fragmentā bāzu secība ir dA–T–C–G–A–A. Kāda ir bāzu secība atbilstošajā mRNS?
- 22.\* tRNS sintēzes gaitā daļa tās pirimidīna un purīna atvasinājumu (līdz 10%) pārvēršas par dažādiem citiem atvasinājumiem, t. s. minorajām bāzēm. Šīs bāzes pasargā nukleīnskābes no fermentu nukleāžu iedarbības, kura nukleīnskābes noārda. Uzrakstiet visbiežāk sastopamo minoro bāzu a) 5-metilcitozīna, b) 5-hidroksimetiluracila, c) 1-metilguanīna, d) 2-metiladenīna, hipoksantīna (6-okso-purīna) struktūrformulas! Paskaidrojiet, kādēļ tRNS “mūžs” ir daudzkārt ilgāks nekā mRNS “mūžs”, kura minorās bāzes praktiski nesatur! Kāda ir šīs parādības nozīme organismā?
- 23.\* Uzrakstiet triptofāna kodona un antikodona struktūrformulas!
- 24.\* Aminokābju kodēšanai svarīgākās kodonā ir pirmās divas bāzes, bet trešajai bāzei ir mazāka nozīme. Balstoties uz ģenētiskā koda tabulu (sk. 14.2. tab.), pamatojiet šo apgalvojumu!
- 25.\* Bāzu 5'→3' secība DNS fragmentā ir dAGCTGGGAC. Kāda ir bāzu secība mRNS? Kāda ir aminokābju secība atbilstošajā tripeptīdā?
- 26.\* Biosintēzes gaitā veidojas tetrapeptīds Phe–Ser–Ala–His. Kāda ir bāzu secība atbilstošajā mRNS un komplementārajā DNS?
- 27.\* Nukleīnskābju ūdens šķīdumi redzamajā gaismā ir bezkrāsaini, bet tie stipri absorbē UV starojumu (260 nm). Vai šī parādība ir saistīta ar UV starojuma mutagēno darbību?
- 28.\* Paskaidrojiet, kāpēc mRNS molekulas mutācijas skar miljoniem reižu biežāk nekā DNS molekulas?
- 29.\* 2/3 mutāciju gadījumu novēro nukleotīdu bāzes nomainītu ar citu bāzi. Piemēram, slāpekļskābe oksidē citozīnu par uracilu, tā aminogrupa tiek aizvietota ar hidroksilgrupu un pēc tam oksidēta par karbonilgrupu. DNS replikācijas vai mRNS biosintēzes procesā šāda uracila bāze veido komplementāru pāri nevis ar guanīnu, bet ar adenīnu. Uzrakstiet vienādojumu slāpekļskābes reakcijai ar DNS citozīna atlikumu un jauno komplementāro bāzu pāru veidošanās shēmu!

## 15. VIELMAIŅA UN ENERĢIJAS MAIŅA DŽĪVAJOS ORGANISMOS

*Mūsdienās ir noskaidrotas vairāk nekā 1000 dažādu ķīmisko reakciju, kuras norisinās cilvēka organismā. Lielākā daļa no tām norisinās visās organisma šūnās, un tās katalizē vieni un tie paši fermenti. Taču ir zināmas arī reakcijas, kas norisinās tikai kāda noteikta tipa šūnās. Lai izprastu organisma bioķīmiskos procesus, šīs reakcijas sagrupē. Sagrupēšanu veic pēc reakciju norises veida, svarīguma, kā arī pēc tā, kuras klases savienojumiem reakcijas ir raksturīgas. Bioķīmiskās reakcijas iedala arī atkarībā no to siltumefekta.*

Uzturs sastāv no daudzām organismam nepieciešamām vielām: uzturvielām, vitamīniem, minerālvielām un balastvielām. Svarīgākās uzturvielas ir *ogļhidrāti*, *proteīni* un *tauki*. Gremošanas sistēmā (mutes dobumā, kuņģī, zarnās) uzturvielas hidrolizējas. No proteīniem veidojas aminoskābes, no ogļhidrātiem – monosaharīdi, no taukiem – taukskābes un glicerīns. Hidrolīzes produkti zarnās uzsūcas un nokļūst asins un limfas plūsmā un no tās – organisma šūnās. Šūnās vielas noārdās par oglekļa(IV) oksīdu un ūdeni vai iesaistās organismam nepieciešamo vielu sintēzē.

Uzturā atrodas organismam svarīgas vielas – *vitamīni*. To nozīme organismā ir cieši saistīta ar bioķīmisko katalizatoru – fermentu darbību.

### 15.1. VITAMĪNI

*Vitamīni* ir vielas, kas nepieciešamas dzīvības procesu normālai norisei. Cilvēka organismā vitamīni neveidojas vai arī veidojas nepietiekamā daudzumā, tāpēc tie jāuzņem ar uzturu. Kaut arī organismam vitamīni vajadzīgi ļoti mazos daudzumos (parasti daži miligrami diennaktī), to trūkums uzturā rada nopietnus vielmaiņas traucējumus.

#### 15.1.1. VITAMĪNU VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS

Par vitamīniem uzskata aptuveni 30 savienojumus. Vitamīnu uzbūve ir daudzveidīga, un tie pieder pie dažādām savienojumu klasēm. Vitamīnus klasificē, tos

iedalot *ūdenī šķīstošos vitamīnos* un *taukos šķīstošos vitamīnos* (15.1. tab.). Šis iedalījums norāda arī uz pārtikas produktiem, kuros vitamīni ir sastopami.

**Ūdenī šķīstošie vitamīni**, piemēram, B grupas vitamīni un C vitamīns, pārsvarā atrodas augļu sulās. Savukārt **taukos šķīstošie vitamīni** – K, E, D un A grupas vitamīni galvenokārt sastopami pārtikas produktos ar samērā augstu tauku saturu, piemēram, sviestā, olas dzeltenumā, zivju eļļā un aknās. Mazāk taukos šķīstošo vitamīnu ir pienā un tā pārstrādes produktos.

Vitamīnu trūkums uzturā izraisa saslimšanas, ko sauc par *hipovitaminozēm* un *avitaminozēm* (15.1. tab.). Tad parasti novēro organisma novājināšanu, apetītes trūkumu, paaugstinātu jutīgumu pret infekcijas slimībām. Bieži novēro arī dažādas ādas slimības. Hipovitaminožu un avitaminožu cēlonis visbiežāk ir vienveidīgs uzturs vai arī slimības, kuru laikā ir traucēta vitamīnu uzsūkšanās organismā.

Daudzos gadījumos bioloģiskā aktivitāte piemīt nevis vitamīniem, bet gan to atvasinājumiem, t.s. *vitamīnu aktīvajām formām*, kuras veidojas organismā.

Vitamīnu aktīvo formu veidošanās traucējumi arī var būt par hipovitaminožu un avitaminožu cēloni. Tās parasti var izārstēt, lietojot uzturā pietiekamā vai palielinātā daudzumā trūkstošos vitamīnus. Hipovitaminožu un avitaminožu ārstēšanā vislabākos rezultātus iegūst, lietojot polivitamīnu preparātus, jo bioķīmiskie procesi, kuros piedalās vitamīni un to atvasinājumi, ir savstarpēji cieši saistīti.

Ūdenī šķīstošo vitamīnu lietošana uzturā tādos daudzumos, kas pat vairākkārt pārsniedz diennakts patēriņu, veselībai nav kaitīga. Ūdenī šķīstošo vitamīnu pārākums no organisma tiek izvadīts ar urīnu. Turpretī pārmērīgi lielās devās lietoti taukos šķīstošie vitamīni izšķīst šūnu membrānās un taukaudos, uzkrājas (akumulējas) tajos un var būt pat par saindēšanās cēloni (hipervitaminoze).

Vitamīni un to atvasinājumi ietilpst fermentu sastāvā. Trūkstot vitamīniem, fermenti nespēj darboties, t.i., tie nespēj katalizēt noteiktas vielmaiņas reakcijas. Tāpēc novēro hipovitaminozēm un avitaminozēm raksturīgos slimību simptomus.

### 15.1.2. ASKORBĪNSKĀBE

Jau 16. gadsimtā bija zināms, ka vienveidīgs uzturs, svaigu augļu un dārzeņu trūkums izraisa saslimšanu ar *skorbutu* jeb *cingu*. Visbiežāk ar to slimoja jūrnieki. Slimības pazīmes ir smaganu asiņošana, zobu izkrišana, organisma novājināšana, sāpes locītavās un to sapampums. Nāves cēlonis parasti ir sirds mazspēja.

Skorbutu var novērst, uzturā lietojot svaigus augļus, dārzeņus un it īpaši citrusaugļus. Tajos ir *askorbīnskābe* jeb *C vitamīns*. Sevišķi daudz askorbīnskābes ir upenēs, mežrozīšu paaugļos, krūmcidoniju (henomeļu) augļos, kivi un citronos. Askorbīnskābe sintezējas praktiski visos augu un dzīvnieku organismos, izņemot primātu, jūras cūciņas un cilvēka organismu.

Askorbīnskābi tīrā veidā izdalīja tikai 1928. gadā. Tā bija pirmais tīrā veidā iegūtais vitamīns.

## Svarīgākie vitamīni cilvēka uzturā

15.1. tabula

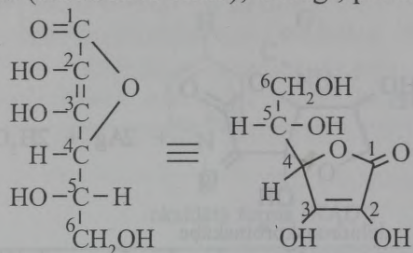
Apzīmējums	Nosaukums	Pārtikas produkti	Hipovitaminozes un avitaminozes pazīmes	Patērētais diennaktī, mg*
<b>Taukos šķīstošie vitamīni</b>				
A	Retinols	Olas dzeltenums, aknas, piena produkti, karotīnu saturoši augi**, zivju eļļa	Acu slimības, redzes un augšanas traucējumi, ādas un gļotādu slimības	1,5 – 2
D	Kalciferols	Olas dzeltenums, zivju eļļa, piens, veidojas ādā saules gaismas iedarbībā	Rahīts***, paaugstināta uzņēmība pret infekcijas slimībām, ādas tuberkuloze	0,025
K	Filohinons	Zaļie augi, aknas, tievo zarnu mikrofloras baktērijas	Asins sarecēšanas traucējumi	0,001
E	Tokoferoli	Augu eļļas, kāposti, salāti	Dzimumfunkciju traucējumi	(30)
<b>Ūdenī šķīstošie vitamīni</b>				
B <sub>1</sub>	Tiamīns	Raugi, klijas, olas dzeltenums	Beriberi slimība, svara zudums, ogļhidrātu vielmaiņas traucējumi, nervu slimības	1 – 2
B <sub>2</sub> grupa	Riboflavīns	Raugi, dārzeņi, piens, olas, aknas	Pelagrā, pavājināta ausu elpošana, redzes un augšanas traucējumi	1,5 – 2
	Niacīns, nikotīnskābes amīds	Vīsas augu un dzīvnieku šūnas	Pelagra	15 – 20
	Folijskābe	Raugi, aknas, spināti, sparģeļi, kāposti	Anēmija	1 – 2
	Pantotēnskābe	Raugi, aknas, kāposti, kartupeļi	Dermatīti, gļotādu bojājumi	(10)
B <sub>12</sub>	Ciānkobalamīns	Gaļa, pākšaugi	Anēmija	0,005 – 0,015
C	Askorbīnskābe	Svaigi augļi (upenes, mežrozīšu paaugļi citrusaugļi, krūmīdoniju augļi u.c.)	Skorbutis	30 – 100

\* Dažādos literatūras avotos norādītās devas vērtības var atšķirties.

\*\* Karotīni ir augu, piemēram, burkānu, tomātu, paprikas pigmenti. Aknās karotīnu molekulas šķeļas par divām A vitamīna molekulām, tāpēc karotīnus sauc par A vitamīna provitamīnu.

\*\*\* Kauli kļūst trausli un deformējas. To rada kalcija un fosfora vielmaiņas traucējumi.

Askorbīnskābes struktūras pētījumi rāda, ka to var uzskatīt par *monosaharīda atvasinājumu*. Askorbīnskābes struktūras pamatā ir skābekli saturošs pieclocēkļu cikls (furanozes cikls), līdzīgi, piemēram, kā monosaharīdam D-fruktofuranozei:



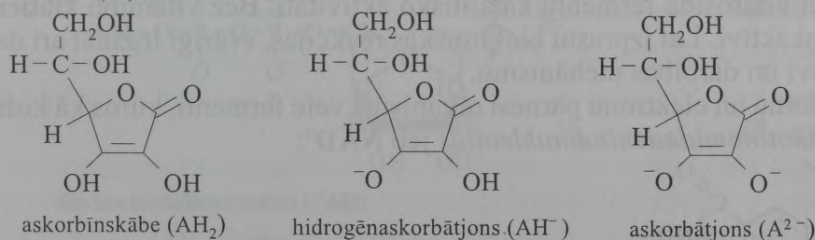
askorbīnskābe

No askorbīnskābes struktūrformulas redzams, ka tajā ir četras dažādas *funkcionālās grupas*: pirmējo un otrējo spirtu hidroksilgrupas, iekšmolekulāro esteru\* (laktonu) grupu un endiola grupa.

- *Pirmējo spirtu hidroksilgrupa* ir pie 6-C atoma.
- *Otrējo spirtu hidroksilgrupa* ir pie 5-C atoma.
- *Iekšmolekulārā estera (laktona) grupu* veido karbonilgrupa un skābekļa atoms starp 1-C un 4-C atomu.
- *Endiola grupu* veido *cis* stāvoklī izvietotās hidroksilgrupas pie 2-C un 3-C atoma un starp šiem atomiem esošā dubultsaite.

Askorbīnskābes *ķīmiskās īpašības* nosaka endiola grupa. Endiola hidroksilgrupas ir daudz aktīvākas par spirtu hidroksilgrupām.

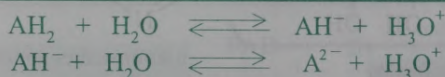
Askorbīnskābei piemīt *skābas īpašības*. No askorbīnskābes ( $AH_2$ ) endiola hidroksilgrupām vispirms atšķēļas viens protons un veidojas hidrogēnaskorbātānjons ( $AH^-$ ). Atšķēļoties otram protonam, veidojas askorbātjons ( $A^{2-}$ ):

askorbīnskābe ( $AH_2$ )hidrogēnaskorbātjons ( $AH^-$ )askorbātjons ( $A^{2-}$ )

Līdzīgi kā citas divvērtīgās skābes, askorbīnskābe veido divējādus sāļus: hidrogēnaskorbātus un askorbātus.

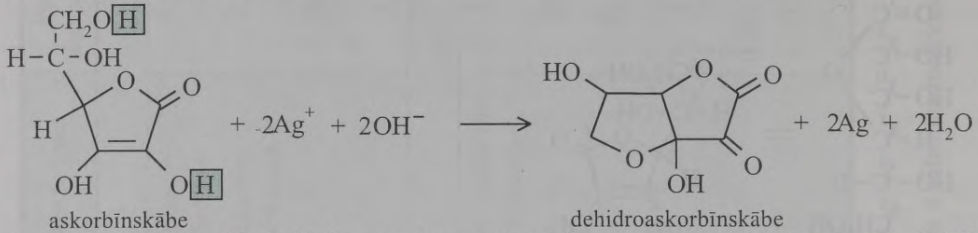
Endiola hidroksilgrupas viegli atšķēļ protonus, un tādēļ tās vairāk līdzīgas karboksilgrupu hidroksilgrupām nekā spirtu hidroksilgrupām.

Askorbīnskābes protolīzes vienādojumi:



\* Iekšmolekulārais esters veidojas, karboksilgrupai reaģējot ar tās pašas molekulas hidroksilgrupu.

Askorbīnskābe viegli *oksidējas* ar sudraba nitrāta amonjakālo šķīdumu. Oksidēšanās reakcijā no askorbīnskābes molekulas atšķēlas divi ūdeņraža atomi un veidojas dehidroaskorbīnskābe:



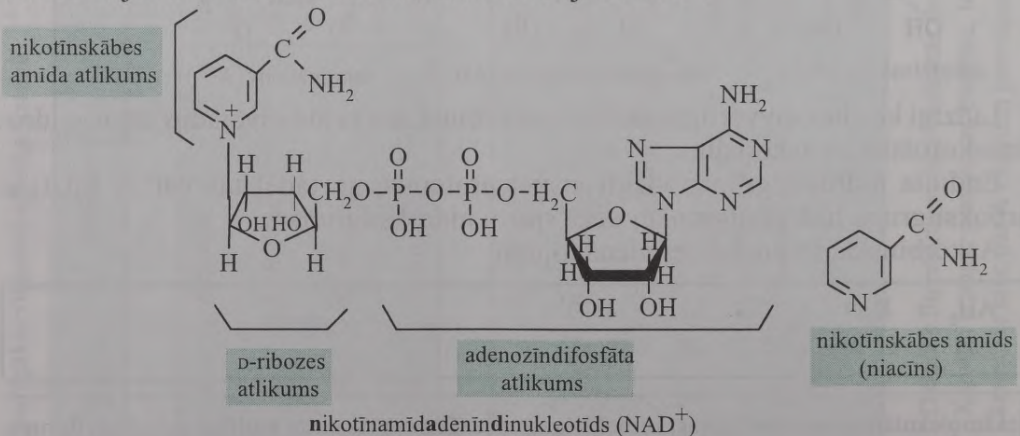
Askorbīnskābes *bioloģiskā nozīme* pamatojas uz tās spēju šūnās piedalīties fermentatīvajās reakcijās. Askorbīnskābe var viegli oksidēties par dehidroaskorbīnskābi, bet tā savukārt citās reakcijās var reducēties atkal par askorbīnskābi. Tā kā askorbīnskābe var iesaistīties arī nefermentatīvajās oksidēšanās-reducēšanās reakcijās un citās blakusreakcijās, tās patēriņš diennaktī salīdzinājumā ar citu vitamīnu patēriņu ir samērā liels (30–100 mg).

Organismā C vitamīns piedalās dzelzs un dažu aminoskābju vielmaiņā un atsevišķu hormonu sintēzē. C vitamīns palielina leukocītu aktivitāti un veicina arī imūnvielu veidošanos. Tādējādi iesnu un infekcijas slimību, piemēram, gripas gadījumā, tas sekmē izveseļošanos. Šādos gadījumos var lietot pat 1 gramu C vitamīna diennaktī. Bez tam C vitamīns šūnās aizkavē kancerogēno nitrozoamīnu veidošanos amīnu reakcijās ar nitrītiem. C vitamīnu ražo, izmantojot biotehnoloģiskās metodes.

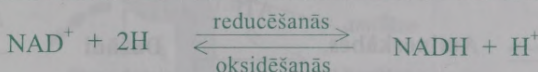
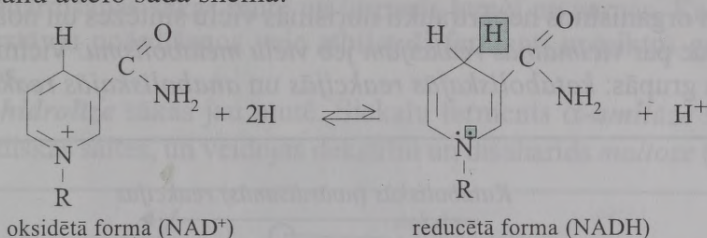
### 15.1.3. VITAMĪNI UN TO ATVASINĀJUMI KĀ KOFAKTORI

Lielākā daļa vitamīnu organismā pārvēršas par to aktīvajām formām. Vitamīni un to aktīvās formas veido kompleksus ar fermentiem. Vitamīni darbojas kā *kofaktori*, un tādējādi nodrošina fermentu katalītisko aktivitāti. Bez vitamīnu klātbūtnes šie fermenti ir neaktīvi. Lai izprastu bioķīmiskās reakcijas, svarīgi ir zināt arī dažu kofaktoru uzbūvi un darbības mehānismu.

Ūdeņraža atomu un elektronu pārnesei organismā veic fermenti, kuros kā kofaktors darbojas *nikotīnamīdenīdinukleotīds* jeb  $\text{NAD}^+$ :

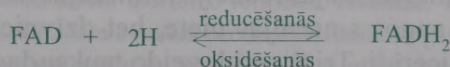
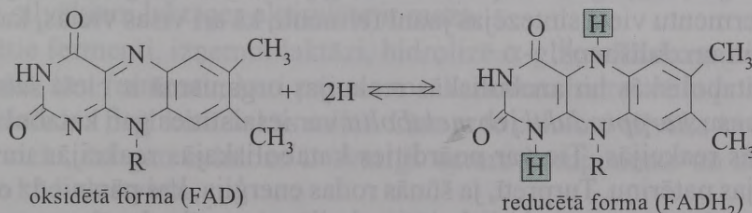
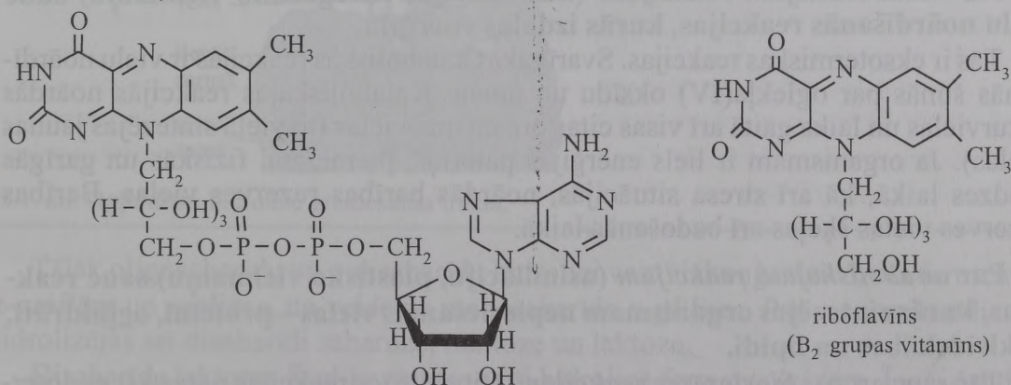


NAD<sup>+</sup> sintēzes izejviela ir B<sub>2</sub> grupas vitamīns *nikotīnskābes amīds* jeb *niacīns*. NAD<sup>+</sup> reducēšanu attēlo šāda shēma:



Ar NAD<sup>+</sup> nikotīnskābes amīda atlikumu saistās viens ūdeņraža atoms un otra ūdeņraža atoma elektrons. Reducētās formas NADH+H<sup>+</sup> enerģija organismā tiek izmantota organisko savienojumu reducēšanai un ATF sintēzei no adenozinādifosfāta ADP. Šajos procesos NADH oksidējas par NAD<sup>+</sup>.

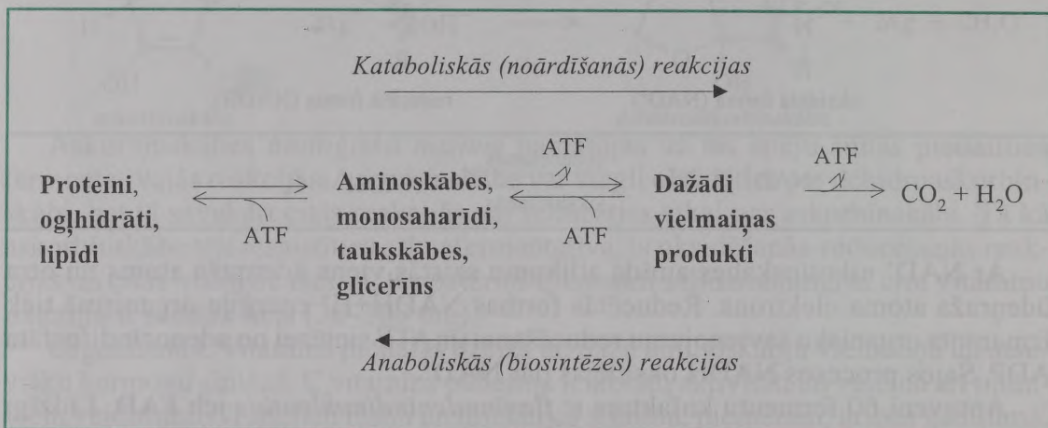
Aptuveni 60 fermentu kofaktors ir *flavīnadenīndinukleotīds* jeb **FAD**. Līdzīgi kā NAD<sup>+</sup>, arī FAD saturošie fermenti piedalās oksidēšanās-reducēšanās reakcijās un veic ūdeņraža atomu pārneši:



Svarīgākās no šīm reakcijām ir ūdeņraža atoma pārnešana *citronskābes ciklā* un *elpošanas ķēdē*.

## 15.2. BIOĶĪMISKĀS REAKCIJAS

Dzīvajos organismos nepārtraukti norisinās vielu sintēzes un noārdīšanās reakcijas. Tās sauc par *vielmaiņas reakcijām* jeb *vielu metabolismu*. Vielmaiņas reakcijas iedala divās grupās: *kataboliskajās reakcijās* un *anaboliskajās reakcijās*.



**Par kataboliskajām reakcijām (disimilāciju, enerģētisko vielmaiņu) sauc vielu noārdīšanās reakcijas, kurās izdalās enerģija.**

Tās ir eksotermiskas reakcijas. Svarīgākās kataboliskās reakcijas ir vielu noārdīšanās šūnās par oglekļa(IV) oksīdu un ūdeni. Kataboliskajās reakcijās noārdās uzturvielas un laika gaitā arī visas citas organisma vielas (to vietā sintezējas jaunas vielas). Ja organismam ir liels enerģijas patēriņš, piemēram, fiziskās un garīgās slodzes laikā, kā arī stresa situācijās, noārdās barības rezerves vielas. Barības rezerves vielas šķeļas arī badošanās laikā.

**Par anaboliskajām reakcijām (asimilāciju, plastisko vielmaiņu) sauc reakcijas, kurās sintezējas organismam nepieciešamās vielas – proteīni, ogļhidrāti, nukleīnskābes un lipīdi.**

Tās sauc arī par *biosintēzes reakcijām*. Biosintēzes reakcijas parasti ir endotermiskas reakcijas, t. i., tajās tiek patērēta enerģija. Anaboliskajās reakcijās aktivitāti zaudējušo fermentu vietā sintezējas jauni fermenti, kā arī visas vielas, kas nodrošina šūnu augšanu un dalīšanos.

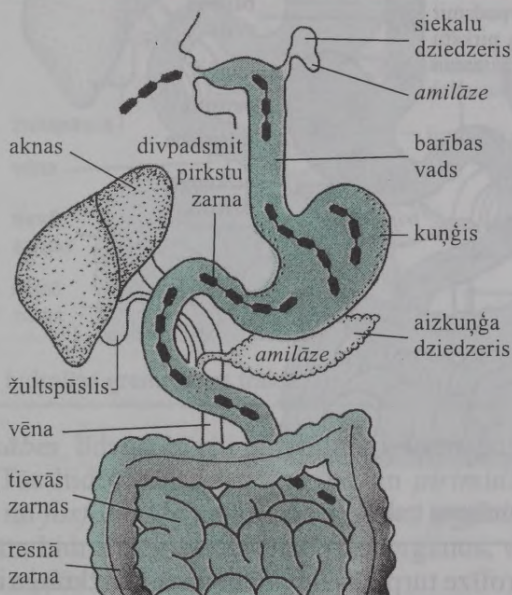
Vielu kataboliskās un anaboliskās reakcijas organismā ir cieši saistītas. Vielmaiņas procesu *starpprodukti* jeb *metabolīti* var iesaistīties gan kataboliskajās, gan anaboliskajās reakcijās. Tie var noārdīties kataboliskajās reakcijās un nodrošināt šūnu enerģijas patēriņu. Turpretī, ja šūnās rodas enerģija, kas pārsniedz organismam nepieciešamo daudzumu, anaboliskajās reakcijās sintezējas barības rezerves vielas. Piemēram, no D-glikozes augos sintezējas ciete, bet dzīvnieku un cilvēka organismā – glikogēns un triglicerīdi. Triglicerīdi veido taukaudus.

Vielu noārdīšanās reakcijās izdalītā enerģija tiek pārvērsta “enerģijas nesēja” ATF veidā. ATF savukārt tiek izlietots anaboliskajās reakcijās.

### 15.2.1. UZTURVIELU HIDROLĪZE GREMOŠANAS TRAKTĀ

Uzturvielu noārdīšanās sākas mutē un turpinās kuņģī un zarnās. Katras uzturvielu klases pārstāvju noārdīšanos veic atbilstoši fermenti noteiktos gremošanas sistēmas orgānos.

**Ogļhidrātu hidrolīze** sākas jau mutē. Siekalu ferments  $\alpha$ -*amilāze* šķeļ cietes  $\alpha(1\rightarrow4)$  glikozīdiskās saites, un veidojas dekstrīni un disaharīds *maltoze* (15.1. att.).



15.1. att. Ogļhidrātu hidrolīze gremošanas traktā.

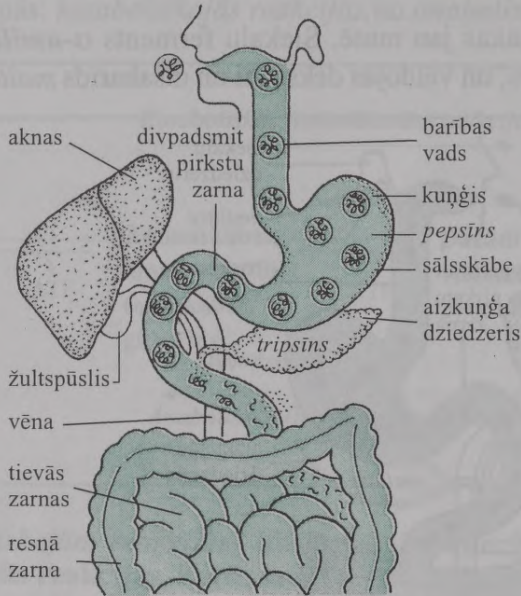
Tālāk oligosaharīdu un polisaharīdu hidrolīzi veic aizkuņģa dziedzera fermenti  $\alpha$ -*amilāze* un *maltāze*, un veidojas monosaharīds *D-glikoze*. Par monosaharīdiem hidrolizējas arī disaharīdi saharoze, maltoze un laktoze.

Disaharīda laktozes  $\beta$ -glikozīdisko saiti hidrolizē ferments *laktāze*. Īpaši daudz šī fermenta ir zīdaiņu gremošanas traktā, jo laktoze ir zīdaiņu galvenā uzturviela. Pieaugušiem cilvēkiem laktāzes aktivitāte ir maza.

Visi minētie fermenti, izņemot laktāzi, hidrolizē  $\alpha$ -glikozīdisko saiti. Taču cilvēka organismā nav fermentu, kuri par monosaharīdiem hidrolizētu polisaharīdu, piemēram, celulozes  $\beta$ -glikozīdiskās saites. Līdz ar to celulozi cilvēks nevar izmantot par uzturvielu, lai gan celuloze ir svarīgs uztura komponents un tā uzturā ir nepieciešama kā balastviela.

Celulozes  $\beta$ -glikozīdiskās saites hidrolizē ferments *celulāze*. To satur mikroorganismi, kas nodrošina koksnes puššanu. Bez tam celulāzi producējoši mikroorganismi atrodas termītos, kā arī atgremotājdzīvnieku, piemēram, govju un aitu kuņģī. Šie mikroorganismi celulozi kuņģa pirmajā nodalījumā izmanto par barības vielu un tur vairojas. Taču dzīvnieku kuņģa tālākajos nodalījumos šie mikroorganismi tiek šķelti un dzīvnieki tos savukārt izmanto par barības vielām.

**Proteīnu hidrolīze** sākas kuņģī. Kuņģa sienu šūnas izdala *kuņģa sulu*: **sālsskābi** un fermentus, no kuriem svarīgākais ir **pepsīns**. Sālsskābe proteīnus denaturē, un pepsīns hidrolizē tos par peptīdiem (15.2. att.).



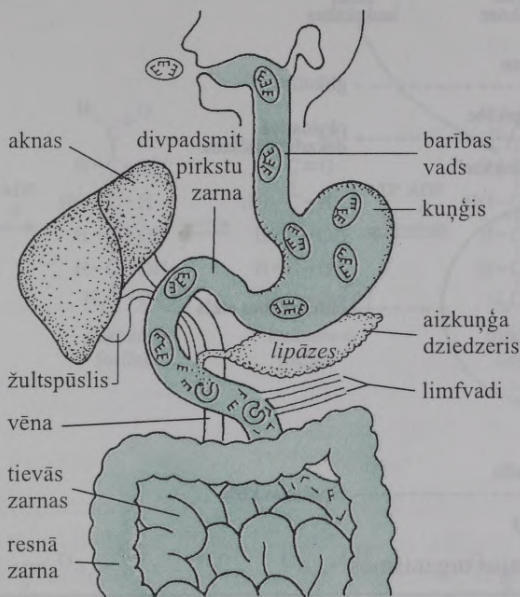
15.2. att. Proteīnu hidrolīze gremošanas traktā.

Proteīnu un peptīdu hidrolīze turpinās tievajās zarnās. Aizkuņģa dziedzerā izdalītais ferments **tripsīns** un citi tos hidrolizē par **aminoskābēm**.

Denaturēti proteīni fermentu iedarbībā vieglāk hidrolizējas nekā nenedenaturēti (natīvie) proteīni. Līdz ar to vārīti pārtikas produkti, piemēram, gaļa, zivis ir vieglāk sagremojami nekā nevārīti. Parasti proteolītiskie fermenti, piemēram, **pepsīns**, **himotripsīns**, **karboksilāzes** hidrolizē peptīdsaites noteiktās peptīdvirknes vietās. Pepsīns hidrolizē tās peptīdsaites, kuru veidošanā ar karboksilgrupu piedalījusies aminodikarbonskābe (glutamīnskābe vai asparagīnskābe), bet ar aminogrupu – aromātiskā aminoskābe. Himotripsīns šķēļ peptīdsaites, kuru veidošanā ar karboksilgrupu piedalījusies aromātiskā aminoskābe. Karboksilāzes no peptīda C gala pakāpeniski atšķēļ aminoskābju atlikumus.

**Lipīdu hidrolīze** sākas divpadsmitpirkstu zarnā aizkuņģa dziedzerā izdalīto fermentu **lipāžu** iedarbībā. Triglicerīdi vispirms hidrolizējas par diglicerīdiem, monoglicerīdiem un pēc tam par **glicerīnu** un **tauskābēm** (15.3. att.). Taču atšķirībā no proteīniem un oghidrātiem pēc uzsūkšanās zarnu sienā glicerīns un taukskābes atkal sintezējas par lipīdiem, kuri ir nepieciešami cilvēka organismam, un nokļūst limfā un pēc tam asinīs.

Tauku hidrolīzē un uzsūkšanās procesos, kas noris zarnās, svarīga nozīme ir žultij, kuru izdala aknas. Žults svarīgākā sastāvdaļa ir **žultsskābes**. Tās pārvērš taukus sīkos pilieniņos, t. i., emulgē taukus, aktivē fermentus lipāzes un tādējādi veicina tauku hidrolīzi.



15.3. att. Lipīdu hidrolīze gremošanas traktā.

**Nukleīnskābes**, līdzīgi kā citi biopolimēri, fermentu iedarbībā gremošanas traktā hidrolizējas. Tās hidrolizējas par *purīna* un *pirimidīna atvasinājumiem*, *ribozi*, *dezoksiribozi* un *fosforskābi* un zarnās uzsūcas organismā.

Uzturvielām hidrolizējoties gremošanas orgānos, veidojas *mazs enerģijas daudzums* un tas izdalās siltuma veidā.

### 15.2.2. UZTURVIELU NOĀRDIŠANĀS ŠŪNĀS

Organisma enerģijas patēriņš tiek segts, šūnās noārdoties organiskajām vielām, galvenokārt tām, kas veidojas, uzturvielām hidrolizējoties barības traktā.

Ogļhidrātu noārdīšanās šūnās notiek divos veidos.

- Pilnīga noārdīšanās par oglekļa(IV) oksīdu un ūdeni. To sauc par *aerobo noārdīšanos* (skābekļa klātienē) jeb *šūnas elpošanu*.
- Nepilnīga noārdīšanās bez skābekļa izmantošanas. To sauc par *anaerobo noārdīšanos* jeb *rūgšanu*.

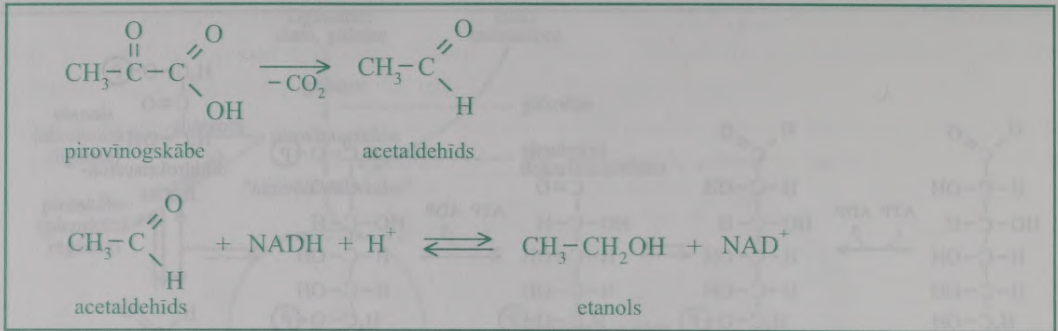
Aerobajam ogļhidrātu noārdīšanās procesam ir vairāki posmi: *glikolīze*, *pirovīnogskābes oksidatīvā dekarboksilēšana*, *citronskābes cikls* un *elpošanas ķēde*. Ogļhidrātu un tauku noārdīšanās parādīta 15.4. attēlā.

#### Glikolīze

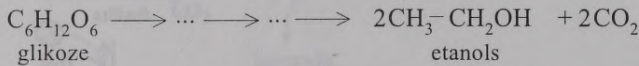
Daudzu secīgu reakciju rezultātā anaerobos apstākļos no D-glikozes veidojas *pirovīnogskābe*. D-glikozes noārdīšanos par pirovīnogskābi sauc par *glikolīzi*. Noārdoties 1 molam glikozes par pirovīnogskābi, atbrīvojas enerģija, kura tiek



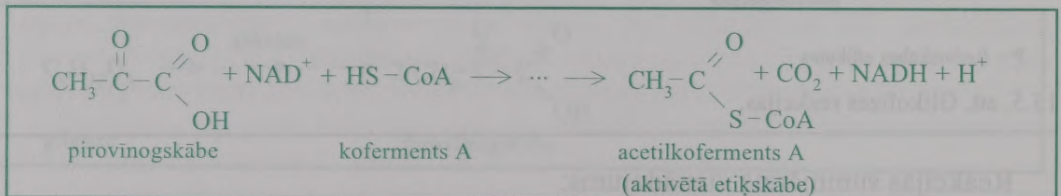




Reakcijas summārais vienādojums:



“*Aktivētās etiķskābes*” veidošanās no pirovīnogskābes norisinās dzīvnieku un cilvēka organismā aerobos apstākļos (skābeklis pietiekamā daudzumā). To sauc par pirovīnogskābes *oksidējošās dekarboksilēšanas* reakciju, jo no pirovīnogskābes atšķēlas oglekļa(IV) oksīds un ūdeņradis (NADH + H<sup>+</sup> veidā). Šajās reakcijās veidojas etiķskābe. Reakcijā ar *kofermentu A* (CoA-SH, tiola grupu saturošu kofermentu) etiķskābe veido tā saukto “aktivēto etiķskābi” jeb acetilkofermentu A:



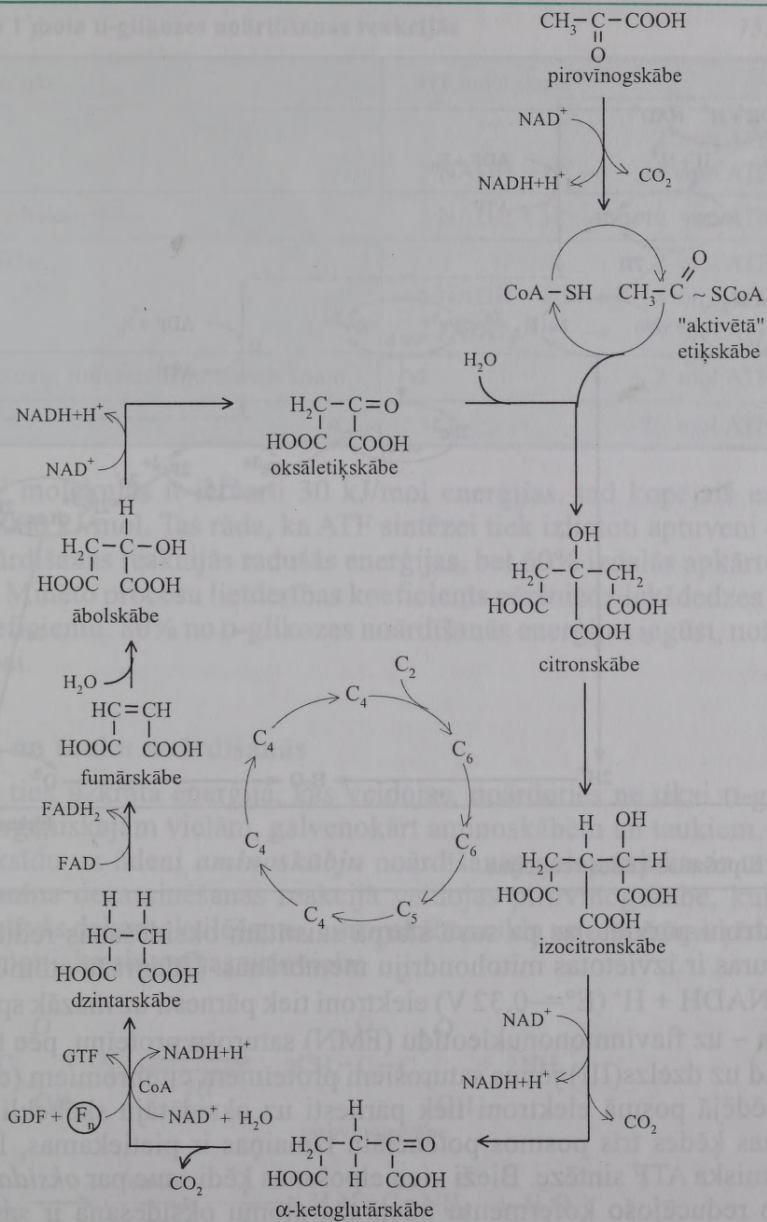
Etiķskābes atlikums (acetilgrupa) “aktivētās etiķskābes” veidā tālāk noārdās citronskābes ciklā.

Oksidējošās dekarboksilēšanas reakcijas norisinās mitohondrijos.

### Citronskābes cikls

Citronskābes cikla jeb Krebsa\* cikla reakcijas norisinās mitohondrijos (15.6. att. un 15.7. att.). Oksāletīķskābe no acetilkofermenta A saista acetilgrupu un veido citronskābi. Citronskābes ciklu veido daudzas secīgas reakcijas. Atšķeltos ūdeņraža atomus saista kofermenti NAD<sup>+</sup> un FAD. Bez tam eksotermisko reakciju gaitā veidojas guanozīntrifosfāts GTF. Tā saistītā enerģija ir ekvivalenta ATF enerģijai. Citronskābes cikla reakciju rezultātā veidojas oksāletīķskābe, un tā var atkal iesaistīties citronskābes cikla reakcijās.

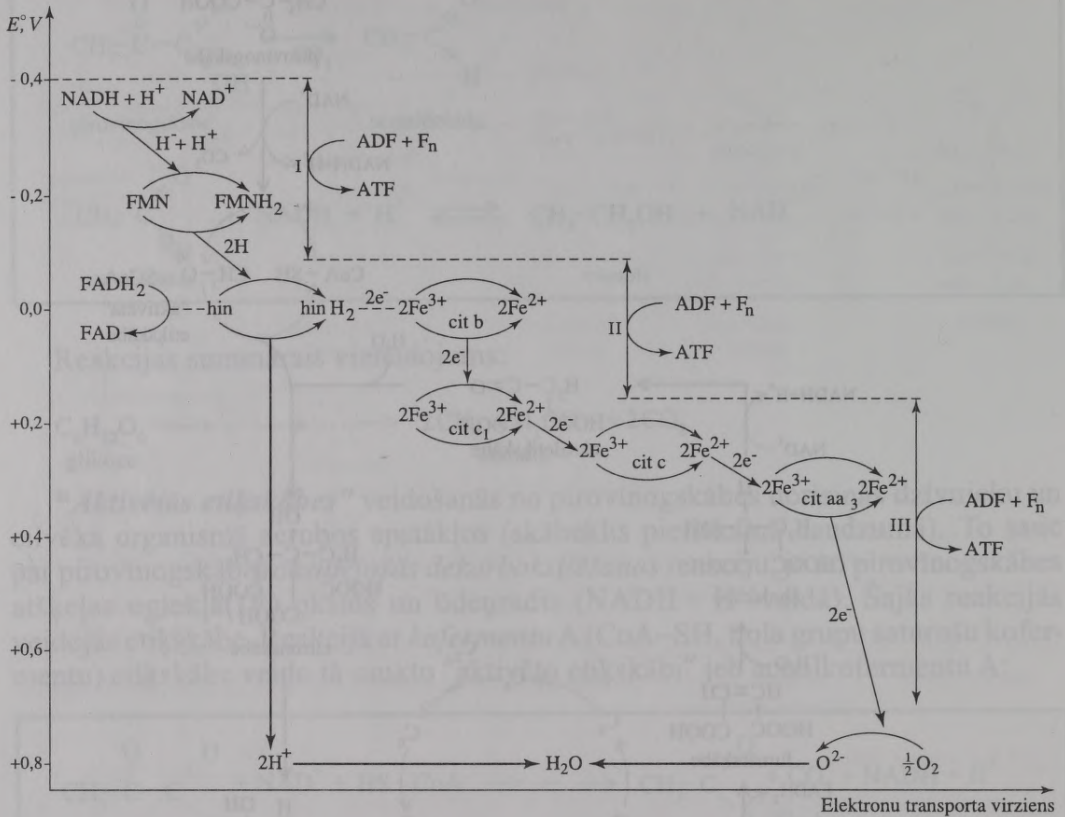
\* Hanss Ādolfs Krebss (1900–1981), vācu izcelsmes angļu bioķīmiķis.



15.6. att. Citronskābes cikla reakcijas.

### Elpošanas ķēde

Elpošanas ķēde ir oksidēšanās-reducēšanās reakciju virkne, kuru gaitā ar  $\text{FADH}_2$  un  $\text{NADH} + \text{H}^+$  saistītais ūdeņradis ar gaisa skābekli oksidējas par ūdeni. Šo pārvērtību var uzskatīt par "kontrolētu" ūdeņraža sadegšanas reakciju. Šī reakcija notiek pakāpeniski ar vairāku proteīnu un hinona starpniecību, kuri veido oksidēšanās-reducēšanās sistēmas (sk. 15.7. att.).



15.7. att. Elpošanas ķēdes reakcijas.

Elektroni pārvietojas pa savā starpā saistītām oksidēšanās-reducēšanās sistēmām, kuras ir izvietotas mitohondriju membrānās. Ūdeņraža atomu un elektronu donora  $\text{NADH} + \text{H}^+$  ( $E^\circ = -0,32 \text{ V}$ ) elektroni tiek pārnesti uz mazāk spēcīgiem reducētājiem – uz flavīnmononukleotīdu (FMN) saturošu proteīnu, pēc tam uz hinonu (hin), tad uz dzelzs(III) jonus saturošiem proteīniem citohromiem (cit). Elpošanas ķēdes pēdējā posmā elektroni tiek pārnesti uz oksidētāju skābekli ( $E^\circ = 0,82 \text{ V}$ ). Elpošanas ķēdes trīs posmos potenciālu izmaiņas ir pietiekamas, lai norisinātos endotermiska ATF sintēze. Bieži vien elpošanas ķēdi sauc par *oksidatīvo fosforilēšanu*, jo reducējošo kofermentu ūdeņraža atomu oksidēšana ir saistīta ar ADP fosforilēšanu (reakciju ar fosfātgrupu). Elpošanas ķēdes reakcijās no skābekļa un ūdeņraža, kurš saistīts savienojumos  $\text{NADH} + \text{H}^+$  un  $\text{FADH}_2$ , veidojas ūdens. Ūdens veidošanos var uzskatīt par ūdeņraža sadegšanas reakciju, ko kontrolē dzīvās šūnas.

### Enerģijas veidošanās ogļhidrātu noārdīšanas reakcijās

D-glikozes pilnīgas noārdīšanas reakcijās izdalās 2870 kJ/mol liels enerģijas daudzums. Aprēķini rāda (15.2. tab.), ka, šādi noārdoties 1 molam D-glikozes molekulu, veidojas 36 moli ATF molekulu.

ATF veidošanās 1 mola D-glikozes noārdīšanas reakcijās

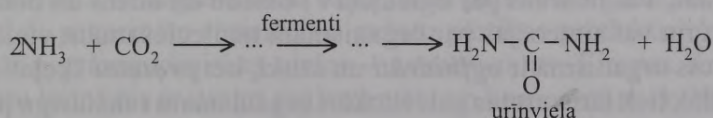
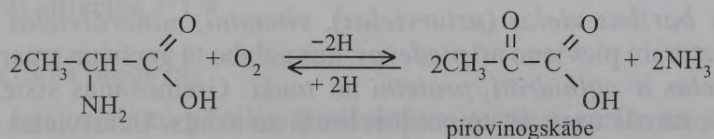
15.2. tabula

Metabolisma reakcijas	ATF molu skaits
Glikolīze	2 mol ATF
	$2 \text{ NADH} + \text{H}^+ \rightarrow 6 \text{ mol ATF}$
Oksidatīvā dekarboksilēšana	$2 \text{ NADH} + \text{H}^+ \rightarrow 6 \text{ mol ATF}$
Citronskābes cikls	2 mol ATF (GTF)
	$6 \text{ NADH} + \text{H}^+ \rightarrow 18 \text{ mol ATF}$
	$2 \text{ FADH}_2 \rightarrow 4 \text{ mol ATF}$
Vielu transports caur mitohondriju membrānām	- 2 mol ATF
Kopā	36 mol ATF

Tā kā ATF molekulās ir ietverti 30 kJ/mol enerģijas, tad kopējais enerģijas daudzums ir 1080 kJ/mol. Tas rāda, ka ATF sintēzei tiek izlietoti aptuveni 40% no D-glikozes noārdīšanas reakcijās radušās enerģijas, bet 60% izdalās apkārtējā vidē siltuma veidā. Minēto procesu lietderības koeficients pārsniedz iekšdedzes dzinēju lietderības koeficientu. 80% no D-glikozes noārdīšanās enerģijas iegūst, noārdoties pirovīnogskābei.

### Aminoskābju un tauku noārdīšanās

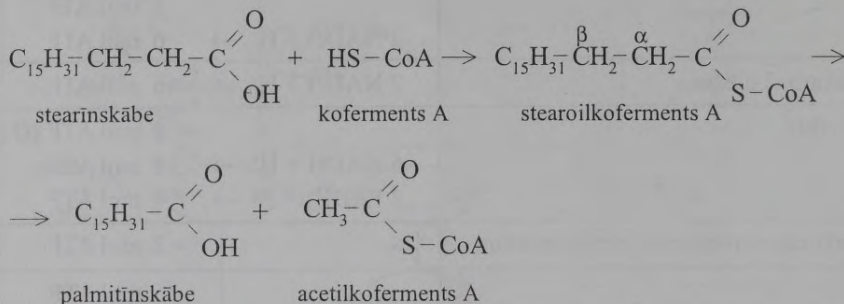
ATF veidā tiek uzkrāta enerģija, kas veidojas, noārdoties ne tikai D-glikozei, bet arī citām organiskajām vielām, galvenokārt aminoskābēm un taukiem. Līdz ar oglekļa(IV) oksīdu un ūdeni **aminoskābju** noārdīšanās galaprodukts ir urīnviela. Piemēram, alanīna dezaminēšanas reakcijā veidojas pirovīnogskābe, kura tālāk noārdās oksidatīvās dekarboksilēšanas, citronskābes cikla un elpošanas ķēdes reakcijās, bet no amonjaka sintezējas urīnviela:



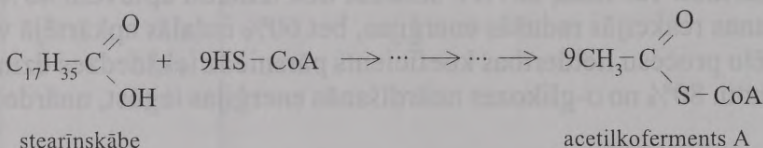
Aminoskābju noārdīšanas reakcijas norisinās aknās.

**Tauku** triglicerīdi ar asinīm un limfu nokļūst aknās un hidrolizējas par glicerīnu un taukskābēm. Taukskābes saistās ar kofermentu A, šķeļas un veido acetilkofermentu A un taukskābi, kurā ir par diviem oglekļa atomiem mazāk nekā izejvielā. Taukskābēs parasti ir nesazarota oglekļa atomu virkne, kurā ir pāra skaits oglekļa atomu. Šādā veidā taukskābes šķeļas daudzkārt, līdz visas to molekulas noārdās un

veidojas acetilkoferments A. Piemēram, no vienas stearīnskābes molekulas rodas deviņas acetilkofermenta A molekulas. Šajās reakcijās oksidējas taukskābju  $\beta$ -oglekļa atoms, tāpēc tās sauc par *taukskābju  $\beta$  oksidēšanos*:



Summārais vienādojums:



Taukskābju  $\beta$  oksidēšanās ir eksotermisks process. Acetilkoferments A iesaistās citronskābes ciklā un tālāk tiek noārdīts par oglekļa (IV) oksīdu un ūdeni. Otrs triglicerīdu hidrolīzes produkts glicerīns aknās arī var oksidēties un iekļauties citronskābes ciklā.

### 15.3. RACIONĀLS UZTURS UN TĀ ENERĢĒTISKĀ VĒRTĪBA

Mūsu uzturu veido *barības vielas (uzturvielas), vitamīni, minerālvielas un balastvielas*. Bez tam uzturam pievieno arī *piedevas*, kas uzlabo tā garšu un smaržu.

Svarīgākās *uzturvielas* ir *ogļhidrāti, proteīni un tauki*. Gremošanas sistēmā uzturvielas hidrolizējas, zarnās uzsūcas un nokļūst limfā un asinīs. Uzturvielas organisms izmanto divējādi. Tās noārdās par oglekļa(IV) oksīdu un ūdeni un nodrošina organismu ar enerģiju vai sintezējas par organismam nepieciešamām vielām. Galvenais enerģijas avots organismā ir *ogļhidrāti un tauki*, bet *proteīni* šķeļas par aminoskābēm, kuras tālāk tiek izmantotas galvenokārt organismam raksturīgo proteīnu sintēzei. Līdzīgi kā proteīnu pārvērtības organismā notiek arī uzturvielās esošo *nukleīnskābju* pārvērtības.

*Vitamīni* un *minerālvielas* organismam ir nepieciešamas nelielos daudzumos. *Balastvielas* ir, piemēram, pektīns un celuloze. Balastvielām ir svarīga nozīme kuņģa un zarnu normālā darbībā. *Piedevas* ir garšvielas un smaržvielas, tās nosaka barības garšu un smaržu, veicina apetīti un kuņģa sulas atdalīšanos. Dažas no tām pievieno ēdiena pagatavošanas laikā, piemēram, etiķi, vārāmo sāli.

### Uztura enerģētiskā vērtība

Enerģija, kas tiek patērēta dažādu organisma dzīvības procesu nodrošināšanai, veidojas divējādi. Pirmkārt, tā rodas, noārdoties uzturvielām un, otrkārt, noārdoties organisma barības rezerves vielām, piemēram, glikogēnam un triglicerīdiem.

Diennaktī ar uzturu uzņemamais enerģijas daudzums ir atkarīgs galvenokārt no organisma fiziskās un garīgās slodzes un ir robežās no  $1,3 \cdot 10^4$  līdz  $2,1 \cdot 10^4$  kJ (3000–5000 kcal). Pārtikas produktu enerģētiskā vērtība parasti ir norādīta uz to iesaiņojuma. Enerģētisko vērtību var arī aprēķināt, zinot pārtikas produktu sastāvu. Uzturvielu enerģētiskā vērtība ir šāda: proteīniem – 17,2 kJ/g, taukiem – 39,1 kJ/g un ogļhidrātiem – 16,8 kJ/g.

**Ogļhidrāti** nodrošina 50–60% organisma enerģijas patēriņa. Ogļhidrāti šūnās noārdās daudzās fermentatīvajās reakcijās. Šajās reakcijās kā kofaktors piedalās arī ūdenī šķīstošais  $B_1$  vitamīns. Tāpēc uzturā ieteicams par ogļhidrātu avotu lietot rupja maluma graudus un putraimus. Tajos atšķirībā no smalka maluma miltiem un saharozes ir ne tikai  $B_1$  vitamīns, kurš sekmē ogļhidrātu uzsūkšanos organismā, bet arī *balastvielas* un *minerālvielas*.

**Proteīni** veic ne tikai enerģētiskās funkcijas, bet arī nodrošina normālu slāpekli saturošu savienojumu vielmaiņu. Uztura proteīnus veidojošās aminoskābes tiek izmantotas šūnas proteīnu sintēzei. Vidēji diennaktī uzturā ieteicams lietot 45–55 g proteīnu. Augu proteīnus saturošie produkti ir vērtīgāki nekā dzīvnieku valsts proteīni. Salīdzinājumā ar gaļas produktiem tie mazākā daudzumā satur holesterīnu un tajos ir vairāk nepiesātināto taukskābju. Augstvērtīgi dzīvnieku valsts proteīnu avoti ir olas un piena produkti.

**Tauki** ir enerģētiski visbagātākā uzturviela. To enerģētiskā vērtība ir 2,5 reizes augstāka nekā ogļhidrātiem. Bez tam taukos ietilpst neaizstājamās taukskābes un taukos šķīstošie vitamīni. Ieteicamais tauku daudzums uzturā ir 60–90 g diennaktī.

Uzturam jābūt sabalansētam, tam ir jāsaturs visas organismam nepieciešamās uzturvielas, vitamīni, minerālvielas un balastvielas.

Dietologi uzskata, ka sabalansētā uzturā proteīniem, taukiem un ogļhidrātiem jābūt attiecībā 1:1:4.

### Pārtikas piedevas

Lai uzlabotu pārtikas produktiem ne tikai garšu, smaržu, bet arī izskatu un paildzinātu to uzglabāšanas laiku, tiem pārstrādes gaitā pievieno *piedevas*.

Lai pagarinātu rūpnieciski ražotu pārtikas produktu uzglabāšanas laiku, tiem bieži pievieno ķīmiskas vielas – *konservantus*. Eiropas Kopienas valstīs konservantu lietošana ir stingri reglamentēta un konservantu skaits ir ierobežots. Pārtikas konservanti, līdzīgi kā citas piedevas, pirms to ieviešanas tiek rūpīgi pārbaudīti, lai tie nekaitētu veselībai. Tomēr dažkārt konservanti var izraisīt alerģiju. Katram konservantam ir piešķirts tā sauktais E numurs (15.3. tab.).

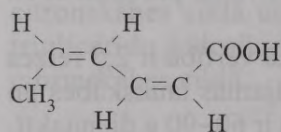
Lai novērstu pārtikas produktu, galvenokārt tajos esošo lipīdu oksidēšanos ar gaisa skābekli, tiem pievieno *antioksidantus*. Svarīgākais antioksidants ir jonols.

Atsevišķu pārtikas produktu izgatavošanas gaitā tiek pievienotas *saistvielas*, piemēram, ciete, un *emulgatori*, piemēram, monoglicerīdi un diglicerīdi.

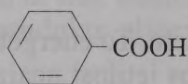
## Daži Eiropas Kopienas valstīs atļautie pārtikas konservanti

15.3. tabula

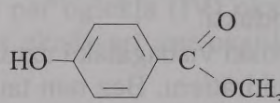
E numurs	Konservants	E numurs	Konservants
E 200	Sorbīnskābe	E 218	<i>p</i> -hidroksibenzoskābes metilesteris
E 201	sorbīnskābes nātrija sāls	E 219	<i>p</i> -hidroksibenzoskābes metilesterā nātrija sāls
E 202	sorbīnskābes kālija sāls	E 236	Skudrskābe
E 203	sorbīnskābes kalcija sāls	E 237	nātrija formiāts
E 210	Benzoskābe	E 238	kalcija formiāts
E 211	nātrija benzoāts	E 260	Etiķskābe
E 212	kālija benzoāts	E 261	kālija acetāts
E 213	kalcija benzoāts	E 262	kalcija acetāts
E 214	<i>p</i> -hidroksibenzoskābes etilesteris	E 270	Pienskābe
E 215	<i>p</i> -hidroksibenzoskābes etilesterā nātrija sāls	E 280	Propionskābe
E 216	<i>p</i> -hidroksibenzoskābes propilesteris	E 281	nātrija propionāts
E 217	<i>p</i> -hidroksibenzoskābes propilesterā nātrija sāls	E 282	kalcija propionāts



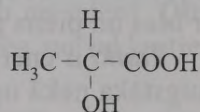
E 200



E 210



E 218



E 270

Svarīga nozīme ir pārtikas produktu *smaržai*. Dažas smaržvielas iegūst sintētiski. Rūpnieciski ražo, piemēram, mentolu un mentonu, kuriem ir piparmētru smarža.

Izskata uzlabošanai plaši izmanto *krāsvielas*. Parasti izmanto dabiskās krāsvielas, piemēram, karotīnu, hlorofilu, antociānu u. c.

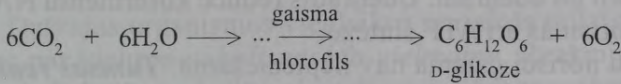
Pārtikas produktu ražošana nav iedomājama bez saldvielu izmantošanas. Visbiežāk lietotā saldviela ir saharoze, taču arvien plašāk tiek lietotas sintētiskās saldvielas, piemēram, saharīns un aspartāms. Sintētiskajām saldvielām nav uzturvērtības.

## 15.4. FOTOSINTĒZE

**Fotosintēze ir ķīmisks process, kurā no neorganiskajām vielām – no oglekļa(IV) oksīda un ūdens, izmantojot saules gaismas enerģiju, sintezējas organiskās vielas.**

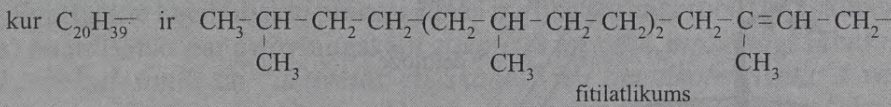
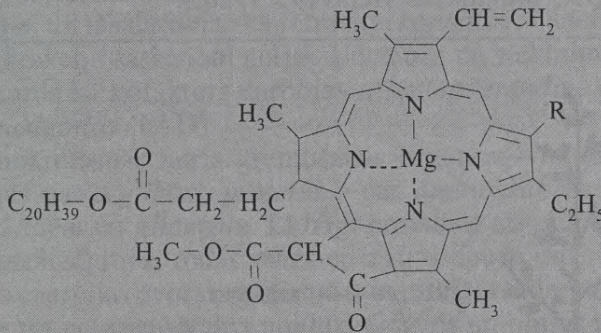
Par fotosintēzes galaproduktu parasti uzskata D-glikozi. Fotosintēze norisinās zaļajos augos, un to nodrošina šūnu hloroplastu pigments *hlorofils*.

Fotosintēzes summārais vienādojums ir šāds:



Izmantojot ar izotopu  $^{18}\text{O}$  iezīmētu ūdeni  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , ir noskaidrots, ka fotosintēzes procesā radies skābeklis atšķēļas no ūdens.

Augos ir sastopamas divas hlorofila formas – koši zaļā (hlorofils *a*) un dzeltenzaļā (hlorofils *b*). Abas formas viegli var atdalīt ar hromatogrāfiskajām metodēm. Hlorofila uzbūve ir līdzīga hemoglobīna hēma uzbūvei. Atšķirībā no hemoglobīna hēma molekulas centrā ir nevis dzelzs(II) jons, bet magnija jons.

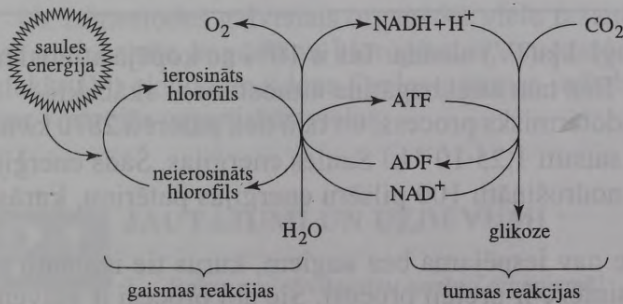


Ja R ir  $-\text{CH}_3$ , hlorofils *a*

ja R ir  $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ , hlorofils *b*

Hlorofils *a* atšķiras no hlorofila *b* ar to, ka ar vienu pirola gredzenu saistītas metilgrupas vietā hlorofilā *b* ir aldehīdgrupa.

Fotosintēzes reakcijas iedala *gaismas reakcijās* un *tumsas reakcijās* (15.8. att.).

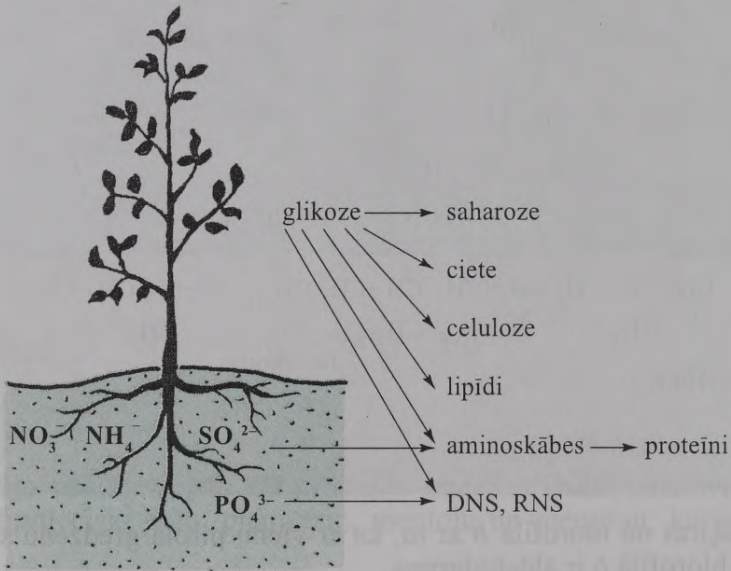


15.8. att. Fotosintēzes reakciju shēma.

**Gaismas reakcijās** gaismas fotoni ierosina hlorofilu un tas veic ūdens fotolīzi, t. i., ūdens šķelšanu par skābekli un ūdeņradi. Ūdeņradis reducē kofermentu  $\text{NAD}^+$  par  $\text{NADH} + \text{H}^+$ . Līdztekus norisinās arī ATF sintēze.

Tālāk fotosintēzes reakciju norisei gaisma nav nepieciešama. **Tumsas reakcijās** daudzu secīgu reakciju rezultātā sintezējas D-glikoze, pie tam vienā no reakcijām piedalās atmosfēras oglekļa(IV) oksīds. Tumsas reakcijās patērē gaismas reakcijās sintezēto  $\text{NADH}$  un ATF.

D-glikoze augos vispirms pārvēršas par saharozi un pēc tam par cieti un celulozi. D-glikoze iesaistās arī daudzās citās vielmaiņas reakcijās. Tā rezultātā veidojas citas organiskās vielas. Fotosintēze ir galvenais process, kurā uz Zemes no vienkāršām vielām – ūdens, oglekļa(IV) oksīda un neorganiskajiem sāļiem veidojas ogļhidrāti, proteīni, lipīdi un citas organiskās vielas (15.9. att.).



15.9. att. Ar fotosintēzi saistīto produktu veidošanās shēma.

Gadā augi saista  $2 \cdot 10^{14}$  kg oglekļa(IV) oksīda. Tas ir 10% no kopējā atmosfēras oglekļa(IV) oksīda daudzuma. Bez tam augi bagātina atmosfēru ar skābekli.

D-glikozes veidošanās ir endotermisks process, un tajā tiek patērēti 2870 kJ/mol enerģijas. Gadā uz Zemes tiek saistīti  $1,25 \cdot 10^{20}$  kJ Saules enerģijas. Šāds enerģijas daudzums pietiktu, lai 1 gadu nodrošinātu 100 pilsētu enerģijas patēriņu, kurās ir miljons iedzīvotāju katrā.

Cilvēka un dzīvnieku dzīve nav iespējama bez augiem, kurus tie izmanto par barību. Šūnu elpošana un fotosintēze ir pretēji procesi. Šie abi procesi ir galvenās sastāvdaļas oglekļa apritē, kas notiek dabā, tādēļ tos dažkārt sauc par planētas asinsriti.

## KOPSAVILKUMS

Dzīvajos organismos vienlaikus norisinās milzīgs skaits ķīmisko reakciju. Tās sauc par vielu *metabolismu* jeb *vielmaiņu*. Reakcijas organismā visbiežāk iedala *kataboliskajās reakcijās* jeb *vielu noārdīšanas reakcijās* un *anaboliskajās reakcijās* jeb *vielu biosintēzes reakcijās*.

Kataboliskajās reakcijās noārdās galvenokārt ar barību uzņemtās uzturvielas. Par enerģijas avotu organismā tiek izmantoti ogļhidrāti un tauki. Lai gan arī proteīnu aminoskābēm ir enerģētiskā vērtība, tomēr tās galvenokārt tiek izmantotas organismam raksturīgo proteīnu sintēzei.

Svarīga barības sastāvdaļa ir *minerālvielas* un *vitamīni*. To trūkums organismā var izraisīt smagas saslimšanas un pat nāvi. Vitamīni organismā pārvēršas par to *aktīvajām formām*, un tās darbojas kā fermentu *kofaktori*. Tādējādi vitamīni nodrošina bioķīmisko reakciju saskaņotu norisi. Ūdeņraža un elektronu pānesi organismā veic fermenti, kuros kā kofaktors darbojas *nikotīnadenīndinukleotīds* (NAD<sup>+</sup>) un *flavīnadenīndinukleotīds* (FAD).

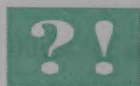
Uzturvielu noārdīšanās noris gremošanas orgānos – mutē, kuņģī un zarnās. *Ciete* hidrolizējas par *D-glikozi*, *proteīni* – par *aminoskābēm*, bet *tauku triglicerīdi* – par *taukskābēm* un *glicerīnu*. Līdzīgi norisinās arī nukleīnskābju hidrolīze. Uzturvielām hidrolizējoties, rodas mazs enerģijas daudzums. Tas izdalās siltuma veidā. Galvenais enerģijas avots organismā ir uzturvielu hidrolīzes produktu noārdīšanās šūnās, kur tās no zarnu trakta nokļūst ar asins un limfas plūsmu.

Svarīgākie kataboliskie procesi šūnās ir glikozes anaeroba (bez skābekļa klātienēs) noārdīšanās par pirovīnogskābi *glikolīzes* procesā, *pirovīnogskābes oksidatīvā dekarboksilēšanās* un "*aktivētās etiķskābes*" jeb *acetilkofermenta A veidošanās*. Tālāk aerobajās *citronskābes cikla* un *elpošanas ķēdes* reakcijās "*aktivētā etiķskābe*" noārdās par oglekļa(IV) oksīdu un ūdeni. Kataboliskajās reakcijās rodas enerģija, kura pārvēršas ATF iekšējā enerģijā un pēc tam tiek izmantota praktiski visu dzīvības procesu nodrošināšanai.

Anaboliskajās reakcijās sintezējas organismam raksturīgās vielas, piemēram, proteīni, ogļhidrāti un lipīdi, un tajās tiek patērēta enerģija.

Lai uzlabotu pārtikas produktu garšu, smaržu un pagarinātu to uzglabāšanas laiku, tiem pievieno *piedevas* – *konservantus* un *antioksidantus*, *saistvielas*, *garšvielas*, *smaržvielas*, *saldvielas* un *krāsvielas*.

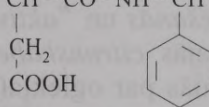
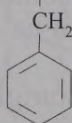
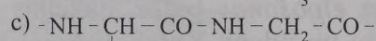
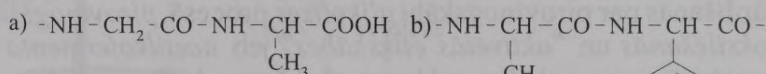
Uz zemeslodes galvenais organisko vielu rašanās veids ir *fotosintēze*. Šis process notiek zaļo augu šūnu hloroplastos, un to nodrošina pigments hlorofils. No oglekļa(IV) oksīda un ūdens Saules gaismas iedarbībā veidojas ogļhidrāti, bet no tiem – pārējās organiskās vielas.



## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

1. Raksturojiet vitamīnu nozīmi organismā!
2. Uzrakstiet C vitamīna disociācijas un oksidēšanās reakciju vienādojumus!
3. Raksturojiet C vitamīna nozīmi organismā!

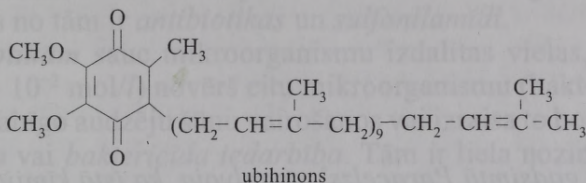
4. Raksturojiet šādu vielu: a)  $\text{NAD}^+$  un  $\text{NADH} + \text{H}^+$ , b)  $\text{FAD}$  un  $\text{FADH}_2$  nozīmi organismā!
5. Kā notiek šādu uzturvielu: a) ogļhidrātu, b) proteīnu, c) tauku hidrolīze gremošanas orgānos!
6. Kādi fermenti piedalās uzturvielu hidrolīzē?
7. Kādas reakcijas sauc par kataboliskajām reakcijām un kādas – par anaboliskajām reakcijām?
8. Raksturojiet galvenos ogļhidrātu noārdīšanās procesus šūnā: a) glikolīzi; b) alkoholisko rūgšanu; c) pienskābo rūgšanu; d) acetilkofermenta A veidošanos; e) citronskābes ciklu; f) elpošanas ķēdi!
9. Cik molu ATF un cik molu kofermentu  $\text{NADH} + \text{H}^+$  un  $\text{FADH}_2$  veidojas 8. jautājumā minētajos ogļhidrātu noārdīšanās procesos?
10. Raksturojiet aminoskābju un taukskābju noārdīšanos šūnās!
- 11.\* Raksturojiet fotosintēzes gaismas un tumsas reakcijas!
- 12.\* Kāda ir fotosintēzes nozīme dabā?
- 13.\* Ar kādām fizikālajām un ķīmiskajām metodēm var pagarināt pārtikas produktu uzglabāšanas laiku?
- 14.\* Kā veic konservēšanu, un kādus pārtikas produktus šādā veidā pārstrādā?
- 15.\* Paskaidrojiet, kādēļ augi naktī patērē skābekli!
- 16.\* Uzrakstiet reakcijas shēmu, kas parāda, kā no substrāta  $\text{H}_2\text{A}$  ar  $\text{NAD}^+$  un  $\text{NADH}_2 + \text{H}^+$  starpniecību var veikt ūdeņraža atomu pārnese uz substrātu B!
- 17.\* Kuri no fermentiem – pepsīns, himotripsīns vai karboksilāze veiks šādu dipeptīdu fragmentu hidrolīzi?



- 18.\* Kā fermentus, kas veic polipeptīdvirknes hidrolīzi, var izmantot proteīnu aminoskābju sastāva un secības noteikšanā?
- 19.\* D-glikozei noārdoties par pienskābi, izdalās 196 kJ/mol liels enerģijas daudzums. Daļa no šīs enerģijas (40%) tiek izmantota ATF sintēzei, bet daļa (60%) izkļiedējas apkārtējā vidē. Cik molu ATF veidojas, 1 molam glikozes noārdoties par pienskābi?
- 20.\* Cietes hidrolīzi par maltozi rauga šūnās veic ferments diastāze, bet tās hidrolīzi par glikozi katalizē ferments maltāze. Uzrakstiet cietes hidrolīzes reakciju vienādojumus!
- 21.\* Cik molu ATF veidojas, 1 molam glikozes noārdoties par etanolu?
- 22.\* Cik molu ATF un  $\text{NADH} + \text{H}^+$  veidojas, 1 molam glikozes noārdoties par acetilkofermentu A?
- 23.\* Citronskābes viena cikla reakcijās oksidējas viena "aktivētās etiķskābes" molekula, t. i., viena acetilgrupa, un veidojas divas oglekļa(IV) oksīda molekulas.

Nosakiet, cik molu GTF,  $\text{NADH} + \text{H}^+$  un  $\text{FADH}_2$  veidojas, noārdoties a) 1 molam "aktīvētās etiķskābes", b) 1 molam glikozes!

- 24.\* Aprēķiniet, cik reizi efektīvāka ir glikozes aerobā noārdīšanās salīdzinājumā ar anaerobo noārdīšanos!
- 25.\* Ubihinons ir hinona atvasinājums.



Uzrakstiet tā reducētās formas (hidrohinona) veidošanās vienādojumu! Paskaidrojiet, kā notiek hidrohinona oksidēšanās par hinonu!

- 26.\* Kuri elpošanas ķēdes komponenti veic ūdeņraža atomu un elektronu pārnēsi, kuri – ūdeņraža atomu un kuri – tikai elektronu pārnēsi?

## 16. BIOĻĢISKI AKTĪVĀS VIELAS

*Jau 16. gadsimtā Paracelsus\* apgalvoja, ka īstā ķīmija ir nevis zelta pagatavošana, bet gan zāļu iegūšana. Agrāk bioloģiski aktīvo vielu atlase notika empīriski un ārstniecības līdzekļu atklāšanai bieži vien bija gadījuma raksturs. Mūsdienās medicīnas rīcībā ir plašs dabisko un sintētisko ārstniecības vielu klāsts slimību profilaksei, diagnosticēšanai un ārstēšanai.*

*Lai palielinātu lauksaimnieciskās produkcijas ražošanu, lieto bioloģiski aktīvas vielas – pesticīdus. Svarīgākie pesticīdi ir insekticīdi un herbicīdi, kurus izmanto cīņai pret kukaiņiem un nezālēm. Šo ķīmisko vielu izmantošana ir viens no apkārtējās vides piesārņošanas cēloņiem. Tāpēc svarīgi ir izstrādāt efektīvus, selektīvas darbības, ekoloģiski nekaitīgus pesticīdus.*

Daudzi savienojumi, it īpaši mazmolekulāras vielas, mazās koncentrācijās spēj būtiski ietekmēt dzīvo organismu vielmaiņas procesus. Svarīgākie no tiem ir ārstniecības līdzekļi un pesticīdi.

### 16.1. ĀRSTNIECĪBAS LĪDZEKĻI

Ārstniecības līdzekļi ietilpst viena vai vairākas ķīmiskas vielas, kuras iedarbojas uz organismu.

Visplašāk ārstniecības līdzekļus izmanto slimību ārstēšanai. Citus ārstniecības līdzekļus, piemēram, vakcīnas, vitamīnus un mikroelementus, izmanto slimību profilaksei. Bez tam ir ārstniecības līdzekļi, kurus rekomendē praktiski veseliem cilvēkiem un kuri regulē organismā norisošos procesus, piemēram, gremošanas procesu.

#### 16.1.1. SVARĪGĀKĀS ĀRSTNIECĪBAS VIELU GRUPAS

Par ārstniecības vielām izmanto vairākus tūkstošus vielu. Tās iegūst sintētiski, izdala no augiem, dzīvniekiem vai minerālvielām. Ārstniecības vielas neveido kādu noteiktu vielu klasi, un tās nevar iedalīt grupās pēc to ķīmiskās uzbūves. Iedalījuma

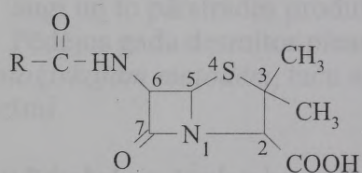
\* Paracelsus (1493–1541), ārsts, ķīmiķis, dabaspētnieks.

pamatā parasti izvēlas to bioloģiskās iedarbības veidu. Visplašāk pazīstamās ārstniecības vielu grupas ir *antibiotikas un citi antibakteriālie līdzekļi, sirds un asinsvadu līdzekļi, nervu sistēmu ietekmējošie līdzekļi – neirotropie līdzekļi un pretsāpju līdzekļi – analgētiskie līdzekļi.*

Infekcijas slimību ārstēšanai plaši lieto sintētiski iegūtās antibakteriālās vielas. Svarīgākās no tām ir *antibiotikas un sulfanilamīdi.*

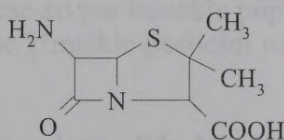
Par *antibiotikām* sauc mikroorganismu izdalītās vielas, kas mazās koncentrācijās ( $10^{-3} - 10^{-2}$  mol/l) novērš citu mikroorganismu (baktēriju, vīrusu, zemāko sēņu) un ļaundabīgo audzēju šūnu vairošanos vai izraisa to bojāeju. Antibiotikām ir *bakterostatiska vai baktericīda iedarbība.* Tām ir liela nozīme infekcijas slimību ārstēšanā.

*Penicilīnu* sākotnēji ieguva no zilganpelēkā pelējuma sēņu kolonijām. Pārbaudes klīnikā parādīja, ka tas ir efektīvs līdzeklis strutojošu brūču, difterijas, meningīta un citu infekcijas slimību ārstēšanā. Rūpnieciski penicilīnu sāka ražot 1941. gadā. No pelējuma sēnēm ir iegūti vairāki penicilīna grupas savienojumi. Tie satur kondensētus  $\beta$ -laktāma (cikliska karbonskābes amīda) un tiazolīna ciklus. Atšķiras tikai to sānvirkne pie 6-C atoma:



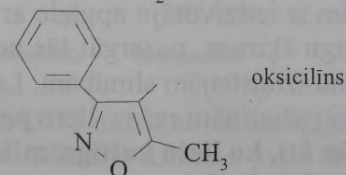
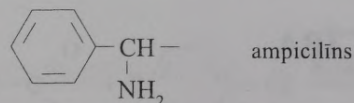
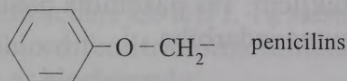
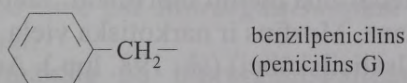
$\beta$ -laktāma cikls    tiazolīna cikls

penicilīnu vispārīgā formula



6-aminopenicilīnskābe

kur R ir



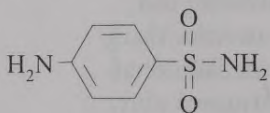
Pelējuma sēnēs visbiežāk sastopams penicilīns G. Slimību ierosinātāji ar laiku antibiotikām pielāgojas un antibiotikas vairs nespēj ietekmēt to vairošanos.

Izveidojas tā sauktā *izturība* jeb *rezistence*. Mikroorganismu spēja pielāgoties ir par iemeslu tam, ka nepieciešams pastāvīgi pilnveidot antibiotiku klāstu.

Penicilīnu ķīmiskā sintēze ir dārga, tāpēc to rūpnieciskai ražošanai izmanto biotehnoloģijas metodes. Vispirms ar pelējuma sēņu līdzdalību iegūst penicilīnu G, kuru fermentu klātienē hidrolizē par 6-aminopenicilīnskābi. Pēc tam ar ķīmiskajām metodēm sintezē penicilīnus ar citām sānvirknēm pie 6-C atoma un veic to īpašību pārbaudi. Šādā veidā iegūst penicilīnus, kuri ir aktīvāki, stabilāki un ar daudzveidīgāku iedarbību nekā agrāk lietotie savienojumi.

Ārstējot infekcijas slimības ar antibiotikām, mikroorganismi var arī izdzīvot, no jauna savairoties un izraisīt atkārtotu infekciju, kuru ar to pašu antibiotiku vairs nevar novērst. Tāpēc ir jālieto tikai tās antibiotikas, ko nosaka ārsts, ievērojot norādītās devas.

**Sulfanilamīdi** (*sulfamīdpreparāti*) ir sintētiski antibakteriālie līdzekļi. Antibakteriālās īpašības vispirms atklāja vienkāršākajam sulfanilamīdu pārstāvim *streptocīdam* jeb *sulfanilamīdam*. Mūsdienās ir sintezēti vairāk nekā 6000 sulfanilamīdu, bet medicīnas praksē izmanto aptuveni 20 šīs grupas savienojumu.



streptocīds  
(sulfanilamīds)

**Sirds un asinsvadu līdzekļi** izmaina asinsspiedienu, ietekmē sirdsdarbību un asinsvadu tonusu. Piemēram, nitroglicerīns paplašina sirds un smadzeņu asinsvadus.

Liela ārstniecības vielu grupa ir **nervu sistēmu ietekmējošas vielas**. Kā nomie- rinošs līdzeklis, piemēram, darbojas baldriāna tinktūra.

Bieži saslimšanas simptoms ir sāpes. Lai tās novērstu, lieto **pretsāpju līdzekļus** (analgētiskos līdzekļus). Stipra pretsāpju iedarbība piemīt morfīnam. Taču, to ilgstoši lietojot, var izveidoties slimīga pierašana. Morfīns ir narkotiska viela. Analgētiska iedarbība piemīt arī aspirīnam (acetilsalicilskābei) (sk. 198. lpp.). Aspirīns ir viens no visbiežāk lietotajiem ārstniecības līdzekļiem. Tas pazemina paaugstinātu ķermeņa temperatūru, un tam piemīt pretiekaisuma iedarbība.

## 16.2. ĶĪMIJA UN LAUKSAIMNIECĪBA

Viena no zemeslodes globālajām problēmām ir iedzīvotāju apgāde ar pārtiku. Tāpēc ir svarīgi izveidot augstražīgas kultūraugu šķirnes, pasargāt tās no kaitēkļiem – no kukaiņiem, nezālēm un mikroorganismu izraisītajām slimībām. Lai cīnītos pret kaitēkļiem, nezālēm un slimībām, kā arī lai palielinātu ražas, lieto **pesticīdus**.

**Pesticīdi ir bioloģiski aktīvi ķīmiski preparāti, ko lieto kaitīgu mikroorganismu, augu un dzīvnieku apkarošanai lauksaimniecībā.**

Atkarībā no iedarbības veida pesticīdus iedala vairākās grupās: **insekticīdi** (iznīcina kaitēkļus), **herbicīdi** (iznīcina nezāles), **fungicīdi** (iznīcina sēnes), **akaricīdi**

(iznīcina ērces), **zoocīdi** (iznīcina grauzējus), **baktericīdi** (iznīcina mikroorganismus).

Kopš seniem laikiem ir zināmi tādi pesticīdi kā *sērs*, *tabaka* un *bordo šķīdums* (vara(II) sulfāta šķīduma un kalcija hidroksīda suspensija ūdenī). Sākot ar šī gadsimta 40. gadiem, plaši lieto *sintētiskos pesticīdus*. Tiem piemīt būtisks trūkums – lauksaimniecības kultūru kaitēkļi pierod pie attiecīgā pesticīda. Piemēram, pēc 10 gadu ilgas lietošanas insekticīda deva vēlamā efekta sasniegšanai ir jāpalielina 100 reizi. Tāpēc ir jāizstrādā arvien jauni un jauni efektīvi pesticīdi. Tiem jāatbilst vairākām prasībām.

- Pesticīdiem jābūt ar augstu bioloģisko aktivitāti, lai vēlamu efektu sasniegtu ar mazu pesticīda devu.
- Pesticīdiem jāpiemīt selektīvai iedarbībai uz noteiktu kaitēkļu un nezāļu sugu.
- Pesticīdi un to vielmaiņas produkti nedrīkst būt toksiski vai arī tiem jābūt maztoksiskiem attiecībā pret dzīvniekiem un cilvēkiem.
- Pesticīdiem ātri jānoārdās apkārtējās vides un augsnes mikroorganismu iedarbībā (vienas veģetācijas periodā, laikā līdz ražas novākšanai). Uzturā izmantojamie augi un to pārstrādes produkti nedrīkst saturēt pesticīdus.

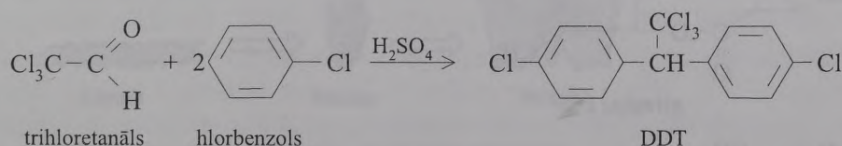
Pēdējos gadu desmitos pieaug interese arī par kaitēkļu populāciju regulēšanu ar *bioloģiskajām metodēm*, taču sintētiskie ķīmiskie pesticīdi joprojām saglabā savu nozīmi.

### 16.2.1. INSEKTICĪDI

#### **Insekticīdi ir ķīmiskie preparāti kaitīgo kukaiņu iznīcināšanai.**

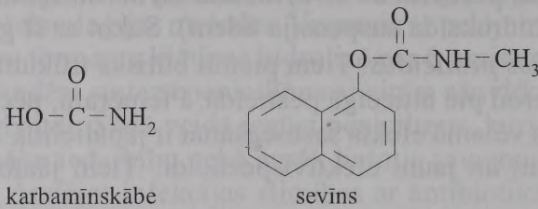
Ogļūdeņražu halogēnatvasinājumi ir pirmie insekticīdi, kurus sāka ražot rūpnieciski. Tos sauc par **hlororganiskajiem insekticīdiem**, un tie ir *pirmās paaudzes insekticīdi*.

Svarīgākais no hlororganiskajiem insekticīdiem ir 2,2-bis-(4-hlorfenil)-1,1,1-trihloretāns jeb DDT. Tā saīsinātais nosaukums DDT radies no triviālā nosaukuma **dihlorodifeniltrihlormetilmetāns**. DDT var viegli iegūt hlorāla (trihloretanāla) reakcijā ar hlorbenzolu:



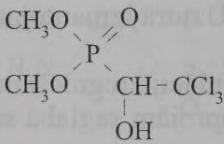
Tā kā DDT uzkrājas (akumulējas) dzīvnieku un cilvēka organismā, tas ir kaitīgs veselībai. Mērenā klimata joslā DDT ir stabils savienojums, kas apkārtējā vidē noārdās tikai vairāku gadu desmitu laikā. Mūsdienās tā lietošana lielākajā daļā attīstīto valstu ir aizliegta. Minēto īpašību dēļ arī citu ogļūdeņražu hloratvasinājumu lietošana samazinās un, domājams, tuvākajā laikā tie zaudēs savu praktisko nozīmi.

Pirmās paaudzes insekticīdi ir arī **karbamīnskābes atvasinājumi**. To negatīvā īpašība ir lēnā noārdīšanās augsnē. Svarīgākais no šīs grupas insekticīdiem ir sevīns:

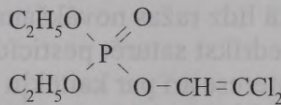


Sevīnu izmanto kokvilnas, lopbarības kultūru, dārzeņu un augļu kaitēkļu iznīcināšanai.

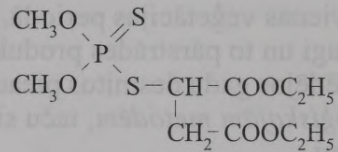
Otrās paaudzes insekticīdi ir **fosforskābes, tiofosforskābes un ditiofosforskābes esteri**. Tos sauc par **fosfororganiskajiem insekticīdiem**. Svarīgākie no tiem ir **karbofoss, dihlorfoss un hlorofoss**. Karbofosu izmanto cīņai pret koku, dārzeņu un dekoratīvo augu kaitēkļiem, bet dihlorfosu izmanto kaitēkļu apkarošanai dzīvojamajās telpās.



hlorofoss



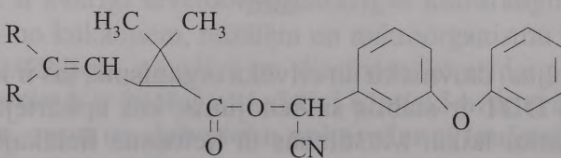
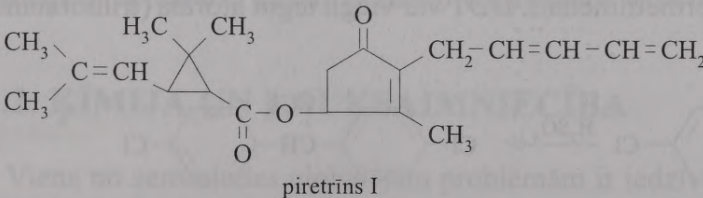
dihlorfoss



karbofoss

Fosfororganiskie insekticīdi efektīvi darbojas mazās koncentrācijās, tie ir vienkārši iegūstami, un apkārtējā vidē tie ātri inaktivējas (hidrolizējas). Līdzīgi kā hlororganisko insekticīdu arī fosfororganisko insekticīdu iedarbība nav selektīva un ar laiku izveidojas pret tiem izturīgas kaitēkļu populācijas.

Trešās paaudzes insekticīdi ir **piretrīna atvasinājumi**. No krizantēmu ziediem izdalīts insekticīds **piretrīns I**. Tā kā piretrīns saules gaismā ātri noārdās, ir sintezēts milzīgs skaits tā analogu, tai skaitā **cipermetrīns** un **deltametrīns**. Deltametrīna aktivitāte aptuveni 1000 reīzu pārsniedz piretrīna I aktivitāti. Deltametrīns ir stabils pret saules gaismas iedarbību.



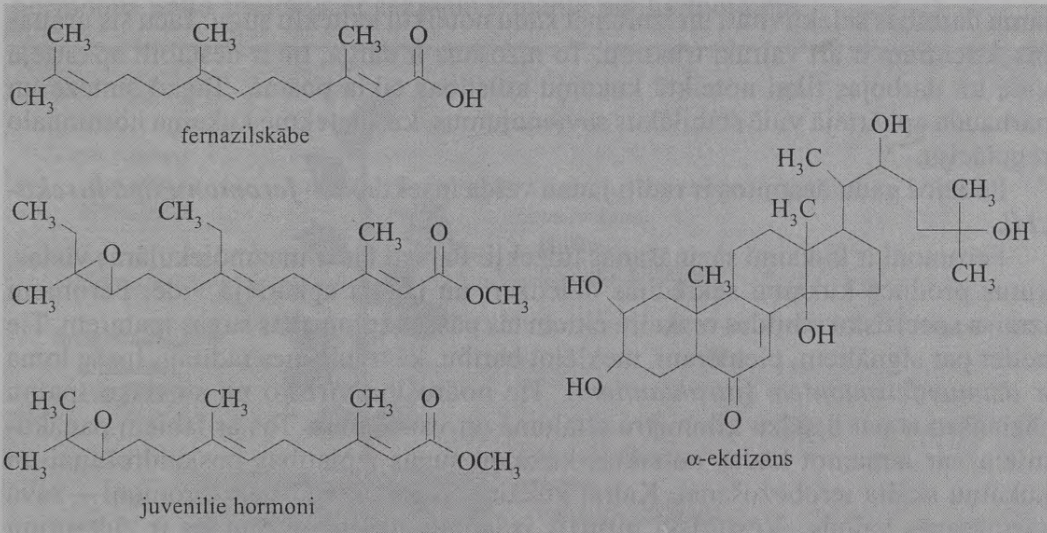
ja R ir Br, deltametrīns

ja R ir Cl, cipermetrīns

Piretrīni ir vienīgie sintētiskie insekticīdi, pret kuriem kopš to atklāšanas kukaiņiem nav radusies izturība.

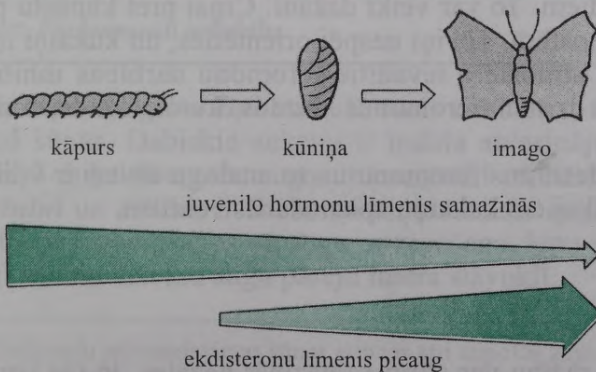
Pētījumi par *kukaiņu hormoniem* paver plašas iespējas ietekmēt to augšanu un attīstību. Pamatojoties uz kukaiņu hormonu darbību, ir radīti *kukaiņu hormonu tipa insekticīdi*. Kukaiņu attīstību regulē divas antagoniskas hormonālās sistēmas – juvenīlie hormoni un ekdisteroni (16.1. att.).

Kukaiņu kāpura stadijā vielmaiņas procesus regulē *juvenīlie hormoni* (JH). Aktīvākie juvenīlie hormoni ir fernazilskābes atvasinājumi. Kāpura attīstības beigu periodā intensīvi sāk veidoties *ādas mešanas hormoni* – *ekdisteroni*, kuru galvenais pārstāvis ir  $\alpha$ -ekdzions.



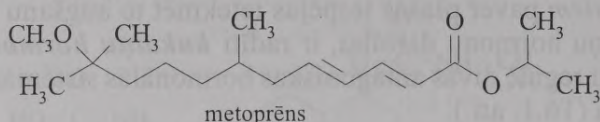
Ekdisteroni nomāc juvenīlo hormonu darbību, izraisa kūniņas veidošanos un pieauguša īpatņa (imago) orgānu attīstību.

Juvenīlie hormoni un ekdisteroni ir efektīvi insekticīdi. Juvenīlie hormoni veicina kāpura orgānu attīstību un kavē pieaugušu īpatņu veidošanos. Līdz ar to kukaiņi nespēj vairoties.



16.1. att. Hormonu ietekme uz kukaiņu attīstību.

Cīņai pret purvu odiem un knišķiem un istabas mušām rūpnieciski ražo insekticīdu *metoprēnu*:



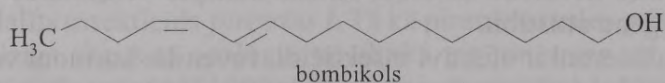
Rūpnieciski iegūst arī citus juvenilo hormonu analogus.

Kaitēkļu apstrāde ar ekdisteroniem rada priekšlaicīgu kūniņas veidošanos, un kukaiņi iet bojā vai arī izaug sterili pieaugušie īpatņi.

Lietojot par insekticīdiem kukaiņu hormonus vai to analogus, var panākt ievērojamu darbības selektivitāti un iznīcināt kādu noteiktu kaitēkļu sugu. Taču šīs grupas insekticīdiem ir arī vairāki trūkumi. To ražošana ir dārga, tie ir nestabili apkārtējā vidē un darbojas tikai noteiktā kukaiņu attīstības cikla posmā. Tagad sintezē un pārbauda apkārtējā vidē stabilākus savienojumus, kuri ietekmē kukaiņa hormonālo regulāciju.

Pēdējos gadu desmitos ir radīti jauna veida insekticīdi – *feromonu tipa insekticīdi*.

Feromoni ir kukaiņu sazināšanās līdzekļi. Parasti tās ir mazmolekulāras vielas, kuras producē kukaiņu sekrēcijas dziedzeri un izdala apkārtējā vidē. Feromoni izraisa specifisku atbildes reakciju citiem tās pašas bioloģiskās sugas īpatņiem. Tie noder par signāliem, piemēram, meklējot barību, kā trauksmes radītāji. Īpaša loma ir *dzimumferomoniem (atraktantiem)*. Tie nodrošina vīrišķo un sievišķo īpatņu sazināšanos pat daudzu kilometru attālumā un vairošanos. Tos ar labiem panākumiem var izmantot kādas noteiktas kukaiņu sugas izplatības noskaidrošanai un kukaiņu skaita ierobežošanai. Katrai kukaiņu sugai eksistē savi feromoni – sava sazināšanās valoda. Vēsturiski pirmais izdalītais dzimumferomons ir zīdtauriņu dzimumferomons *bombikols* (heksadekadiēn-10-*trans*-12-*cis*-ols-1):



Dzimumferomonus vai krātiņos ievietotas kukaiņu mātītes var izmantot sugas konstatēšanai un kukaiņu skaita novērtēšanai. Feromonus un to sintētiskos analogus var izmantot arī par insekticīdiem. To var veikt dažādi. Cīņai pret kāpostu pūcīti dzimumferomonus ievada atmosfērā. Tēviņi nespēj orientēties, un kukaiņi nevaibrojas. Tādu pašu efektu rada atmosfērā ievadītie feromonu darbības inhibitori. Tomēr visefektīvāk ir ievietot dzimumferomonus slazdos, kuros ir inde, līmviela vai sterilizatori.

Mūsdienās ražo vairākus desmitus feromonu un to analogu un tas ir viens no efektīvākajiem un perspektīvākajiem kukaiņu apkarošanas veidiem.

### 16.2.2. HERBICĪDI

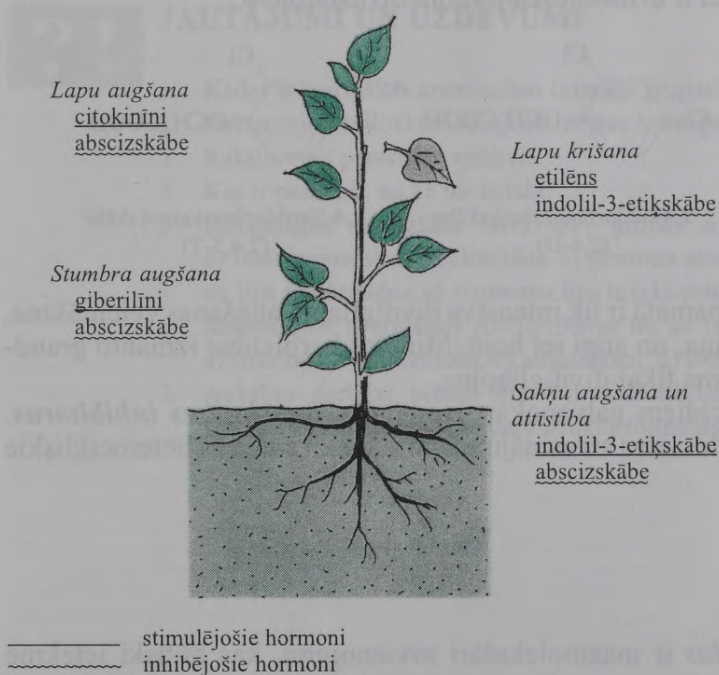
Lauksaimniecības kultūru ražību var stipri samazināt nezāles, jo tās izmanto kultūraugiem paredzētās barības vielas, mitrumu un gaismu. Bez tam nezāles ir ļoti

dzīvotspējīgas un strauji vairojas. Bioloģisko līdzekļu cīņai pret nezālēm un sējumu slimībām praktiski nav, tāpēc izmanto sintētiski iegūtas vielas – *herbicīdus*.

### **Herbicīdi ir ķīmiskie preparāti nezāļu iznīcināšanai.**

Herbicīdus var iedalīt divās grupās: *fitohormonu analogi* un *fotosintēzes inhibitori*.

**Fitohormoni** ir augu augšanu un attīstību ietekmējoši bioregulatori. Pie tiem pieder *auksīni*, *giberilīni*, *citokinīni*, *abscizskābe* un *etilēns*. Fitohormoni sintezējas veidotājaudu šūnās\* un transportējas uz pārējām auga daļām. Tie darbojas mazās koncentrācijās ( $10^{-5}$ – $10^{-11}$  mol/l). Fitohormoni ir kopīgi vairumam augu sugu. Fitohormonus un to analogus ar sekmēm izmanto par herbicīdiem.

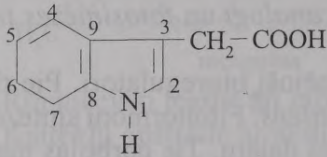


16.2. att. Fitohormonu iedarbība.

**Auksīni** un **giberilīni** stimulē šūnu dalīšanos, sakņu veidošanos un proteīnu sintēzi šūnās. Dabiskie auksīni ir indola atvasinājumi. Visaktīvākais auksīns ir indolil-3-etikskābe, taču augos ir konstatēti arī citi tās atvasinājumi. **Abscizskābe**, **citokinīni** un **etilēns** ir fitohormoni, ko izdala augļi un lapas. Tie paātrina augu veģetācijas izbeigšanos un augu novecošanu, lapu novīšanu, kā arī lapu un augļu nobiršanu un veicina augu pāreju miera stāvoklī.

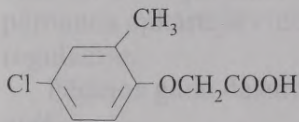
\* Veidotājaudu jeb meristēmas šūnas atrodas ātri augošās auga daļās – pumpuros, dzinumos, asnos un sakņu galos, sēklās, un to raksturīga īpašība ir šūnu spēja dalīties un veidot arvien jaunas šūnas un jaunus audus.

**Auksīnus** plaši lieto lauksaimniecībā koku pārstādīšanā un spraudēju apsākņošanas stimulēšanai. Pēc apstrādāšanas ar auksīniem apsākņojas, piemēram, rožu, ābeļu, liepu, plūmju spraudēni. Auksīnu svarīgākais pārstāvis ir indolil-3-etiķskābe:

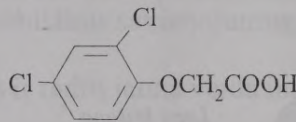
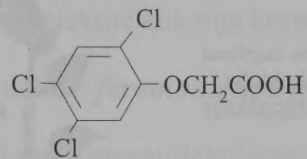


indolil-3-etiķskābe

Ir zināmi vairāki herbicīdi, kuriem piemīt auksīniem analoga iedarbība. Visplašāk izmantotie herbicīdi ir *ariloksialkānskābju atvasinājumi*:



4-hlor-2-metilfenoksietiķskābe

2,4-dihlorfenoksietiķskābe  
(2,4-D)2,4,5-trihlorfenoksietiķskābe  
(2,4,5-T)

Šo herbicīdu darbības pamatā ir tik intensīva divdīgļlapju augšanas veicināšana, ka tiek traucēta to vielmaiņa, un augi iet bojā. Minētos herbicīdus izmanto graudu sējumos, jo tie iznīcina tikai divdīgļlapjus.

Ilgus gadus par herbicīdiem galvenokārt izmantoja *fotosintēzes inhibitorus*. Vairumā gadījumu tie ir urīnvielas atvasinājumi vai slāpekli saturoši heterocikliskie savienojumi.

## KOPSAVILKUMS

*Bioloģiski aktīvās vielas* ir mazmolekulāri savienojumi, kas būtiski ietekmē dzīvo organismu vielmaiņas procesus. Svarīgākās bioloģiski aktīvās vielas ir *ārstniecības līdzekļi* un *pesticīdi*.

*Ārstniecības līdzekļus* izmanto veselības atjaunošanai un uzturēšanai. Tos iedala atkarībā no iedarbības veida. Svarīgākās ārstniecības līdzekļu grupas ir *antibiotikas* un *citi antibakteriālie līdzekļi*, *sirds un asinsvadu līdzekļi*, *nervu sistēmu ietekmējošie līdzekļi* un *pretsāpju līdzekļi*.

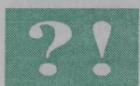
Viens no visbiežāk lietotajiem ārstniecības līdzekļiem ir *aspirīns*. Tam piemīt pretsāpju, ķermeņa paaugstinātu temperatūru pazeminoša un pretiekaisuma darbība.

Galvenās prasības, kuras tiek izvirzītas ārstniecības līdzekļiem, ir *augsta iedarbības selektivitāte*, *efektivitāte* un *nekaitīgums*.

Lai pasargātu kultūraugu sējumus no kaitēkļiem un nezālēm, lieto attiecīgi *insekticīdus* un *herbicīdus*. *Hlororganiskie insekticīdi* ir vēsturiski pirmā insekticīdu grupa. Svarīgākais to pārstāvis ir DDT. Hlororganiskie insekticīdi to kaitīgās

ekoloģiskās iedarbības dēļ praktiski ir zaudējuši savu nozīmi. *Fosfororganiskie insekticīdi* ir efektīvi mazās koncentrācijās. Tie ir maztoksiski siltasiņu dzīvniekiem un cilvēkam. Lietojot fosfororganiskos insekticīdus, ir jāievēro to noārdīšanās laiks apkārtējā vidē. Efektīvi un maztoksiski insekticīdi ir no augiem izdalītais *piretrīns I* un tā *sintētiskie analogi*. Selektīvi insekticīdi, ar kuriem var iznīcināt tikai noteiktu kukaiņu sugu, ir *kukaiņu juvenilie hormoni*, *ekdisteroni* un *to sintētiskie analogi*. Efektīvi un perspektīvi ir *feromonu tipa* insekticīdi.

Herbicīdi nezāles iznīcina, izmainot tajās esošo fitohormonu līmeni, vai arī darbojas kā fotosintēzes inhibitori. Svarīgākie fitohormoni ir *auksīni*, *giberilīni*, *abscizskābe*, *citokinīni* un *etilēns*.



## JAUTĀJUMI UN UZDEVUMI

1. Kādas ir svarīgākās ārstniecības līdzekļu grupas?
2. Raksturojiet antibakteriālos ārstniecības līdzekļus!
3. Raksturojiet penicilīnu uzbūvi!
4. Kas ir pesticīdi, un kā tos iedala?
5. Raksturojiet svarīgākās insekticīdu grupas: a) hlororganiskos insekticīdus, b) fosfororganiskos insekticīdus, c) piretrīna atvasinājumus, d) kukaiņu hormonu tipa insekticīdus, e) feromonu tipa insekticīdus!
6. Raksturojiet svarīgākos fitohormonus un uz to darbību balstītos herbicīdus: a) auksīnus, b) giberilīnus, c) abscizskābi, d) etilēnu, e) citokinīnus!
7. Auksīnu darbība piemīt arī 4-hlorindolil-3-etiķskābei un feniletiķskābei. Uzrakstiet minēto savienojumu struktūrformulas!

# ALFABĒTISKAIS RĀDĪTĀJS

- A** Absciszkābe 375  
 Acetaldehīds, sk. Etanāls  
 Acetāli 168  
 Acetamīds, sk. Etiķskābes amīds  
 Acetāts, amonija, 188  
 – kālija 185  
 Acetātzīds 304  
 Acetilceluloze 304  
 Acetilenīds 72  
 Acetilēns, sk. Etīns  
 Acetilhlorīds, sk. Etiķskābes  
 hlors  
 Acetilkoferments A 356, 360  
 Acetofenons 196  
 Acetons, sk. Propanons  
 Aciditāte, alkānskābju, 184, 186  
 – fenola 140  
 Acilēšana, benzola, 196  
 – salicilskābes 198  
 Adenīns 321, 330  
 Adenoindifosfāts (ADF) 324  
 Adozinmonofosfāts (AMF) 324  
 Adozintrifosfāts (ATF) 324, 350  
 Adipīnskābe 221  
 Aerobā noārdīšanās 353  
 Aizvictotāji, elektronakceptori, 87  
 – clektrondonori 86  
 – otrā veida 86  
 – pirmā veida 86  
 Akaricīdi 370  
 Akmeņogļu darva 101  
 – gāze 101  
 Akmeņogles 99  
 Akrilnitrila iegūšana 70  
 Akroleīna reakcija 315  
 Akroleīns 314  
 Aktīns 280  
 Alanilglicīns 263  
 Alanil-tRNS 333  
 Alanīns 256, 257, 333, 359  
 Albumīni 270, 272  
 Aldchidgrupa 164  
 Aldchidgrupas pierādīšana 171  
 Aldchīdi 164  
 Aldoze 285  
 Alilhlors 135  
 Alkadiēni 64  
 Alkadiēnu ķīmiskās īpašības 64  
 – nomenklatūra 64  
 – uzbūve 64  
 Alkanāli 165  
 Alkanālu fizikālās īpašības 167  
 – iegūšana 129  
 Alkanālu izmantošana 173  
 – izomērija 167  
 – ķīmiskās īpašības 167  
 – nomenklatūra 166  
 – uzbūve 165  
 Alkānamīni 150  
 Alkāni 32  
 – normālie 37  
 Alkānoāti 185  
 Alkanoli 123  
 Alkanolu fizikālās īpašības 124  
 – iegūšana 60, 189  
 – izmantošana 130  
 – izomērija 124  
 – ķīmiskās īpašības 127, 145  
 – nomenklatūra 124  
 – uzbūve 123  
 Alkānoni 165  
 Alkānonu fizikālās īpašības 167  
 – iegūšana 130, 165  
 – izmantošana 174  
 – izomērija 167  
 – ķīmiskās īpašības 167  
 – nomenklatūra 166  
 Alkānpolioli 134  
 Alkānskābes 181  
 Alkānskābju iegūšana 129  
 Alkānsulfoskābju iegūšana 44  
 Alkānu fizikālās īpašības 40  
 – homologu rinda 35  
 – iegūšana 33, 60, 72, 114  
 – izmantošana 46  
 – izomērija 37  
 – ķīmiskās īpašības 42  
 – nosaukumi 38  
 Alķēni 52  
 Alķēnu fizikālās īpašības 56  
 – homologu rinda 55  
 – iegūšana 45, 72, 112, 114  
 – izmantošana 63  
 – izomērija 55  
 – ķīmiskās īpašības 56  
 – nomenklatūra 55  
 – pierādīšana 61  
 Alķilgrupa 36  
 Alķīni 67  
 Alķīnu fizikālās īpašības 70  
 – homologu rinda 69  
 – iegūšana 72, 114  
 – izmantošana 73  
 – izomērija 69  
 – ķīmiskās īpašības 70  
 – nomenklatūra 69  
 Alķīnu pierādīšana 73  
 Alkoholāti (alkoksīdi) 127  
 Alkoholiskā rūgšana 355  
 Alkoksīdi (alkoholāti) 127  
 Amanitīni 280  
 Amfoteritāte, aminoskābju, 259  
 Amīdi 198  
 Amīdsaitē 221, 262  
 Amīdu iegūšana 188, 197  
 Amilāze 351  
 Amilopektīns 299  
 Amiloze 299, 302  
 Amīni 150  
 – heterocikliskie 157  
 Aminoacil-tRNS 333  
 Aminoetānskābe, sk. Glicīns  
 Aminogrupa 150  
 6-aminokapronskābe 221  
 Aminoplasti 223, 225  
 Aminopropionskābe 256  
 Aminoskābes 192, 255, 332, 352  
 – bāziskās 259  
 – neaizstājamās 258  
 – neitrālās 259  
 – skābās 259  
 Aminoskābju amfoteritāte 259  
 – bipolārais jons 258  
 – elektroforēze 259  
 – fizikālās īpašības 258  
 – ķīmiskās īpašības 258  
 – optiskie izomēri 256  
 – pierādīšana 261  
 Amīnu fizikālās īpašības 152  
 – iegūšana 155, 158  
 – izmantošana 158  
 – izomērija 152  
 – ķīmiskās īpašības 152  
 – nomenklatūra 151  
 – uzbūve 151  
 Anaerobā noārdīšanās 353  
 Anhidrīdi 197  
 Anhidrīdu iegūšana 188, 196  
 Anīds 221  
 Anilīns 153, 158  
 Anilīna iegūšana 158, 159  
 Anizols 141  
 Antibiotikas 256, 340, 369  
 Antibiotiku ražošana 293, 340  
 Antigēni 280  
 Antikodons 332  
 Antioksidanti 45, 314, 361  
 Antivielas 280  
 Antociāni 292

- Antracēns 92  
 Apoferments 276  
 Arahidonskābe 311  
 Arbutrīns 292  
 Arēnamīni 150  
 Arēni 78  
 – policikliskie 92  
 Arēnkarbonskābes 181  
 Arēnu fizikālās īpašības 81  
 – homologo rinda 81  
 – iegūšana 71, 89, 92, 101, 115  
 – izmantošana 89  
 – izomērija 81  
 – ķīmiskās īpašības 82  
 – nomenklatūra 81  
 Arginīns 258  
 Ārstniecības vielas 340, 368  
 Asimetriskais atoms 247  
 Asimilācija 350  
 Askorbīnskābe 345  
 Asparagīns 257  
 Asparagīnskābe 258, 260  
 Aspartāms 298  
 Aspartilfenilalanīna metilesteris 298  
 Aspirīna iegūšana 198  
 Aspirīns 201, 370  
 Atraktanti 374  
 Atvasinājumi, karbonskābju, 192  
 – ogļūdeņražu 106  
 Aukšīni 375  
 Auksohromā grupa 160  
 Avitaminoze 345  
 Azotropais maisījums 131  
 Azokrāsvielas 159
- B**
- Bakelīts 223  
 Bakterīcīdi 371  
 Baldriānskābe 183  
 Baldriānskābes aldehīds 166  
 – izoamilesteris 193  
 Balinātāji 206  
 Bazicitāte, amīnu, 153  
 Benzaldehīds 174  
 Benzīns 96  
 Benzola iegūšana 71  
 – izmantošana 91  
 – molekulas uzbūve 79  
 Benzoldiazonija sāls 160  
 Benzolkarbonskābe 192  
 Benzols 89  
 Benzolsulfoskābes iegūšana 85  
 Benzoskābe 183, 189, 192  
 Benzoskābes iegūšana 88  
 Benzpirēns 92  
 Bifenīls 92  
 Bioķīmija 243  
 Biokatalizatori 275  
 Biopolimēri 243  
 – konjugētie 306  
 Biosintēze, proteīnu, 332, 333  
 Biotehnoloģija 338  
 Bisfenola A iegūšana 144  
 Bisfenols A 224, 226  
 Biureta reakcija 274  
 Bombikols 374  
 Bromēšana, anilīna, 156  
 – benzola 82
- Bromēšana, benzoskābes, 189  
 – butadiēna-1,3 64  
 – etēna 56  
 – etīna 70  
 – fenola 141  
 – metāna 42  
 – piridīna 157  
 Brommetāna iegūšana 43  
 Brommetāns 108  
 Butadiēna-1,3 iegūšana 67, 116  
 Butadiēns-1,3 64, 116  
 Butāndions-1,3 313  
 Butanons 166  
 Butāns 35, 37  
 Butēns-1, butēns-2 54, 63  
 Butīna-2 iegūšana 114  
 Butirāts 186
- C**
- Celobioze 295  
 Celofāns 304  
 Celosolvi 137  
 Celulāze 351  
 Celuloīds 303  
 Celuloze, 301, 351  
 Celulozes ēteri 304  
 – etiķskābes esteri 304  
 – fizikālās īpašības 302  
 – hidrolīze 303  
 – iegūšana 302  
 – ķīmiskās īpašības 303  
 – merserizācija 303  
 – nātrija ksantogenāts 304  
 – slāpekļskābes esteri 303  
 – uzbūve 301, 304  
 Ceolīts A 206  
 Cetānskaitlis 97  
 Cetilspirts 318  
 Cīnāhidrīns 168  
 Ciete 306, 350  
 – šķīstošā 300  
 Cietes hidrolīze 300  
 – īpašības 299, 300  
 – uzbūve 298, 299  
 Cikloalkāni 46  
 Cikloalkānu īpašības 49  
 – molekulu uzbūve 47  
 – nomenklatūra 49  
 Ciklobutāns 49  
 Cikloheksāna iegūšana 88  
 Cikloheksanola iegūšana 142  
 Cikloheksanona iegūšana 142  
 – oksīms 169, 237  
 Cikloheksāns 46  
 Ciklopropāns 49  
 Cipermetrīns 372  
 Cisteīna reakcija 275  
 Cisteīns 257, 265  
 Citohromi 280, 358  
 Citokinīni 375  
 Citoplazma 244  
 Citozīns 321  
 Citronskābe 200  
 Citronskābes cikls 353, 356, 357  
 – ražošanas 293  
 Cukurbiešu pārstrāde 297  
 Cukurs, augļu, 293  
 – cukurbiešu 296
- D**
- Dabasgāze 99  
 Daudzvērtīgie spirti 134  
 DDT 371  
 Degšana 42  
 Dehidrogenēšana 130  
 Dekstrāni 306  
 Dekstrīni 300  
 Dekstroze 293  
 Delokalizācija 65, 79  
 Deltametrīns 372  
 Denaturācija, etanola, 132  
 – proteīnu 272  
 Destilācija 19  
 – fracionētā 19, 95  
 – vakuumdestilācija 95  
 Deterģenti 201  
 2-dezoksi-D-riboze 285, 294  
 Dezoksiribonukleīnskābe (sk. DNS)  
 Dezoksiribonukleotīdi 323  
 Dezoksiriboze 321  
 Diacetils 313  
 1,6-diaminoheksāns 221  
 Diazotēšana 160  
 Dibenzoilperoksīds 233  
 Dietilētera iegūšana 137  
 Dietilēteris 138  
 Dietilsulfāts 194  
 Dihidroksiacetons 285  
 Dihlorekāna iegūšana 63  
 Dihlorekāns 117  
 Dihloretiķskābes iegūšana 189  
 Dihloretilēna iegūšana 74  
 Dihlorfoss 372  
 Dihlormetāna (metilēnchlorīda) iegūšana 43  
 Dihlormetāns 108, 116  
 Dimetilamīns 153  
 Dimetilbenzoli 81  
 Dinamīts 136  
 2,4-dinitrofenilhidrazīns 169  
 Dioksāna iegūšana 137  
 Dipeptīds 262  
 Disaharīdi 284, 294  
 – nereducējošie 296  
 – reducējošie 295  
 Disimilācija 350  
 Disulfīdsaites 265, 269  
 Dīzeļdegviela 95  
 DNS 321  
 – dubultošanās 328  
 – dubultspirāle 326  
 – hibridās 339  
 – polimerāze 328  
 – rekombinantās 339  
 – rentgenstruktūranalizē 326  
 – telpiskā struktūra 326  
 Dzimūferomoni 374  
 Dzimūhromosomas 328  
 Dzimūšūnas 328
- E**
- Dzintarskābe 183  
 Ebonīts 220  
 Efekts, indukcijas, 59  
 – mezomērijas 141  
 Eļļas 194, 310  
 – ēteriskās 312  
 Eļļu fizikālās īpašības 312  
 – iegūšana 312

- Eļļu joda skaitlis 315  
 – ķīmiskās īpašības 313  
 – pārziņpjošanas skaitlis 315  
 – pierādīšana 314  
 Eikarioti 244  
 Ekdisteroni 373  
 $\alpha$ -ckdizons 373  
 Eksotermiskās reakcijas 350  
 Ekstrakcija 19  
 Elastīns 269  
 Elastomēri 214  
 Elektrofīlā aizvietošanās 84  
 – pievienošanās 57  
 Elektroforēze, aminoskābju, 259  
 – proteīnu 272  
 Elektronformula 16  
 Elementanalīze, kvalitatīvā, 22  
 – kvantitatīvā 23  
 Elementārposms 213  
 Elongācija 335  
 Elpošanas ķēde 353, 357  
 Emulgatori 313, 361  
 Emulsija 202  
 Endiola grupa 347  
 Endiols 292  
 Endoplazmatiskais tīkls, gludais, 245  
 – graudainais 245  
 Endotermiskās reakcijas 350  
 Enerģijas avoti 93, 102  
 Enzīmi 275  
 Epihlorhidrīns 226  
 Epoksīdsveķi 226  
 Esteri 192  
 – neorganisko skābju 194  
 Esteru iegūšana 186, 196  
 Estradiols 317  
 Etanāla (acetaldhīda) iegūšana 71, 130, 165  
 Etanāls 166, 174  
 Etānamīds 198 sk. Etiķskābes amīds  
 Etāndiols-1,2 iegūšana 63, 116  
 Etāndiols-1,2 134, 135, 224  
 Etāndiskābe 192  
 Etanoāts, kālija, sk. Acetāts, kālija  
 Etanoilhlorīds, sk. Etiķskābes hlors  
 Etanola fizioloģiskā iedarbība 133  
 – iegūšana 63, 109, 132, 169  
 – izmantošana 132  
 Etanols 124, 131, 303, 338, 355  
 – absolūtais 132  
 Etanola ražošana 293  
 Etāns 35, 46  
 Etānskābe, sk. Etiķskābe  
 Etēna (etilēna) iegūšana 52, 74, 116, 129  
 – izmantošana 63  
 – molekulas uzbūve 53  
 Etēns 52, 63  
 Ēteri 136  
 – celulozes 304  
 Ēteru iegūšana 137, 141  
 – izmantošana 138  
 – izomērija 137  
 – nomenklatūra 137
- Etiķis 191  
 Etiķskābe (etānskābe) 182, 185  
 Etiķskābes amīds 188, 196  
 – anhidrīds 188, 196, 198  
 – etilesteris 186, 193, 196  
 – hlors 188, 195, 196  
 – iegūšana 191  
 – izmantošana 191  
 – izoamilesteris 193  
 – pentilesteris 193  
 – ražošana 293  
 – vinilesteris (vinilacetāts) 191  
 Etilacetāts, sk. Etiķskābes etilesteris  
 Etilamīns 153  
 Etilbenzola iegūšana 85, 87, 89  
 Etilēnglikols, sk. Etāndiols-1,2  
 Etilēns, sk. Etēns  
 Etiletanoāts, sk. Etiķskābes etilesteris  
 Etilhidrogēnsulfāts 60, 128, 129, 194  
 Etilhlorīda (hloretāna) iegūšana 63  
 Etilhlorīds (hloretāns) 108  
 Etiljodīds (jodētāns) 108, 109  
 Etilspirts, sk. Etanols  
 Etīna (acetilēna) iegūšana 46, 60, 67  
 – izmantošana 74  
 – molekulas uzbūve 68
- F**
 Ētis 67, 73  
 Fāgi 245  
 Falloidīni 280  
 Fēlinga reakcija 171, 290, 296  
 Fenantrēns 92  
 Fenilalanīns 257  
 Fenola fizikālās īpašības 139  
 – iegūšana 139  
 – izmantošana 144  
 – ķīmiskās īpašības 139, 145  
 Fenolātjons 140  
 Fenolformaldhīdsveķi 230  
 Fenoli 122, 138  
 Fenols 144, 222, 273  
 Fenolu izomērija 138  
 – nomenklatūra 138  
 – pierādīšana 142  
 Fenoplasti 222, 225, 229  
 Fermenti 275, 307, 329, 338  
 Fermentu aktīvais centrs 277  
 – aktivitāte 278, 279  
 – darbības specifiskums 277  
 – substrātspecifiskums 277  
 Feromoni 374  
 Fibrinogēns 270  
 Fibroīns 267, 269  
 Fišera projekcijformulas 248  
 Flavīnadenozīndinukleotīds (FAD) 349  
 Formaldehīds, sk. Metanāls  
 Formalīns 173  
 Formiāts 186  
 Formula, vispārīgā, 36  
 Fosfolipīdi 310, 315  
 Fosfoproteīni 265  
 Fosforskābes esteri 195  
 Fotosintēze 362
- Freoni 117  
 Fruktoze 285, 288, 292, 293, 297, 298  
 Ftalskābe 188  
 Ftalskābes anhidrīda iegūšana 188  
 Fungicīdi 370
- G**
 Funkcionālā grupa 17  
 Gaisma, plāknē polarizēta, 247  
 Galaktoze 285, 293, 297  
 Galaktozēmija 293  
 Galvenā virkne 38  
 Gāzhromatogrāfija 21  
 Gazifikācija, akmeņogļu, 101  
 Ģēni 329, 339  
 Genoms 329  
 Giberilīni 375  
 Glicerīna trinitrāts 136  
 Glicerīnaldehīds 247, 248, 285  
 Glicerīns 310, 313, 352, sk. arī Propāntriols-1,2,3  
 Glicilalanīns 263  
 Glicīns 192, 256, 257, 260  
 Glikogēns 298, 300, 306, 359  
 Glikoizomerāze 297  
 Glikoli 134  
 Glikolīze 353, 355  
 Glikoproteīni 264, 306  
 Glikoze 285–293, 297, 298, 351  
 Glikozīdi 291  
 Glikozidiskā hidroksilgrupa 286, 289, 291, 294, 295, 307  
 – saite 291, 294, 295, 299, 300, 323  
 Globulīni 270, 272, 280  
 Glutamīns 257  
 Glutamīnskābe 258  
 Guanīns 321  
 Guanozīntrifosfāts (GTF) 324  
 Gudrons 96  
 Gumija 67, 219  
 Gutaperča 66
- H**
 Ģenētiskais kods 330  
 Haloferments 276  
 Halogēnalkāni 107, 108  
 Halogēnalkānu fizikālās īpašības 108  
 – iegūšana 42, 49, 56–58, 70, 127  
 – izmantošana 116  
 – izomērija 107  
 – ķīmiskās īpašības 108  
 – nomenklatūra 107  
 Halogēnīdi, alkilhalogēnīdi, 107  
 – karbonskābju 188, 195  
 – neorganiskie 188  
 Halogēnogļūdeņraži 106  
 Heiverta formulas 286, 287  
 Heksoģēns 174  
 Heksoze 285  
 Hemicelulozes 302  
 Hemoglobīns 265, 270, 280, 337, 363  
 Hēms 265, 270  
 Heparīns 306  
 Herbicīdi 370, 374–376  
 Hialūrskābe 306  
 Hibridās DNS 339  
 Hibridizācija, *sp*, 68

- Hibridizācija,  $sp^2$ , 53, 79  
 –  $sp^3$ , 34  
 Hidrāteluloze 304  
 Hidrofila grupa 201  
 Hidrofoba grupa 201  
 Hidrofobi savienojumi 41  
 Hidrogenēšana, alkanālu, 169  
 – alkēnu 60  
 – alkīnu 72  
 – benzola 88  
 – fenola 142  
 – piridīna 158  
 – stirola 89  
 Hidrohinons 145  
 Hidroksilgrupa 122  
 – endiola 347  
 – glikozīdīskā 286, 289–291, 294, 295, 307  
 – pusacetāta 286  
 – spirtu 289  
 2-hidroksimetilfenols 222  
 Hidroksinitrils 168  
 2-hidroksipropānskābe (sk. arī pienskābe) 192, 199, 250  
 Hidroksiskābes 192, 199  
 Hidrolīze, celulozes, 303  
 – cietais 300  
 – eļļu 313  
 – halogēnalkānu 109  
 – karbonskābju anhidrīdu 198  
 – karbonskābju esteru 193  
 – karbonskābju hlorīdu 196, 197  
 – karbonskābju sāļu 185  
 – lipīdu 352  
 – nukleīnskābju 353  
 – ogļhidrātu 351  
 – proteīnu 352  
 – tauku 194, 313  
 – ziepju 203  
 Himotripsīns 352  
 Hīnons 358  
 Hipervitamīnoze 243  
 Hipovitamīnoze 243  
 Hirālāis atoms 247  
 Histidīns 258  
 Histoni 326  
 2-hlorbutadiēna-1,3 iegūšana 74, 116  
 Hloretāna (etilhlorida) iegūšana 63  
 Hlorētāns 108  
 Hlormetāna (metilhlorida) iegūšana 43  
 Hlormetāns 108, 116  
 Hlorofils 362, 363  
 Hloroforma (trihlorometāna) iegūšana 43  
 Hloroforms 108, 116  
 Hlorofoss 372  
 Hloroplasti 245  
 Hloroprēnkaučuka iegūšana 74, 116  
 Hloroprēns sk. 2-hlorbutadiēns-1,3  
 Holesterolīns (holesterols) 317  
 Homoloģiskā starpība 36  
 Hormoni 263, 280, 317, 373  
 Hromatīns 326  
 Hromatogrāfija 20, 21  
 Hromoforā grupa 160  
 Hromoproteīni 265  
 Hromosomas 328  
**I** Iezīmēto atomu metode 187  
 Imunitāte 280  
 Imunoglobulīni 264, 280  
 Indukcijas efekts 59  
 Informācijas RNS (iRNS) 330  
 Inhibitori 279  
 – korozijas 206  
 – polimerizācijas 217  
 – radikālreakciju 45  
 Insekticīdi 370, 371  
 Insulīns 265, 280, 340  
 Interferoni 340  
 Inulīns 293  
 Invertāze 297  
 Invertcukurs 297  
 Īpatnējā griešana 248  
 Izobutāns 37  
 Izoelektriskais punkts, aminoskābju, 259  
 – proteīnu 271  
 Izoleicīns 257  
 Izolēti cikli 92  
 Izomērija 16  
 – *cis*- un *trans*- 56  
 – funkcionālo grupu 17, 137  
 – ģeometriskā 56  
 – konformācijas 47  
 – oglekļa atomu virknes 16, 37  
 – optiskā 246  
 – stāvokļa 17  
 – struktūrizomērija 37  
 – telpiskā 47, 56  
 – vietas 17  
 Izomerizācija, alkānu, 97, 241  
 – monosaharīdu 292  
 Izoprēns 66  
 Izopropilbenzola iegūšana 91  
 Izopropilspirta iegūšana 60  
 Izopropanols 338  
**J** Jodētāns 108, 109  
 Jodmetāns 108  
 Jonols 145  
**K** Kadaverīns 153  
 Kalcija karbīds 68  
 Kamēdijas 305  
 Kampars 318  
 Kancerogēna viela 89, 92  
 Kanēlskābes aldehīds 174  
 Kaprolaktāma iegūšana 237  
 Kaprolaktāms 221  
 Kaprons 222  
 Kapronskābe 91, 183  
 Karbamīds 199, 223  
 Karbamīdsveķi 223, 225  
 Karbamīnskābe 226  
 Karbkatjons 58  
 Karbofoss 372  
 Karboksilātjons 184  
 Karboksilāzes 352  
 Karboksilgrupa 181, 182  
 Karbonilgrupa 164  
 Karbonilgrupas pierādīšana 169  
 Karbonilsavienojumi 164  
 Karbonskābes 181  
 Karbonskābju atvasinājumi 192  
 – esterī 192  
 – fizikālās īpašības 183  
 – halogenīdi 195  
 – iegūšana 170, 175  
 – izmantošana 189  
 – izomērija 182  
 – ķīmiskās īpašības 184  
 – nomenklatūra 182  
 – uzbūve 182  
 Karotīni 318  
 Katalāze 276, 279  
 Katalizatori 98  
 Kaučuka iegūšana 67, 74, 219  
 Kaučuks 66  
 – dabiskais 66  
 – sintētiskais 66, 219  
 Kazeīns 265, 295  
 Keratīns 267, 269, 280  
 Ketoni 164  
 Ketoze 285  
 Kodols, sūnas, 244, 326  
 Kodons 331  
 Kofaktors 276, 348,  
 Kofermēnts A 356  
 Koka spirts 130  
 Koksēšana 101  
 Kolagēns 269, 280  
 Kolodijns 303  
 Kolofonijns 318  
 Koloksilīns 303  
 Komplementaritāte 277, 326  
 Kondensēti cikli 92  
 Konfigurācija, absolūtā, 251  
 – elektronu 34  
 – molekulas 248  
 – relatīvā 251  
 Konformācijas, krēsla un vannas, 47  
 Konjugācija 65  
 Konjugētie diēni 65  
 Konservanti 361  
 Koparmentī 317  
 Kopolimēri 220  
 Kosubstrāts 276  
 Krāsu reakcijas, proteīnu, 274  
 Krāsvielas 159, 318, 362  
 Krebsa cikls 353, 356  
 Krekings 44, 96  
 Kristalizācija 18  
 Krustmija 329  
 Ksantoproteīna reakcija 275  
 Ksilīts 290  
 Ksiloli 81, 89  
 Ksiloze 290  
 Kučerova reakcija 71  
 Kumols 139  
**L** Kvaternizācija 156  
 Lakas 230  
 Laktāze 351  
 Laktīds 200  
 Laktoze 295, 296, 351  
 Lanolīns 206  
 Laurīnskābe 311  
 Lavšāns 224  
 Lecitīns 316  
 Ledus etiķskābe 191

- Leicīns 257  
 Levuloze 293  
 Lielmolekulārie savienojumi 212, 243  
 Lielmolekulāro savienojumu iegūšanas metodes 215  
 Ligāze 339  
 Lignīns 302  
 Likums, Markovņikova, 58, 70  
 – Zaicva 113  
 Līmes 230  
 Linolēnskābe 311  
 Linolskābe 311  
 Lipāzes 313, 352  
 Lipīdi 244, 310, 350  
 Lipīdu fizikālās īpašības 310  
 – hidrolīze 352  
 Lipofili savienojumi 41  
 Lipoproteīni 265  
**M** Lizīns 258, 260  
 Makromolekulas 213  
 Maksimālā pieļaujamā koncentrācija (MPK) 173  
 Maltāze 351  
 Maltoze 294, 300, 351  
 Mannoze 292  
 Margarīns 313  
 Markovņikova likums 58, 70  
 Masspektrometrija 28  
 Matrices RNS (mRNS) 330  
 Mazgāšanas līdzekļi 201–207  
 Mazgāšanas līdzekļu iegūšana 91  
 Mazmolekulārie savienojumi 243  
 Mazuts 96  
 Medus 297, 298  
 Mejoze 328  
 Melase 297  
 Membrānas, šūnu, 244, 316–319  
 Merkaptotioķskābe 273  
 Metabolisms 350  
 Metabolīti 350  
 Metaldehīds 174  
 Metālorganiskais savienojums 114  
 Metāna iegūšana 32  
 – izmantošana 46  
 – molekulas uzbūve 33  
 Metanāla (formaldehīda) iegūšana 46  
 Metanāls 166, 173, 222, 223, 273  
 Metanola iegūšana 123  
 – molekulas uzbūve 123  
 Metanols 124, 130  
 Metāns 46  
 Metānskābe (skudrskābe) 189  
 Metil-D-glikopiranozīds 291  
 Metilamīns 153, 158  
 Metilbenzols 81  
 Metilēnhlorīda (dihlormetāna) iegūšana 43  
 Metilēnhlorīds 108, 116  
 Metilhlorīda (hlormetāna) iegūšana 43  
 Metilhlorīds (hlormetāns) 108, 116  
 Metiloranžs 159  
 Metilspirts, sk. Metanols  
 Metionīns 257  
 Metoprēns 374  
 Mezomērija 80  
 Mezomērijas efekts 141  
 Mezoīnogskābe 250  
 Micellas 202, 315  
 Miecvielas 292  
 Minerāleļļas 95, 312  
 Minerālvielas 360  
 Mioglobīns 269, 270  
 Miozīns 270, 280  
 Mipora 225  
 Miricilspirts 318  
 Miristīnskābe 311  
 Mitohondriji 245  
 Mitoze 328  
 Modeļi, lodīšu, 33  
 – lodīšu-stienīšu 33  
 Monomēri 213  
 Monosaharīdi 284  
 – reducējošie 290  
 Monosaharīdu anomēri 287  
 – cikla-virknes tautomērija 287  
 – cikliskās struktūras 286  
 – fizikālās īpašības 289  
 – furanozes forma 287  
 – ķīmiskās īpašības 289  
 – piranozes forma 287  
 – tautomērās formas 287  
 Mucīni 264, 306  
 Mutācijas 337, 338  
**N** Mutarotācija, monosaharīdu, 289  
 Nafta 93, 116  
 Naftalīns 92  
 Naftoli 138  
 Natīvā struktūra, proteīnu, 272  
 Nātrija laktāts 199  
 Neilons 221  
 Niacīns 349  
 Nikotīnadenozīndinukleotīds (NAD<sup>+</sup>) 348  
 Nikotīnskābes amīds 349  
 Ninhidrīna reakcija 261  
 Nitrēšana, alkānu, 44  
 – benzola 84, 87  
 – fenola 142, 143  
 – toluola 86  
 Nitrobenzola iegūšana 84  
 Nitroceluloze 303  
 Nitroglicerīns 136, 195  
 Nitrometāna iegūšana 46  
 Nitrons 220  
 Nomenklatūra, D,L 248  
 – IUPAC 38  
 – R,S 248  
 Novolaki 222  
 Nukleīnskābes 244, 307, 321, 350  
 Nukleīnskābju hidrolīze 353  
 – pirmējā struktūra 325  
 – uzbūve 325  
 Nukleofilā aizvietošanās 109  
 Nukleoproteīni 264  
 Nukleosomas 326  
 Nukleotīdi 321–323  
**O** Ogļhidrāti 350, 361  
 Ogļhidrātu Fišera projekcijformulas 286  
 – Heiverta formulas 286, 287  
 – konformāciju formulas 286–288  
 Ogļhidrātu optiskā izomērija 286  
 – perspektīvformulas 286, 287  
 Ogļūdeņraži 32  
 – aromātiskie 78  
 – nepiesātinātie 32, 52, 67  
 – piesātinātie 32  
 Ogļūdeņražu atvasinājumi 106  
 Oglekļa atoms, ceturtais, 39  
 – otrējais 39  
 – pirmējais 39  
 – trešējais 39  
 Oksalāti 192  
 Oksidatīvā fosforilēšana 358  
 Oksidēšana, aldehīdu, 170  
 – alkanolu 129  
 – alkānu 42  
 – alkēnu 60  
 – alkīnu 72  
 – ogļhidrātu 290, 296  
 – toluola 88  
 Oksidēšanas pakāpe 176  
 Oksidēšanas reakcijas 175, 240  
 Oksīms 169  
 Oksitocīns 263, 280  
 Oktānskaitlis 97  
 Olbaltumvielas 255  
 Oleīnskābe 183, 311  
 Oligosaharīdi 284, 294  
 Olšūnas 328  
 Optiskā izomērija 246  
 Optiskie izomēri, aminoskābju, 256  
 Organiskais stikls 218, 220, 229  
 Organisma pamatelementi 243  
 Organoīdi 245  
**P** Orions 219, 220  
 Palmitīnskābe 183, 311  
 Palmitīnskābes cetilesteris 318  
 Palmitīnskābes miricilesteris 318  
 Papīrs 304  
 Pārejas stāvoklis 14  
 Pasterizācija 338  
 Penicilīni 369  
 Pentametil-D-glikopiranoze 291  
 Pentoze 285  
 Pepsīns 352  
 Peptīdgrupa 262  
 Peptīdi 261  
 Peptidoglikāni 306  
 Peptīdsaitē 261, 262  
 Peptīdu nomenklatūra 263  
 Perhloretilēns, sk. 1,1,2,2-tetrahloretēns  
 Perlons 225  
 Permica 314  
 Perspektīvformulas, ogļhidrātu, 286, 287  
 Pesticīdi 368–374  
 Petroleja 95  
 Petrolēteris 96  
 Piedevas, degvielas, 97  
 – margarīna 313  
 – mazgāšanas līdzekļu 204  
 – pārtikas 360, 361  
 – ziepju 206  
 Piena cukurs 295  
 Pienkābā rūgšana 355

- Pienskābe 220, 249, 293, 354  
 Pierādīšana, aldehīdgrupas, 171  
 – aminoskābju 261  
 – divkārsās saites 61  
 – cēļu 314  
 – fenolu 142  
 – karbonilgrupas 169  
 – ogļhidrātu 290  
 – proteīnu 271, 274  
 – tauku 314  
 – trīskārsās saites 73  
 Piesārņojums 98, 207, 230  
 Pigmenti 292, 318  
 Pikrīnskābe 141, 144  
 Pinēni 318  
 Piperidīns 157  
 Piretrīns I 372  
 Piridīns 157, 158  
 Pīrimidīna atvasinājumi 321, 322  
 Pīrimidīns 157  
 Pirokatehīns 139  
 Piroksilīns 195, 303  
 Pirolidīns 157  
 Pirolīze 241  
 – alkānu 44  
 – alkēnu 60  
 – alkīnu 72  
 – naftas 96  
 Pirols 157  
 Pirovīnogskābe 353  
 Pirovīnogskābes oksidatīvā  
 dekarboksilēšanās 353, 356  
 Plastmasas 222, 228  
 Plazmīdas 339  
 Polarimētrs 247  
 Polarizējamība 109  
 Poliakrīlnitrils 219, 220  
 Poliakrīlnitrila iegūšana 74  
 Poliamīdi 225  
 Poliamīds 6 221  
 Poliamīds 6,6 221  
 Poliesteri 224, 225  
 Polietēna (polietilēna) iegūšana 61  
 Polietēns 217, 220, 229  
 Polietilēntereftalāts 224  
 Polifenolformaldehīds 222  
 Polikarbonāti 224, 225  
 Polimēri 212  
 – termoplastiskie 214  
 – termoreaktīvie 214  
 Polimerizācija 61, 215  
 – pēc jonu mehānisma 217  
 – pēc radikāļu mehānisma 216  
 Polimerizācijas pakāpe 213  
 Polimērmateriāli 227, 303  
 Polimetilmetakrilāts 218, 220, 229  
 Polinukleotīdi 325  
 Polioli 290  
 Poliorganosiloksāni 233  
 Polipropēna (polipropilēna)  
 iegūšana 61  
 Polipropēns 218, 220  
 Polisaharīdi 244, 284, 298  
 Polistirols 218, 220, 229  
 Politetrafluoretēns 218, 220  
 Poliuretāni 226  
 Polivinilacetāts 218, 220  
 Polivinilhlorīda iegūšana 74  
 Polivinilhlorīds 218, 220, 229  
 Polivinilspirts 227  
 Porfīns 270  
 Porolons 226  
 Projekcijformulas, Fišera, 248  
 Prokarioti 244  
 Prolīns 257  
 Propanāls 166, 171  
 Propanola-2 iegūšana 170  
 Propanols-1, propanols-2 124  
 Propanona (acetona) iegūšana 71,  
 130, 139, 165  
 Propanons (acetons) 174  
 Propāns 35, 37  
 Propāntriola-1,2,3 iegūšana 116  
 Propāntriols-1,2,3 134, 135, 310  
 Propēna iegūšana 112, 116  
 Propenāls 314  
 Propēns 54, 63  
 Propilbenzola iegūšana 116  
 Propīns 69, 71  
 Propionāts 186  
 Propionskābe 183  
 Propionskābes aldehīds 166  
 Prostētiskā grupa 276  
 Proteīni 244, 255, 262, 264, 350,  
 361  
 – fibrillārie 269, 271  
 – globulārie 269  
 – šūnas virsmas 280  
 – saliktie 264  
 – speciālas nozīmes 280  
 – vienkāršie 264  
 Proteīnu bāziskās īpašības 271  
 – biosintēze 332, 333  
 – ceturtejā struktūra 270  
 – elektroforēze 272  
 – izoelektriskais punkts 271  
 – krāsu reakcijas 274  
 – natīvā struktūra 272  
 – otrējā struktūra 266  
 – pierādīšana 271, 274  
 – pirmējā struktūra 265, 266  
 – sintēze 266  
 – skābās īpašības 271  
 – struktūra 265  
 – trešējā struktūra 268, 269  
 – uzbūve 264  
 Proteoglikāni 306  
 Pulveris, bezdūmu, 303  
 Purīna atvasinājumi 321, 322  
 Purīns 157  
 Pusacetāla hidroksilgrupa 286  
 Pusacetāli 168  
 Putrescīns 153  
 Putu stabilizatori 206  
 Putuplasti 223, 226  
**R** Reāģenti, elektrofilie, 57, 238  
 – nukleofilie 109, 238  
 – radikāļi 238  
 Reāģents 238  
 Reāģentu veidi 238  
 Reakcija, aizvietošanas, 43, 72,  
 108, 127, 187, 196, 237  
 – anaboliska 350  
 – atšķelšanas 112, 128, 237  
 Reakcija, bimolekulāra, 110  
 – biosintēzes 350  
 – blakusreakcija 14  
 – eksotermiska 350  
 – elektrofilās aizvietošanas 84,  
 141, 156  
 – elektrofilās pievienošanas 57, 70  
 – endotermiska 350  
 – jonu 236  
 – kompleksā 239  
 – kondensācijas 221, 240  
 – konkurējoša 113  
 – metaboliska 350  
 – monomolekulāra 111  
 – noārdīšanās 350  
 – nukleofilās aizvietošanas 109,  
 128  
 – nukleofilās pievienošanas 168  
 – oksidēšanās 240  
 – oksidēšanās-reducēšanās 175  
 – pārgrupēšanās 237  
 – pievienošanas 56, 70, 88, 168,  
 236  
 – pievienošanas-atšķelšanas 169,  
 187, 196  
 – polikondensācijas 221  
 – polimēranalogiskās 227  
 – polimerizācijas 216  
 – polipievienošanas 225  
 – radikāļu ķēdes 43, 216, 235  
 – reducēšanās 240  
 Reakcijas simbols 239  
 Reakciju iedalījums 239  
 – veidi 235, 238  
 Reciklēšana 230  
 Reducēšana, karbonilgrupas, 169  
 – karbonskābju 188  
 – nitrobenzola 158  
 Reducēšanās reakcijas 175, 240  
 Rekombinantās DNS 339  
 Rektifikāts 131  
 Renaturācija, proteīnu, 274  
 Renīns 276, 279  
 Rentģenstruktūranalīze 29  
 – DNS 326  
 – proteīnu 266, 270  
 Replikācija 328  
 Replikāze 328  
 Restriktāze 339  
 Rezīts 222, 223  
 Rezoli 222, 223  
 Rezorcīns 139  
 Riboflavīns 349  
 Ribonukleīnskābe (RNS) 321  
 Ribonukleotīdi 323  
 Ribosomālā RNS (rRNS) 332  
 Ribosomas 245, 264, 330, 333, 336  
 Riboze 285, 294, 321  
 RNS biosintēze 330  
 Robežstruktūras 80  
 Rodospīns 280  
 Rūgšana 355  
**S** Saharāts, kalcija, 297  
 Saharīns 298  
 Saharoze 296  
 Saharozes ražošana 297  
 Sāļi, alkāniskābju, 185

- Sāji, amīnu, 154  
 Saistvielas 361  
 Saite, aksiālā, 48  
 – divkāršā 54  
 – ekvatoriālā 48  
 – glikozidiskā 291, 294, 295, 299, 300, 323  
 – jonu 18  
 – kovalentā 17, 35  
 – polāra kovalentā 108  
 – trīskāršā 68  
 – ūdeņraža 125, 267–273  
 – vienkāršā 35  
 –  $\pi$  saite 54  
 –  $\sigma$  saite 35  
 Saites garums 54, 69, 79  
 – pārtrūkšana, heterolītiska, 15, 236  
 – – homolītiska 15, 235  
 Sajūgtā bāze 184  
 – skābe 154  
 Saldvielas 296, 297  
 – sintētiskās 298  
 Salicilskābe 198, 201  
 Salicīns 201  
 Sānvirvne 38, 88  
 Sašķīdināšana, akmeņogļu, 101  
 Serīns 257  
 Sērs 371  
 Sērskābes esteri 60, 128, 129, 194  
 Sevīns 372  
 Sferoproteīni 269  
 Sikatīvi 314  
 Silikoni 233  
 Sintetāzes 333  
 Skābeņskābe 192  
 Skleroproteīni 269  
 Skudrskābe (metānskābe) 183, 189  
 Skudrskābes metilesteris 193  
 Slāpekļskābes esteri 195  
 – –celulozes 303  
 Smaržvielas 360, 361  
 Solāreļļa 95  
 Solvatācija 154  
 Somatiskās šūnas 328  
 Spektroskopija 27, 28  
 Spermatozoīdi 328  
 Spirti 122  
 Spirts, hidrolīzes, 303  
 Spoguļizomērija 246  
 Starpsavienojums 14  
 Stearīnskābe 183, 311  
 Steroīdi 310, 317  
 Stirols 89, 91  
 Stīropors 218, 220  
 Streptocīds 370  
 Struktūrformula 16  
 – saīsinātā 36  
 Struktūrproteīni 280  
 Sublimācija 20  
 Substrāts 238, 276  
 Sudraba spoguļa reakcija 171, 290, 296  
 Sulfanilamīdi 370  
 Sulfanilskābe 159  
 Sulfātmēode 302  
 Suspensija 202
- Sveķi 224  
 Sviestskābe 183, 314  
 Sviestskābes aldehīds 166  
 – benzilesteris 193  
 – etilesteris 193  
 Šķiedras, kaprona, 222  
 – neilona 221  
 – nitrona 219, 220  
 – orlona 219, 220  
 – sintētiskās 228  
 – volprila 220  
 Šūna, eikariotu, 245  
 – prokariotu 245  
 Šūnas elpošana 353  
 – sastāvs 243  
 – somatiskās 328  
 Šūnu klons 339  
 Tartrāti 200  
 Tauriņi 193, 310, 361  
 Taukskābes 310, 311, 313, 352  
 – neaizstājamās 319  
 – nepiesātinātās 311  
 – piesātinātās 311  
 Taukskābju  $\beta$  oksidēšanās 360  
 Tauriņi fizikālās īpašības 312  
 – hidrofobās īpašības 312  
 – hidrolīze 194, 313  
 – iegūšana 194  
 – joda skaitlis 315  
 – ķīmiskās īpašības 313  
 – noārdīšanās reakcijas 359  
 – pārziņošanas skaitlis 315  
 – pierādīšana 314  
 Tautomērija 71  
 Teflons 218, 220  
 Tereftālskābe 224  
 Terminācija 335  
 Terpēni 310, 318  
 Terpentīns 318  
 Testosterons 317  
 Tetractilsvins 97  
 Tetrahidrofurāns 167  
 1,1,2,2-tetrahlortētēns 117  
 Tetrahlorometāna (tetrahloroglekļa) iegūšana 43  
 Tetrahlorometāns 108, 116  
 Tetrametilamonija jodīds 156  
 Tetroze 285  
 Timīns 321, 330  
 Tirozīns 257  
 Toksīni 280  
 Tollensa reakcija 171  
 Tols 89  
 Toluola iegūšana 85  
 Toluols 81, 88, 89  
 Transkripcija 330  
 Translācija 332  
 Translokācija 335  
 Transporta RNS (tRNS) 332  
 Transportproteīni 280  
 Treonīns 257  
 Trifenilmetāns 92  
 Triglicerīdi 310, 350  
 Trihlortetrahlorometāna (hloroforma) iegūšana 43  
 Trihlormetāns 108, 116
- Trimetilamīns 151, 153  
 Trimetilamonija hlorīds 154  
 Trioze 285  
 Triplekss 227  
 Tripsīns 352  
 Triptofāns 257  
 Triviālie nosaukumi 38  
 Trotils 89
- Ūdeņraža saites alkanoliem 125  
 – amīnim 152  
 – karbonilsavienojumiem 167  
 – karbonskābēm 183  
 – celulozē 301  
 – DNS molekulā 326  
 Ūdens mikstinātāji 206  
 Uracils 321, 330  
 Urīnviela 199, 359  
 Urotropīns 173  
 Uzturvielas 351, 360  
 Uzturvielu noārdīšanās 351
- Valences leņķi 35  
 Valīns 257  
 Vanilīns 174  
 Vaski 310, 318  
 Vazopresīns 263, 280  
 Vides piesārņojums 98, 207, 230  
 Vielmaiņa 243, 350  
 Vielmaiņas reakcijas 350  
 – starpprodukti 350  
 Vinilacetāts 191  
 Vinilacetilēna iegūšana 71  
 Vinilacetilēns 74  
 Vinilhlorīda iegūšana 74  
 Vinilons 227  
 Vinilspirts 71  
 Vinogskābe 250  
 Vīnskābe 220, 250  
 Virca reakcija 114  
 Virsmaktīvās vielas 201, 205  
 – anjonu 203  
 – bipolārās 204  
 – katjonu 204  
 – nejonu 204  
 – sintētiskās 203  
 Virusi 245  
 Viskoze 304  
 Vitamīni 307, 314, 319, 344, 360  
 – taukos šķīstošie 345  
 – ūdenī šķīstošie 345  
 Vitamīns A 319  
 – C 345  
 – D, 317  
 – F 319  
 Vitamīnu aktīvās formas 345, 348  
 – klasifikācija 345  
 – patēriņš 345  
 – ražošana 340  
 Volprila 220  
 Vulkanizācija 67, 219
- Zaiceva likums 113  
 Zarīns 195  
 Ziepes 194, 201, 313  
 Zigota 329  
 Zoocīdi 371

## PERSONU RĀDĪTĀJS

- Beilšteins F. 23  
Bercēliuss J. 11  
Brakonno A. 255  
Butļerovs A. 15  
Cīglers K. 218  
Cvets M. 20  
Faradejs M. 78  
Fēlings H. 171  
Fišers E. 248  
Grindelis D. 12  
Griss P. 160  
Heiverts V. 286  
Hofs J.H. van't 278  
Kekulē A. 15  
Krebss H. 356  
Kriks F. 326  
Krucens P. 118  
Kučerovs M. 71  
Kupers A. 15  
Lībigs J. 78  
Lebedevs S. 67  
Markovņikovs V. 58  
Mišers F. 321  
Molins M. 118  
Morgans T. 329  
Nata Dž. 218  
Nobels A. 136  
Paracelzs 368  
Pastērs L. 250  
Polings L. 18  
Roulends F. 118  
Šengers F. 265  
Šēlc K. 11  
Šmits K. 284  
Šveicers M. 303  
Tollenss B. 171  
Ūdris R. 139  
Valdens P. 13  
Vanags G. 13  
Vēlers F. 12, 15  
Vīres Š. 114  
Votsons Dž. 326  
Zaicevs A. 113



96-5  
L 59

*Organiskā*

# KĪMIJA

Organiskā ķīmija aptver milzīgu skaitu organisko vielu, kas ir sintezētas vai iegūtas no augu un dzīvnieku valsts. Ar daudzām organiskajām vielām sastopamies ikdienā. Tās ir plastmasas, sintētiskās šķiedras, ārstniecības līdzekļi, kosmētika, degviela un citas vielas, kuras daudzējādā ziņā nosaka mūsu dzīves līmeni.

Šī grāmata iepazīstina ar organisko savienojumu uzbūvi un īpašībām, kā arī palīdz izprast dzīvajos organismos notiekošos ķīmiskos procesus.

Grāmata paredzēta vidusskolu skolēniem, kas organisko ķīmiju apgūst padziļināti. Tā izmantojama arī ķīmijas pamatkursā vidusskolās, medicīnas skolās un tehnikumos.



ZVAIGZNE ABC

ISBN 9984-560-22-8