

Тема: Біоорганічна хімія як наука. Класифікація, будова та реакційна здатність біоорганічних сполук. Реакційна здатність алканів, алкенів, алкінів, аренів, спиртів, фенолів.

План

1. Предмет біоорганічної хімії
2. Будова та реакційна здатність біоорганічних сполук
3. Способи зображення органічних молекул
4. Класифікація та номенклатура органічних сполук
5. Будова біоорганічних сполук. Ізомерія
6. Будова та реакційна здатність алканів
7. Будова та реакційна здатність алкенів
8. Будова та реакційна здатність алкінів
9. Будова та реакційна здатність алкадієнів
10. Будова та реакційна здатність аренів
11. Будова та реакційна здатність спиртів, фенолів

Біоорганічна хімія - наука, що вивчає будову, реакційну здатність, хімічні перетворення та біологічне значення органічних сполук, які входять до складу живих організмів. Об'єктами вивчення біоорганічної хімії є низькомолекулярні біомолекули, біополімери (білки, нуклеїнові кислоти, полісахариди), біорегулятори (ферменти, гормони, вітаміни, регуляторні молекули імунної системи тощо), природні і синтетичні фізіологічно активні сполуки, в тому числі лікарські засоби та речовини з токсичною дією.

Біомолекули - біоорганічні сполуки, що входять до складу живих організмів та спеціалізовані для утворення клітинних структур і участі в біохімічних реакціях, що становлять основу обміну речовин (*метаболізму*) та фізіологічних функцій живих клітин і багатоклітинних організмів в цілому. Головними класами біомолекул є: білки та амінокислоти, нуклеїнові кислоти та нуклеотиди, вуглеводи та їх похідні, жирні кислоти, ліпіди та їх похідні, вітаміни, гормони та інші біорегулятори. Крім означених біоорганічних молекул, до складу всіх живих організмів входить певна кількість низькомолекулярних моно-, ди- та трикарбонівих кислот, оксикислот, спиртів, амінів тощо, які є проміжними продуктами обміну речовин (*метаболітами, інтермедіатами*).

Біоелементи. До складу біоорганічних сполук, крім атомів Карбону (С), які становлять основу будь-яких органічних молекул, входять також Оксигену (О), Гідрогену (Н), Нітрогену (N), Фосфор (Р) та Сульфур (S). Ці

біоеlementи («органогени») сконцентровані в живих організмах у кількості, що в 20 - 200 разів перевищує їх вміст в об'єктах неживої природи, становлять понад 99% елементного складу біомолекул.

Наукові напрямки та методи біоорганічної хімії.

Біоорганічна хімія ґрунтується на наукових та методичних принципах *органічної хімії* - хімії сполук Карбону. Разом з тим, біоорганічна хімія є особливим розділом органічної хімії, що вирішує фундаментальні і прикладні проблеми біохімії, молекулярної біології та фармакології. Конкретними завданнями цієї дисципліни є визначення структури біомолекул (амінокислот, білків та пептидів, нуклеотидів та нуклеїнових кислот, вуглеводів, ліпідів, карбонових кислот, спиртів тощо) та продуктів їх метаболізму, механізмів ферментативного каталізу, молекулярних основ взаємодії з клітинними рецепторами біорегуляторів різної хімічної природи. Вивчаючи перебіг та механізми органічних реакцій, які є моделями таких, що мають місце в біохімічних системах, біоорганічна хімія створює фундамент теоретичної, молекулярної біохімії.

Другою складовою, важливим розділом біоорганічної хімії є дослідження структури та молекулярних основ взаємодії з біоструктурами синтетичних *фізіологічно активних сполук* (ФАС), в тому числі лікарських засобів та інших речовин, що надходять до організму людини з оточуючого середовища - промислових отрут, пестицидів, засобів побутової хімії, харчових домішок та ін. Ці речовини є чужорідними для організму людини і вищих тварин – «ксенобіотиками», тобто сполуками, з якими біосистеми на попередніх етапах еволюції не зустрічалися, і тому багато з них виявляють біоцидні та екологічно небезпечні ефекти (Ю. І. Губський, 1993). У завдання біоорганічної хімії входять вивчення будови, властивостей та шляхів синтезу численних ФАС, виявлення кореляцій між їх будовою і біологічною дією, вивчення хімічних перетворень біоорганічних сполук в організмі.

Етапи розвитку біоорганічної хімії

Біоорганічна хімія належить до наук, які стрімко розвиваються. Завдяки досягнутим нею успіхам встановлено структуру багатьох фізіологічно активних пептидів, ферментних та гормональних білків, нуклеїнових кислот, вітамінів, алкалоїдів. Опановано методи хімічного та біотехнологічного синтезу багатьох складних сполук, що використовуються в медичній практиці як лікарські препарати та матеріали для виготовлення ендопротезів та штучних органів людини. Аналітичні методи біоорганічної хімії широко застосовуються медичній біохімії при клініко-лабораторному дослідженні крові, сечі, спинномозкової рідини, слини, травних соків з метою встановлення діагнозу захворювання. Вивчення структури та хімічних властивостей головних класів біополімерів - білків та нуклеїнових кислот ДНК і РНК, що відповідальні за фундаментальні прояви життєдіяльності (обмін речовин, спадковість), робить сучасну біоорганічну хімію також теоретичною основою молекулярної біології, генної інженерії та біотехнології.

В своєму історичному розвитку біоорганічна хімія пройшла довгий

шлях як складова органічної хімії від перших теорій чотиривалентності Карбону, будови сполук цього елемента та ізомерії - Фрідріх А. Кекуле (1829-1896), Арчибалд Купер (1831-1892), О.М. Бутлеров (1828-1886) - до сучасних квантово-механічних розрахунків і прогнозування структури та функцій біополімерів і низькомолекулярних фізіологічно активних сполук шляхом їх комп'ютерного моделювання. Наріжними каменями в становленні цієї науки стали такі класичні наукові досягнення, як здійснений Фрідріхом Вьолером перший штучний (поза організмом) синтез органічної речовини - сечовини, та Марселеном Бертло - жироподібних сполук, відкриття Луї Пастером асиметричної будови органічних Молекул, піонерські дослідження з хімії білків, вуглеводів та пептидів Альбрехта Косселя, перші роботи Фрідріха Мішера щодо виділення та хімічної характеристики нуклеїнових кислот.

Як окрема галузь знань, яка поєднує концептуальні засади та методологію органічної хімії, з одного боку, та молекулярної біохімії і молекулярної фармакології, - з іншого, біоорганічна хімія сформувалася в 60-х - 70-х роках ХХ сторіччя на підставі розробок в галузі хімії природних сполук та біополімерів - М. М. Шемякін (1908-1970), Ю.А. Овчинников (1934-1988). Сучасне обличчя біоорганічної хімії значною мірою формують наукові розробки, що стосуються хімічних аспектів проблем біохімії та молекулярної біології - насамперед структури і функцій білків та інформаційних нуклеїнових кислот ДНК і РНК.

Відповідно до цього фундаментальний внесок у формування сучасної біоорганічної хімії було зроблено завдяки розробці вже в середині ХХ століття відповідної методичної бази, а потому - й класичним дослідженням У. Стейна, С. Мура та Ф. Сенгера з аналізу амінокислотного складу та визначення первинної структури пептидів і білків, Л. Полінга та У. Астбері із з'ясування будови α -спіралі та β -структури та їх значення в реалізації біологічних функцій білкових молекул, Е. Чаргаффа з розшифрування особливостей нуклеотидного складу нуклеїнових кислот, Дж. Уотсона, Фр. Кріка, М. Уіл-кінса, Р. Франклін - зі встановлення закономірностей просторової структури молекули ДНК, Г. Корани - з хімічного синтезу гена тощо. Весь цей комплекс досліджень дав змогу перейти наприкінці ХХ - початку ХХІ століття до створення принципово нових напрямків і методів у молекулярної діагностиці хвороб людини, розшифровці нуклеотидних послідовностей геному вищих організмів та розробки цих питань як конкретної біотехнологічної проблеми. У наш час найбільший внесок в розвиток біоорганічної хімії, молекулярної біохімії та молекулярної біології в Україні створюють наукові школи академіка НАНУ В. П. Кухаря (Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії), академіка НАНУ та АМНУ С. В. Комісаренка (Інститут біохімії імені О. В. Паладіна), академіка НАНУ Г.Х. Мацуки (Інститут молекулярної біології та генетики).

Будова та реакційна здатність біоорганічних сполук

1. Загальні положення біоорганічної хімії.

1.1. Способи зображення органічних молекул

Структурну та хімічну характеристику будь-якої молекули органічної (та біоорганічної зокрема) сполуки надають її молекулярна (емпірична) та структурна формули, які являють собою умовне, формалізоване зображення атомного складу та будови молекули.

Молекулярна формула - формула органічної сполуки, що вказує на кількість атомів кожного елемента в молекулі. Наприклад: C_2H_6 , C_3H_8 - молекулярні формули вуглеводнів етану та бутану відповідно, $C_{17}H_{20}N_4O_6$ - молекулярна формула рибофлавіну (вітаміну B_2), $C_{14}H_{11}I_4NO_4$ - молекулярна формула гормону щитовидної залози тироксину. Разом з тим, $C_6H_{12}O_6$ - молекулярна формула не тільки глюкози, але й також декількох інших моносахаридів (галактози, маннози, фруктози та ін.), що є ізомерами глюкози, тобто мають однаковий атомний склад, але відрізняються одне від одного порядком сполучення елементів в молекулі. Подібним чином, молекулярна формула C_2H_6O відповідає двом різним хімічним речовинам - етиловому спирту (етанолу) та диметиловому ефіру, що різняться своїми структурними формулами і мають відмінні не тільки фізико-хімічні, а й біологічні властивості.

Структурна формула. Більш докладну інформацію про будову органічної молекули надає її структурна формула. Структурна формула - це графічне зображення будови молекули органічної сполуки на площині або в просторі. В структурній формулі хімічними символами позначають природу атомів, їх число та послідовність зв'язування в молекулі. Хімічні зв'язки між окремими атомами в молекулі позначають рисочками, кількість яких відповідає валентності атома (Карбон у складі всіх органічних сполук є чотиривалентним). З точки зору теорії атомної будови, рисочками між символами атомів відповідає електронній парі, що утворює хімічний зв'язок.

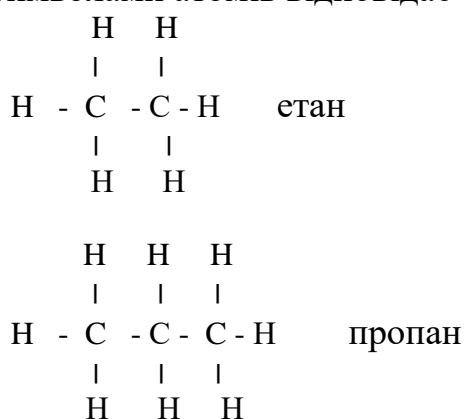


Рис. 1. Структурні формула етану (молекулярна формула C_2H_6) та пропану (молекулярна формула C_3H_8).

Скорочена структурна формула

При скороченому написанні структурної формули частина зв'язків у молекулі не позначається (найчастіше - між атомами Карбону, Нітрогену чи Оксигену, з одного боку, та атомами Гідрогену - з іншого); у деяких випадках не позначаються і зв'язки між окремими атомами Карбону, наприклад:



Скорочена структурні формули пентану

Спрощена структурна формула

Для графічного зображення структурних формул органічних молекул з великою кількістю (іноді - декількома десятками) вуглецевих атомів застосовують спрощений спосіб написання структурних формул, при якому атоми Карбону та Гідрогену взагалі не вказуються, але натомість позначаються валентні кути між окремими атомами.

Як вже зазначено, для багатьох органічних молекул, які мають однакові молекулярні формули, їх структурні формули не співпадають, що свідчить про відмінності в площинній або просторовій будові таких молекул - ізомерів. При зображенні просторового розташування окремих атомів та груп у молекулах просторових ізомерів органічних сполук використовують спеціальні способи та символи.

1.2. Класифікація та номенклатура органічних сполук

Завдяки практично необмеженій здатності атомів Карбону утворювати лінійні, розгалужені та циклічні структури, в тому числі такі, що включають гетероатоми, кількість органічних сполук різної будови, які існують у живій природі або синтезовані штучно, налічує в наш час декілька мільйонів назв. У зв'язку з цим, надзвичайно важливим для вивчення органічної та біоорганічної хімії стало створення науково обґрунтованих класифікації та номенклатури, враховують будову вуглецевих ланцюгів та наявність певних **функціональних груп**, які значною мірою визначають хімічні властивості окремої сполуки.

Класифікація органічних сполук

Всі органічні сполуки поділяються на три великі угруповання - ряди, а саме:

1. **Ациклічні сполуки**, тобто сполуки з відкритим (незамкненим) ланцюгом вуглецевих атомів, їх називають також *аліфатичними сполуками*, або *сполуками жирного ряду*. Ациклічні сполуки можуть мати лінійні або розгалужені вуглецеві ланцюги:



н-гексан

2. **Карбоциклічні сполуки** - сполуки, що мають циклічну (замкнену в кільце) будову молекули, причому цикли утворені тільки атомами Карбону. Речовини цього ряду, у свою чергу, поділяються на окремі групи сполук залежно від типу зв'язків у молекулі і відповідно різних фізичних та хімічних властивостей:

- **аліциклічні** (аліфатичні циклічні) сполуки, що за властивостями близькі до молекул циклічного ряду.

Наприклад:

Циклопропан

Циклогексан

- **ароматичні** сполуки карбоциклічного ряду (арени) - такі, що мають особливий тип зв'язку між атомами Карбону і властивості, які відрізняють їх

від аліциклічних сполук.

Наприклад:

Бензен,

Толуен

3. Гетероциклічні сполуки - речовини, до складу циклів яких, крім атомів Карбону, входять атоми інших елементів (найчастіше - Нітрогену, Оксигену, Сульфуру), тобто гетеро атоми.

Належність сполуки до певного класу визначається структурою вуглецевого ланцюга та наявністю функціональних груп, від яких в першу чергу залежать хімічні властивості органічних речовин (гідроксильної групи -ОН, карбоксильної групи -СООН, аміногрупи NH₂).

Найбільш поширені класи сполук в біоорганічній хімії та функціональні групи, що їм відповідають, наведені в схемі 1.1.

Вуглеводні сполуки	Кисневмісні сполуки	Азотовмісні	
Алкени	Естери	Карбонові кислоти	Аміни
Алкени	Спирти	Вуглеводи	Білки
Алкени	Естери	Альдегіди	Кетони

У складі молекули органічної речовини може міститися декілька функціональних груп. Якщо ці групи однакові (дві чи три гідроксильні або галогенові групи тощо), така сполука є **поліфункціональною**. Органічні сполуки, що містять у молекулі декілька різних функціональних груп, називаються **гетерофункціональними**. До гетерофункціональних сполук належать, зокрема, амінокислоти, окси- та оксокислоти, вуглеводи, аміноспирти та більшість біологічно активних гетероциклів природного походження. В цьому випадку окремі функціональні групи можуть бути відповідальними за різні прояви фізіологічної (біохімічної або фармакологічної) дії молекули.

Номенклатура органічних сполук

Номенклатура - це сукупність правил, згідно з якими будують однозначну назву індивідуальної органічної сполуки. Розрізняють **тривіальну** та **систематичну** номенклатури, кожна з яких має в наш час певні особливості та межі застосування.

1. Тривіальна номенклатура. Під *тривіальною номенклатурою* розуміють фактично сукупність, перелік назв органічних сполук, що склалися історично та не відбивають, як правило, його хімічної будови. Тривіальні назви лежать в основі коренів похідних перших чотирьох членів гомологічного ряду вуглеводнів (метан, етан, пропан, бутан) та найчастіше використовуються в найменуваннях природних сполук - амінокислот, вуглеводів (цукрів), жирних кислот (олеїнова кислота, пальмітинова кислота), інтермедіатів обміну речовин (яблучна кислота, янтарна кислота тощо).

Найбільш вживаними тривіальні назви є в фармакології та фармації, де вони позначають лікарські засоби (особливо рослинного походження - так

звані *алкалоїди*), що мають складні найменування за систематичною номенклатурою. Наприклад: *атропін* (тропіновий ефір d, 1-тропової кислоти), *папаверин* (6,7-диметокси-1-(3',4'-диметоксибензил)-ізохінолін), *новокаїн* (гідрохлорид M,N-діетиламіноетилового ефіру параамінобензойної кислоти).

2. Систематична номенклатура (міжнародна номенклатура ІЮПАК).

Сукупність понять, термінів та правил, що застосовуються в систематичній номенклатурі визначена Міжнародною спілкою теоретичної та прикладної хімії.

Назви органічних сполук за систематичною номенклатурою однозначно визначають їх молекулярну будову, тобто площинну та просторову структуру.

Номенклатурними поняттями ІЮПАК є: *органічний радикал (вуглеводневий радикал), функціональна (характеристична) група, замісник, локант, родоначальна структура, головний ланцюг. Розглянемо ці терміни докладніше.*

• *Органічний радикал (вуглеводневий радикал)* - залишок вуглеводню, з якого умовно видалено один або декілька атомів Гідрогену. Залежно від кількості вільних валентностей, що утворюються при атомі Карбону, розрізняють одно-, дво- та тривалентні радикали. *Одновалентні радикали* називають також *алкільними групами (алкільними радикалами)* і позначають літерою R (R-). їх назви утворюються шляхом заміни закінчення *-ан* у відповідному насиченому вуглеводні (алкані) на *-ил (-іл)*, або додавання *-ил (-іл)* до закінчення *-ен* ненасиченого вуглеводню (алкену). Іноді використовуються тривіальні назви радикалів (*вініл, аліл, феніл* тощо).
Наприклад:

$\text{CH}_3 = \text{CH}$ - (*етеніл; вініл*)

CH_3 - (*метил*);

C_2H_5 - (*етил*);

C_3H_7 - (*пропіл*);

C_6H_5 - (*феніл*);

$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2$ - (*ізобутил*);

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$ - (*бензил*).

Двовалентні радикали, що мають вільні валентності при різних атомах Карбону (на різних кінцях Карбону) мають закінчення *-илен (-ілен)*; такі, що мають дві валентності при одному атомі Карбону - *иліден*

Функціональна (характеристична) група - замісник, що (на відміну від органічних радикалів) містить неуглецеві атоми. Функціональну групу, що сполучена з *родоначальною структурою* (див. нижче) називають *характеристичною групою*. В найменуванні органічної сполуки функціональні (характеристичні) групи стають префіксами або закінченнями. Деякі функціональні групи (*хлор-, бром-, нітро-* тощо) позначають тільки у префіксі.

Таблиця 1. Функціональні (характеристичні) групи, що вказуються в префіксах або закінченнях органічних сполук (перелічені в порядку

зменшення старшинства)

<i>Функціональна група</i>	<i>Назва в префіксі</i>	<i>Назва в закінченні</i>
-COOH	Карбокси-	-ова кислота
-SO ₃ H	Сульфо-	-сульфонова кислота
-C ≡ N	---	-нітрил
-HC=O	Оксо-	-аль
-C=O	Оксо-	-он
-OH	Гідрокси-	-ол
-SH	Меркато-	-тіол
-NH ₂	Аміно-	-амін

Замісник - поняття, що охоплює як функціональні групи, так і вуглеводневі радикали.

Родоначальна структура - хімічна структура, що є основою найменування даної органічної речовини. Родоначальною структурою для ациклічних сполук є їх головний ланцюг, для карбо- та гетероциклічних сполук - відповідний цикл. В якості головного ланцюга в ациклічних вуглеводнях та їх похідних обирають зазвичай найдовший вуглецевий ланцюг; в разі наявності у вуглеводні декількох кратних зв'язків або характеристичних (функціональних) груп головним стає ланцюг, що містить їх найбільшу кількість.

Замісникова номенклатура ІЮПАК

Раціональним базисом систематичної номенклатури ІЮПАК є замісниковий принцип, згідно з яким будь-яка органічна сполука розглядається як похідне вуглеводню (речовини, що складається тільки з атомів Карбону і Гідрогену), в молекулі якого один або декілька водневих атомів заміщені на інші атоми або групи атомів (замісники).

Формування назви органічної сполуки ациклічного ряду за замісничовою номенклатурою ІЮПАК здійснюють згідно з такою послідовністю операцій:

- 1) обирають родоначальну структуру (головний ланцюг) за критеріями, розглянутими вище;
- 2) формулюють назву родоначальної структури за такими правилами: за корінь слова беруть назву насиченого вуглеводню з такою кількістю вуглецевих атомів, яку має обраний головний ланцюг;
 - найменування старшої функціональної групи (якщо вона є) стає суфіксом або (закінченням) назви родоначальної структури, наприклад:
 - наявність кратних зв'язків позначають суфіксами -ен (-ен) або -ин (ін) - для подвійних або потрійних зв'язків відповідно;
- 3) проводять нумерацію атомів Карбону головного ланцюга, використовуючи такі критерії:
 - а) найменший номер набуває старша функціональна група; в разі, її відсутності враховують критерії: найменший номер отримує той атом

Карбону головного ланцюга, до якого найближче розташований замісник або подвійний зв'язок;

б) при наявності декількох замісників їх нумерацію проводять з урахуванням алфавітного порядку їх назв.

4) назви замісників - вуглеводневих радикалів стають префіксами в назві сполуки; назви замісників - функціональних груп (крім старшої функціональної групи!) стають префіксами або суфіксами (чи закінченнями): номери (локанти) відповідних замісників позначаються перед їх назвами (префіксами);

5) положення кратного зв'язку позначають таким чином: цифра, що ставиться після відповідного суфікса (-ен (-ен) або -ин(-ін)), вказує на номер першого з двох вуглецевих атомів, які утворюють кратний зв'язок.

1.3. Будова біоорганічних сполук. Ізомерія

1.3.1. Електронна структура атома вуглецю в органічних сполуках. Принципи атомної будови.

Атом будь-якого хімічного елемента складається з позитивно зарядженого ядра, в якому зосереджена практично вся маса атома, та негативно заряджених електронів (заряд -1). Кількість електронів в атомі відповідає атомному номеру елемента (для Карбону - шість) та дорівнює кількості протонів (позитивно заряджених часточок із зарядом +1) в атомному ядрі, що в сукупності надає атома електронейтральності.

Згідно з планетарною моделлю Резерфорда-Бора, атом можна уявити собі як мініатюрну планетарну систему, де ядро відіграє роль сонця, навколо якого кружляють планети - електрони. Проте розвиток квантової механіки вніс суттєві зміни в цю просту механічну модель.

Зокрема, згідно з уявленнями квантової механіки, електрони мають властивості як часточок, так і хвиль, що займають певні просторові ділянки навколо атомного ядра. При цьому квантово-механічною моделлю, що описує стан окремих електронів в атомі, є електронна хмара. Частина простору, в якій вірогідність знаходження певного електрона (електронної хмари) є максимальною, зветься атомною орбіталлю (АО). Електрони, що розміщуються на певних відстанях від атомного ядра (посідають певні орбіталі), розрізняються не тільки значеннями.

Залежно від кількості 2р-електронів, які беруть участь в гібридизації орбіталей, розрізняють три типи гібридизації (sp^3 sp^2 - та sp -), відповідно три валентні стани атома Карбону.

Ізомерія - це таке явище, при якому можуть існувати декілька речовин які мають один і той же склад але різну будову.

Ізомери - це речовини, які мають однакову молекулярну формулу, але різну будову і різні властивості.

Вуглеводні та їх похідні

Вуглеводні - сполуки, молекули яких складаються з атомів Карбону та Гідрогену, разом із своїми похідними утворюють один з найбільших, класів речовин, що вивчаються біоорганічною хімією.

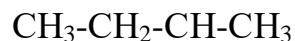
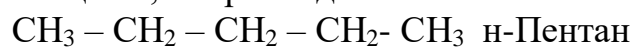
Залежно від типу будови вуглецевих ланцюгів, вуглеводні підрозділяються на сполуки з відкритим (незамкненим) ланцюгом - ациклічні (аліфатичні) та такі, що мають замкнений ланцюг - циклічні вуглеводні. Циклічні вуглеводні мають ще назву гомоциклічних, або карбоциклічних (на відміну від гетероциклічних) речовин. В принципі, більшість інших органічних (та біоорганічних) сполук можна розглядати як похідні вуглеводнів, утворені шляхом заміни атомів Карбону на різні атоми або групи атомів, що призводить до утворення інших класів речовин - галогенопохідних, спиртів, альдегідів, органічних кислот, амінів тощо, для яких молекули вуглеводнів є родоначальними структурами.

Як ациклічні, так і циклічні вуглеводні можуть мати у складі своїх вуглецевих ланцюгів кратні (подвійні або потрійні) зв'язки, тобто бути насиченими або ненасиченими сполуками. Насичені аліфатичні вуглеводні звуться алканами; такі, що вміщують один або два подвійних зв'язки - відповідно алкенами та алкадієнамц сполуки з потрійним зв'язком - алкінами.

Карбоциклічні вуглеводні можуть мати цикли насиченого типу - аліциклічні вуглеводні або такі, що складаються з одного або декількох бензольних кілець, які мають особливий ("ароматичний") характер вуглець-вуглецевих зв'язків - ароматичні вуглеводні, або арени.

	Алкани
Ациклічні →	Алкени, алкадієни
	Алкіни
Вуглеводні	
	Аліциклічні
Циклічні →	Ароматичні
	Алкани

Алкани - насичені аліфатичні вуглеводні, що мають лише нерозгалужені (н-алкани) або розгалужені (ізо- та неоалкани) вуглецеві ланцюги, наприклад:



Ізопентан

Загальна молекулярна формула сполук гомологічного ряду алканів



Оскільки назви аліфатичних вуглеводнів є наріжним каменем систематичної номенклатури всіх органічних сполук (розділ 1.1.), наведемо відповідну інформацію (таблиця 2.1.). Перші члени ряду алканів - гази алкани C₅-Сп - рідини, вищі алкани - тверді речовини (парафін, озокерит).

Таблиця 2.1. Молекулярні формули найбільш поширених алканів

<i>Назва алкану</i>	<i>Молекулярна формула</i>	<i>Назва алкану</i>	<i>Молекулярна формула</i>
Метан	CH ₄	Ундекан	C ₁₁ H ₂₄
Етан	C ₂ H ₆	Додекан	C ₁₂ H ₂₆
Пропан	C ₃ H ₈	Тридекан	C ₁₃ H ₂₈
Бутан	C ₄ H ₁₀	Тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀
Пентан	C ₅ H ₁₂	Ейкозан	C ₂₀ H ₄₂
Гексан	C ₆ H ₁₄	Генейкозан	C ₂₁ H ₄₄
Гептан	C ₇ H ₁₆	Триаконтан	C ₃₀ H ₆₂
Октан	C ₈ H ₁₈	Тетрааконтан	C ₄₀ H ₈₂
Нонан	C ₉ H ₂₀	Пентаконтан	C ₅₀ H ₁₀₂
Декан	C ₁₀ H ₂₂	Гектан	C ₁₀₀ H ₂₀₄

Хімічні властивості алканів

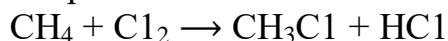
1. Реакції вільнорадикального заміщення (S_R)

Окремі атоми в молекулах алканів сполучені між собою простими одинарними σ-зв'язками. Ці зв'язки є неполярними (C-C-зв'язки) або слабо полярними (C-H-зв'язки). Тому міжатомні хімічні зв'язки в молекулах алканів характеризуються значною міцністю порівняно з іншими зв'язками в молекулах органічних сполук і не схильними до гетеролітичного (іонного) розриву, виходячи з чого алкани являють собою хімічно інертні речовини.

Розщеплення внутрішньомолекулярних хімічних зв'язків в молекулах алканів відбувається за гемолітичним (вільнорадикальним) механізмом, який зазвичай реалізується за умов впливу високих температур або дії на розчини вуглеводнів ультрафіолетового (УФ-) чи іонізуючого випромінення. За цих умов відбувається звичайно гемолітичний розрив зв'язку C-H з утворенням вільнорадикальних продуктів та заміщенням водню на інший атом або групу атомів - реакція вільнорадикального заміщення (S_R). Більш жорсткі умови (подальше підвищення температури) призводять до гемолітичного розщеплення C-C-зв'язків (термічний крекінг алканів).

Галогенування алканів

Взаємодія алканів з галогенами (хлором та бромом при третинному атомі Карбону) відбувається звичайно в умовах дії УФ-випромінення або високої температури і призводить до утворення моногалогеналканів, які в подальшому можуть перетворюватися на полігалогеналкани:



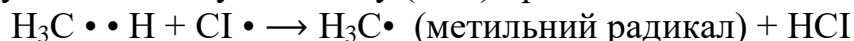
Процес являє собою вільнорадикальну ланцюгову реакцію, що відбувається в декілька стадій:

(1) *ініціювання ланцюга* - здійснюється шляхом гемолітичного розриву неполярного ковалентного зв'язку в молекулі галогену з утворенням двох вільних радикалів:

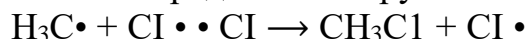


(2) *зростання (подовження) ланцюга* - реалізується в результаті атаки

радикалом галогену одного із зв'язків С-Н в молекулі алкану, який піддається при цьому гемолітичному розриву; продуктами реакції є два нові вільні радикали (алкану та водню), що підлягають подальшим перетворенням. В разі галогенування молекули метану (СН₄) процес має вигляд:



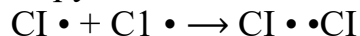
Радикал Н₃С• атакує другу (нову в загальному випадку) молекулу хлору, що призводить до утворення молекулярного продукту галогенування (хлорметану) та нового вільного радикала хлору:



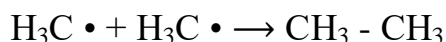
Новий радикал хлору (Сl•) може атакувати існуючі в реакційному середовищі молекули алкану або хлоралкану, тобто виступати ініціатором подальшого утворення вільних радикалів і надання процесу характеру ланцюгового.

(3) *обрив ланцюга* - відбувається внаслідок зникнення або різкого зменшення концентрації найбільш активних вільних радикалів. У випадку реакцій

галогенування це здійснюється в результаті взаємодії між собою («рекомбінації») радикалів хлору:



або продуктів вільнорадикального окислення самих молекул алканів:

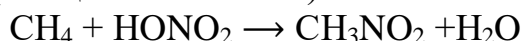


Обриву ланцюга сприяє також наявність в системі додаткових хімічних сполук - антиоксидантів, що, взаємодіючи з вільними радикалами, призводять до утворення малоактивних молекулярних продуктів.

Взаємодія вуглеводнів алканів та їх похідних з вільними радикалами має важливе загальнобіологічне та медичне значення, оскільки за подібним механізмом відбувається процес вільнорадикального перекисного окислення поліненасичених жирних кислот біологічних структур.

Нітрування алканів

Нітрування алканів відбувається в умовах їх нагрівання з розбавленою нітратною кислотою (реакція Коновалова):



Реакція протікає також за механізмом вільнорадикального заміщення (S_R) в результаті атаки молекули алкану вільним радикалом NO•.

Реакції окислення алканів

При повному окисленні (згорянні) алканів з утворенням кінцевих продуктів СО₂ та Н₂О виділяється значна кількість енергії у вигляді тепла та світла - 890 кДж/моль при згорянні одного моля метану, що дозволяє використовувати ці сполуки як висококалорійне паливо. В умовах м'якого окислення алканів у присутності каталізаторів (солей марганцю, хрому) утворюється суміш оксигеновмісних похідних вуглеводнів - спиртів, альдегідів, кетонів, карбонових кислот.

Медико-біологічне та фармацевтичне значення алканів та їх похідних

Метан CH_4 («болотний» або «рудниковий» газ). Головна складова (до 99%) природного паливного газу. В природних умовах утворюється в результаті анаеробного бродіння целюлози, що входить до складу викопних рослинних залишків («болотний газ»). Метан має слабку наркотичну дію, його присутність у вдихуваному повітрі в високих концентраціях призводить до розвитку тяжкої асфіксії.

Вазелінова олія медична - масляниста рідина, що являє собою суміш алканів з довжиною вуглецевого ланцюга до C_{15} . Застосовується як засіб з проносною дією, розчинник при виготовленні рідких лікарських форм та лініментів.

Вазелін - мазеподібна маса, що складається з рідких та твердих алканів до C_{25} . Використовується у фармацевтичній практиці як основа для виготовлення мазей.

Парафін - суміш алканів C_{18} - C_{35} , являє собою білу тверду масу. Висока теплоємність парафіну сприяє його застосуванню як фізіотерапевтичного засобу.

Озокерит - природна суміш вищих алканів; тверда маса чорного кольору. Використовується у фізіотерапії за показаннями, близькими до парафіну.

Хлороформ CHCl_3 (трихлорметан) - рідина із специфічним запахом, що має наркотичну дію. Застосовується в медичній практиці як засіб для інгаляційного наркозу в суміші з киснем (0,5-1,5 об. %).

Йодоформ CHI_3 (трийодметан) - кристалічна речовина зеленувато-жовтого кольору з характерним запахом. Використовується як антисептичний засіб для зовнішнього використання у вигляді порошку або в складі мазей та паст.

Фтороетан $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (1,1,1-трифтор-2-хлор-2-бромметан) - летюча рідина, що має сильну наркотичну дію. Використовується як засіб для інгаляційного наркозу.

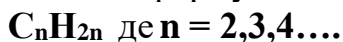
Етилхлорид $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (хлоретил, хлоретан) - рідина з потужною наркотичною дією. У зв'язку з високою летючістю хлоретил при взаємодії з шкірою швидко випаровується, спричиняючи різке охолодження і знеболюючу дію, що обумовлює його застосування в медичній практиці як засобу для місцевого знеболювання.

Нітроалкани. До нітроалканів належать нітрометан CH_3NO_2 та нітропропани - 1-нітропропан $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ та 2-нітропропан $\text{CH}_3\text{CHNO}_2\text{CH}_3$. Ці речовини застосовуються як промислові розчинники та компоненти ракетного палива і мають важливе токсикологічне значення. При надходженні в організм нітроалкани спричиняють важкі ураження

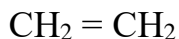
Алкени. Алкадієни

Алкени - ненасичені вуглеводні, що мають один подвійний зв'язок (їх стара назва – «олефіни»).

Загальна формула гомологічного ряду алкенів



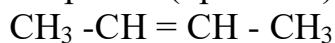
Найпростішими представниками гомологічного ряду алкенів є:



Етен (етилен)



Пропен (пропілен)



Бутен-2

Подвійний зв'язок є надзвичайно розповсюдженою структурою в біомолекулах, що надає останнім хімічних властивостей, характерних для алкенів. Представниками метаболітів, що мають у своїй структурі один подвійний зв'язок (моноєнові сполуки) є такі речовини, як мононенасичені жирні кислоти (пальмітоолеїнова, олеїнова, вакценова), інтермедіати обміну вуглеводів (фумарова кислота), вітамін С (аскорбінова кислота) тощо. Виходячи з цього, вивчення хімічних властивостей вуглеводнів, що мають у структурі молекули подвійний зв'язок, є надзвичайно важливим для розуміння механізмів багатьох біохімічних реакцій.

Хімічні властивості алкенів

Як вже зазначено, атоми Карбону в молекулі етилену знаходяться в стані sp^2 -гібридизації. Це означає, що чотири валентності Карбону та відповідно чотири зв'язки, якими Карбон сполучається з іншими атомами, неоднакові:



Рис. Перпендикулярні площини розміщення σ - та π - зв'язків у молекулах вуглеводнів з подвійним зв'язком між атомами Карбону.

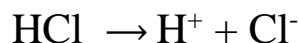
Три σ - зв'язки, утворені гібридними sp^2 -орбіталями, та один π - зв'язок. Три σ - зв'язки (два зв'язки C-H та один зв'язок C-C) розташовані в одній площині під кутом 120° один до одного, π - зв'язок (другий зв'язок C-C), який утворюється шляхом бічного перекривання двох неспарених p_z -електронів,

розміщується в перпендикулярній площині (рис.); при цьому ділянки його максимальної електронної густини скупчені по обидва боки (вище та нижче) лінії, що сполучає ядра Карбону.

Реакції електрофільного приєднання до молекул алкенів

Два електрони π -зв'язку, що являють собою електронні хмари з максимумами щільності вище та нижче площини σ -зв'язку між атомами Карбону в молекулах алкенів, відрізняються за своїми властивостями від електронів, які утворюють σ -зв'язок. Електрони π -зв'язку є більш рухомими і легко поляризуються під впливом електричного поля зовнішньої електропозитивної часточки E^+ . Виходячи з цього, найбільш характерними для алкенів є реакції електрофільного приєднання, що відбуваються з розривом π -зв'язку.

Реакція відбувається за іонним (гетеролітичним) механізмом. Розглянемо взаємодію алкену з молекулою HCl , що може дисоціювати на іони H^+ та Cl^-

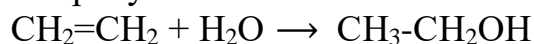


Сам процес електрофільного приєднання до молекули алкену відбувається у дві стадії.

Взаємодія електрофільної часточки (в даному випадку протона H^+) з π -електронами подвійного зв'язку. Результатом цього є утворення проміжного π -комплексу, який шляхом перегрупування електронів перетворюється на карбокатион-комплекс, в якому два атоми Карбону сполучені σ -зв'язком (а-комплекс). Карбокатион є часточкою, що має позитивний заряд на атомі вуглецю.

За розглянутим механізмом відбувається взаємодія з подвійним зв'язком алканін галогеноводневих кислот (HCl , HBr , HI) та сульфатної кислоти H_2SO_4

Приєднання до молекул алкенів води (гідратація) з утворенням спиртів реалізується лише в присутності кислотних каталізаторів за схемою:



Несиметричні алкени

Швидкість взаємодії іонних сполук типу H^+A^- з алкенами суттєво залежить від ступеня поляризації подвійного зв'язку, що визначається індуктивним та мезомерним ефектами сусідніх груп атомів. Зокрема, в молекулах несиметричних алкенів (типу пропілену $H_3C-CH=CH_2$) за рахунок більшої електронегативності вуглецю порівняно з воднем відбуваються електронні зсуви в напрямках $H \rightarrow C$ та $H_3C \rightarrow CH$. Це призводить до збільшення електронної густини на атомі вуглецю подвійного зв'язку, що не сполучений з метильною групою, та утворенню на цьому атомі часткового негативного заряду δ^- .

Внаслідок такого розподілу електричних зарядів зростає активність приєднання протона H^+ саме до атома Карбону подвійного зв'язку, на якому зосереджений заряд δ^+ (більш гідрогенізованого атома Карбону), а аніона — до Карбону, що має заряд δ^- (менш гідрогенізованого Карбону):



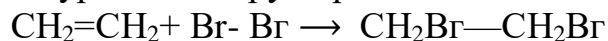


Така регіоселективність взаємодії іонних сполук з подвійним зв'язком молекул несиметричних алкенів дістала назву **правила Марковнікова** (*записати правило*).

1. Галогенування алкенів

При взаємодії алкенів з галогенами (хлором, бромом) відбувається розрив подвійного зв'язку і утворення галогеноалканів. Реакція також відбувається за механізмом A_E . В цьому випадку утворення електрофільної часточки E^+ відбувається шляхом поляризації ковалентного зв'язку в молекулі галогену при дії π -електронної хмари алкену; в подальшому процес відбувається двостадійно, як розглянуто для реакції гідрогалогенування.

У фармацевтичному аналізі в якості реакції на подвійний зв'язок використовується реакція взаємодії з алкеном броду, що супроводжується знебарвленням бурого кольору «бромної води»:



2. Реакції відновлення молекул алкенів

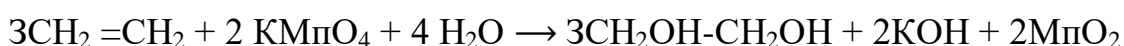
Відновлення алкенів з приєднанням водню по місцю подвійного зв'язку відбувається в присутності каталізаторів (нікелю, платини, паладію). Результатом гідрування алкенів є утворення відповідних алканів:



Процеси приєднання за місцем подвійного зв'язку широко розповсюджені в біохімічних системах. Це переважно реакції гідратації та відновлення молекул α ; β -ненасичених карбонових кислот - низькомолекулярних метаболітів (фумарової, цис-аконітової, фосфоенолпіровиноградної) і високомолекулярних (жирних) кислот, що протікають за участі біокаталізаторів - ферментів. Наявність карбоксильної групи призводить до значної поляризації електронної густини впродовж вуглецевого ланцюга, що призводить до суттєвих особливостей у протіканні реакцій приєднання до біомолекул.

3. Окислення алкенів

Якісною реакцією на присутність подвійного Карбон-карбонового зв'язку є також окислення алкенів перманганатом калію KMnO_4 . В результаті реакції відбувається розрив π -зв'язку з утворенням двоатомного спирту гліколю та випадання бурого осаду оксиду марганцю (IV):



Алкадієни

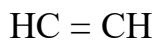
Вуглеводні, що містять два подвійні зв'язки, дістали назву алкадієнів (дієнових вуглеводнів, або просто дієнів). Загальна формула гомологічного ряду алкадієнів – $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. В залежності від локалізації подвійного зв'язку у вуглецевому ланцюгу дієнові вуглеводні розділяються на класи.

Алкіни

Алкіни - ненасичені вуглеводні, що мають потрійний зв'язок;

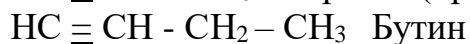
їх загальна формула C_nH_{2n-2} де $n = 2,3,4,\dots$

Найпростішим представником гомологічного ряду алкінів є ацетилен, тому ця група сполук має також назву ацетиленових вуглеводнів.



Етин (ацетилен)

Назви алкінів за систематичною номенклатурою утворюються шляхом заміни у відповідних алканах закінчення -ан на **-ин(-ін)**, наприклад:



Хімічні властивості алкінів

Атоми Карбону, що утворюють в молекулах алкінів потрійний зв'язок, знаходяться у стані sp -гібридизації, яка виникає в результаті комбінації однієї $2s$ - та однієї $2p$ - орбіталі (p_x). Гібридні sp -орбіталі двох атомів Карбону, що розташовані лінійно, утворюють σ -зв'язки між собою та з двома атомами Гідрогену.

Негібридизовані $2p$ -орбіталі (p_y та p_z), що шляхом бічного перекривання формують дві пари π -електронів, розміщені в площинах, перпендикулярних до площини σ -зв'язків.

Ацетиленові вуглеводні в біологічних системах не зустрічаються, проте деякі з них мають широке застосування в промисловості та фармацевтичному синтезі.

При надходженні в організм людини алкени діють як чужорідні

Ароматичні вуглеводні (арени)

Ароматичні вуглеводні (арени) - сполуки, в молекулах яких міститься одне або декілька кілець бензолу (C_6H_6) - циклічних структур, що мають особливий характер зв'язків між атомами вуглецю. Загальна формула C_nH_{2n-6} де $n = 6,7,\dots$

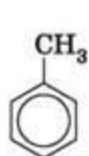
Загальна характеристика ароматичних вуглеводнів

Загальноживана структурна формула бензолу ("формула Кекуле")

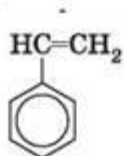
Залежно від кількості бензольних кілець (циклів, ядер), що входять до складу органічної молекули, арени підрозділяють на одноядерні (моноциклічні) та багатоядерні (поліциклічні), до яких, у свою чергу, належать арени з конденсованими (нафталін, антрацен, фенантрен тощо) та ізольованими циклами.

Одноядерні арени: будова, властивості, представники

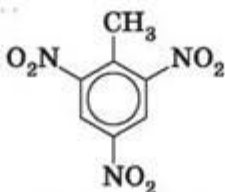
До одноядерних (моноциклічних) аренів належить сам бензол та його гомологи - похідні бензолу, в молекулах яких один або декілька атомів водню ароматичного кільця заміщені на вуглеводневі радикали, наприклад:



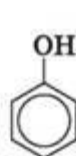
толуен



стирен



тринітротолуен
(тротил)



фенол



нафтален
(нафталін)

Ароматичні радикали, що утворюються в разі відщеплення атома водню від бензольного кільця або бічного вуглеводневого замісника, мають назви "феніл" (фенільний радикал) та "бензил" (бензильний радикал).

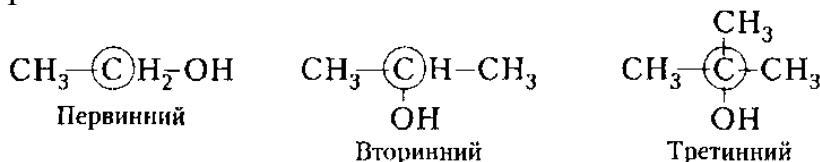
Похідні аренів, в яких атом водню замінений на певну функціональну групу (гідроксильну, карбоксильну, амінну тощо) розглядаються в межах відповідних класів (гідроксисполук, карбонових кислот, амінів та ін.).

Медико-біологічне та фармацевтичне значення бензолу та його похідних полягає в тому, що моноциклічні ароматичні структури входять до складу багатьох біомолекул (зокрема, циклічних амінокислот та відповідно пептидів і білків, вітамінів, коферментів, гормонів, нейромедіаторів) та численних лікарських засобів природного і синтетичного походження.

Спирти

Спирти - похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або декілька атомів водню замінені гідроксильною групою -ОН. Кількість гідроксильних груп визначає **атомність спиртів**. Одноатомні спирти містять у молекулі одну гідроксильну групу, наприклад $\text{CH}_3\text{-OH}$, двоатомні - дві, наприклад $\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{OH}$, триатомні - три, наприклад $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$, тощо.

Залежно від будови вуглеводневого залишку або природи вуглецевого атома, з яким зв'язана гідроксильна група, розрізняються *первинні*, *вторинні* та *третинні* спирти:



Наявність або відсутність ненасичених зв'язків визначає поділ аліфатичних спиртів на **насичені** і **ненасичені**.

Часто насичені спирти називають алканолами, або алкоголями. Назву *алкоголь* (від араб. *alkohol* - дрібний порошок) для етилового спирту $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ запропонував ще Парацельс у XVI ст., а Берцеліусом ця назва була поширена на інші спирти.

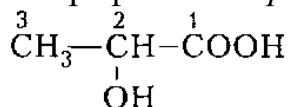
Одноатомні насичені спирти

Одноатомні насичені спирти (алканолі) позначаються загальною формулою **$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$** .

За *замісничковою* номенклатурою IUPAC їх назву утворюють з назви відповідного алкану додаванням закінчення **-ол**. Головний ланцюг нумерується з того кінця, ближче до якого міститься ОН-група. Ізомерія спиртів залежить від будови вуглеводневого ланцюга і положення гідроксильної групи.

Для спиртів поширена також *радикально-функціональна* номенклатура. При цьому до назви вуглеводневого залишку додають слово *спирт*, наприклад метиловий спирт.

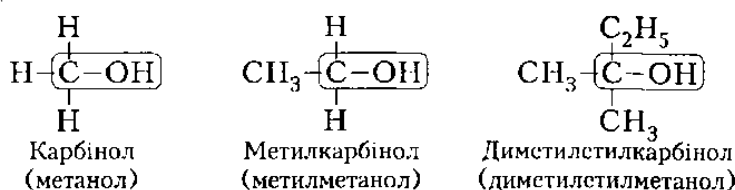
При розташуванні гідроксильної групи у бічному розгалуженні вуглецевого ланцюга її позначають префіксом *гідрокси-*, наприклад:



2-Гідроксипропанова кислота

Наведена сполука відноситься до класу кислот, а не спиртів унаслідок старшинства карбоксильної групи -COOH порівняно з HO-групою.

Раціональна (карбінольна) номенклатура спиртів тепер не рекомендована до використання і застосовується лише в деяких випадках для спрощення утворення назв. Вона аналогічна "метановій" номенклатурі алканів. За основу в карбінольній номенклатурі взятий найпростіший спирт CH₃OH, який отримав назву *карбінол*, всі інші спирти розглядають як його похідні, наприклад:



Достатньо поширеними залишаються деякі тривіальні назви спиртів: CH₃OH - деревний; C₂H₅OH - винний, C₅H₁₁OH - аміловий тощо.

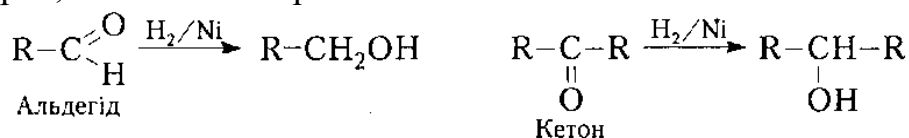
Методи одержання

До головних промислових методів одержання спиртів належать: гідратація алкенів, гідрування карбонільних сполук, оксосинтез, ферментативна переробка вуглеводів (бродиння) та окиснення.

Крім того, відомі численні лабораторні методи, з яких найважливіші гідроліз галогеналканів та синтези за допомогою металорганічних сполук.

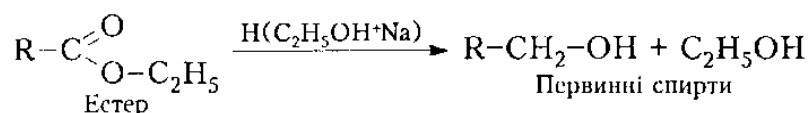
1. Гідратація алкенів. Наведена при висвітленні хімічних властивостей алкенів (взаємодія алкенів із водою).

2. Гідрування карбонільних сполук. Каталітичне гідрування (відновлення) карбонільних сполук - альдегідів, кетонів і естерів у присутності Ni, Pt або Pd приводить до утворення первинних або вторинних алканолів залежно від природи вихідної сполуки. Так, альдегіди утворюють первинні спирти, а кетони - вторинні:

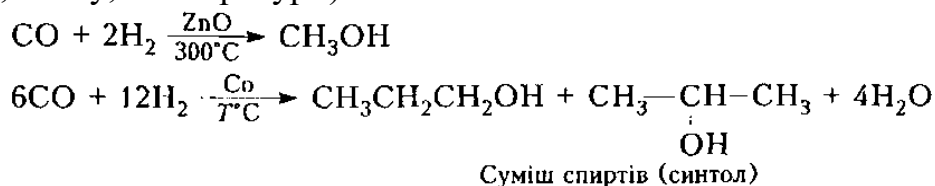


Крім каталітично активованого молекулярного водню H₂ застосовують м'якші агенти гідрування, наприклад: тетрагідроборат натрію NaBH₄, тетрагідроалюмінат літію LiAlH₄, диборан (BH₃)₂.

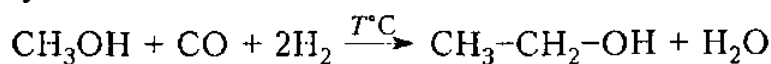
Естери при каталітичному гідруванні утворюють первинні спирти, причому їх можна відновлювати атомарним воднем (*in statu nascendi*) за методом Л. Буво - Г. Блана (1903 р.):



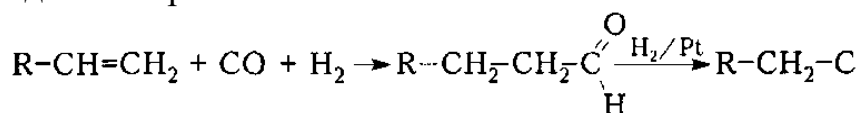
3. Оксосинтез (карбонілювання). Суміш оксиду вуглецю CO і водню утворює різні спирти та інші сполуки (формальдегід, насичені вуглеводні) залежно від умов процесу (природи каталізатора, співвідношення компонентів, тиску, температури):



Карбонілювання спиртів дозволяє нарощувати вуглецевий ланцюг молекули та отримувати їх гомологи:

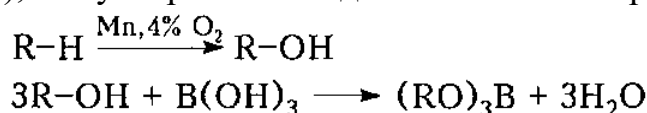


При карбонілюванні, чи оксосинтезі, алкенів утворюються альдегіди, які потім відновлюють до відповідних спиртів:

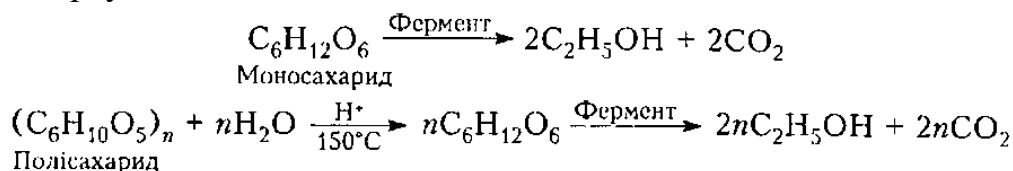


Карбонілювання – реакція введення до будь-якої молекули оксиду вуглецю CO.

4. Окиснення алканів. Нижчі алкани до спиртів не окиснюються. Реакція окиснення має практичне застосування для вищих парафінів C₁₂-C₂₀. Для запобігання подальшому окисненню спиртів доальдегідів і кислот реакцію проводять в атмосфері азоту в присутності борної кислоти (О. Башкиров, 1946 р.), яка утворює стійкі до окиснення естери:

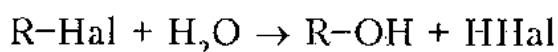


5. Ферментативна переробка вуглеводів. Ферментативна переробка вуглеводів, чи спиртове бродіння моносахаридів (глюкози, фруктози) і полісахаридів (крохмалю, клітковини), здавна є методом одержання етилового спирту:



При застосуванні інших за природою каталізаторів-ферментів добувають різні продукти бродіння. Так, ще під час Першої світової війни Х. Вейцман розробив технологію гідролізу крохмалю з утворенням суміші 60% 1-бутанолу, 10% етанолу і 30% ацетону при так званому ацетонобутаноловому бродінні.

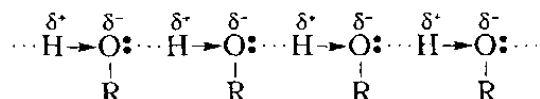
6. Гідроліз галогеналканів (реакції за механізмами S_{N1} і S_{N2}). Реакція гідролізу виглядає так:



Фізичні властивості

Загальні зміни фізичних властивостей (густина, температури кипіння та топлення тощо), характерні для вуглеводнів, проявляються і в спиртах. Але їх температури кипіння суттєво вищі, ніж алканів і галогеналканів з тією самою кількістю вуглецевих атомів. Це пояснюється наявністю водневих зв'язків, які сприяють існуванню асоціатів між молекулами спирту.

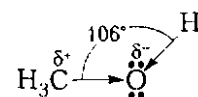
Залежно від будови первинні спирти мають вищу температуру кипіння, ніж вторинні, які, у свою чергу, характеризуються більшою температурою кипіння порівняно з третинними.



Спирти C₁-C₁₀ - рідини, починаючи з C₁₁ - мастильні або тверді тіла, і їх густина менша за одиницю. Спирти C₁-C₃ змішуються з водою без обмежень, що пояснюється утворенням водневих зв'язків з молекулами води.

Хімічні властивості

Хімічні властивості спиртів визначаються наявністю полярних зв'язків O-H та C-O, а також неподілених електронних пар атома кисню. Полярність O-H- зв'язку значно вища, ніж полярність зв'язку C-O, про що свідчать значення μ : 1,5 і 0,9 D відповідно.



За реакційною здатністю спирти можна поділити на дві групи залежно від того, який зв'язок із наведених вище розривається в процесі реакції. Перша група - реакції, що відбуваються з розривом O-H- зв'язку і до яких відносяться кислотно-основні, естерифікації, окиснення і дегідрування. Друга група - реакції, що відбуваються з розривом C-O-зв'язку і до яких відноситься нуклеофільне заміщення OH-групи, утворення етерів, дегідратація, перегрупування.

Реакції з розщепленням O—H- зв'язку

Розглянемо реакції першої групи.

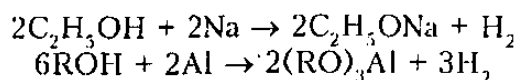
1. Кислотно-основні реакції. Для спиртів характерна іонізація O-H- зв'язку з утворенням протона внаслідок його полярності:



Однак кислотність спиртів нижча, ніж води, і в ряду наведених сполук зменшується:

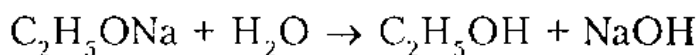
Сполука	H ₂ O	R-OH	CH≡CH	NH ₃	CH ₂ =CH ₂	CH ₄
pK _a	15,7	15,2-19,2	-25	-38	-44	-48

Кислотність спиртів підтверджується їх взаємодією з лужними металами, Al тощо:



Алкоголяти (алканольати) R-ONa, що при цьому утворюються легко гідролізуються, оскільки вода є сильнішою кислотою, ніж спирти, за

винятком метанолу. Тому добути алкоголяти при взаємодії спиртів навіть з концентрованими водними розчинами лугів на зразок NaOH досить важко:

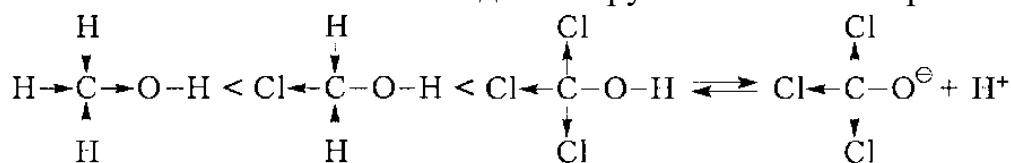


Кислотні властивості спиртів залежать від положення OH-групи і зменшуються в ряду: первинні > вторинні > третинні. Це пояснюється проявленням +I-ефекту алкільних груп, унаслідок якого збільшується електронна густина на атомі кисню. Надлишок електронної густини знижує стійкість аніона, наприклад:



Утворення *трет*-бутоксид-аніона утруднене

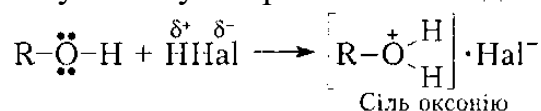
Первинні спирти іонізуються легше, ніж третинні, і при електроноакцепторних замісниках в α -положенні до OH-групи кислотність зростає:



Утворення трихлорометоксид-аніона не утруднене

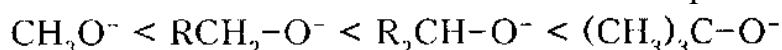
Утворення оксидного аніона в наведеному ряді полегшується внаслідок негативного -I-ефекту атома хлору. Тому для трихлорометанолу характерні високі кислотні властивості, оскільки іонізація O-H- зв'язку відбувається легше, ніж у метанолі.

Основні властивості спиртів як основ Льюїса зумовлені здатністю неподілених пар електронів атома кисню взаємодіяти з протоном з утворенням оксонієвих сполук. Тому спирти належать до оксонієвих основ:



Електронодонорні замісники збільшують основність спиртів, а електроноакцепторні - зменшують. Отже, сила основності спиртів, на відміну від кислотності, зростає від первинних спиртів до третинних: первинний спирт < вторинний < третинний.

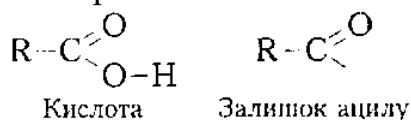
Основність алкоксид-аніонів RO⁻ більша, ніж відповідних спиртів, оскільки слабка кислота ROH завжди утворює сильну спряжену до неї основу RO⁻. При цьому основність алкоксид-аніонів більша, ніж таких лугів, як KOH або NaOH, і за силою змінюється аналогічно основності спиртів:



Таким чином, алкоксид-аніони, чи алкоголят-аніони, проявляють значну основність і є сильними нуклеофілами, особливо алкоголят-аніони третинних спиртів. Так, трет-бутилалкоголяти натрію, а також калію вважаються одними з найсильніших органічних основ.

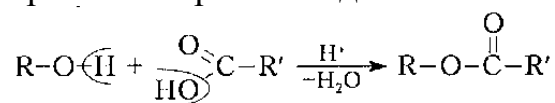
2. Реакція естерифікації. При взаємодії спиртів з органічними або кисневмісними мінеральними кислотами утворюються естери (від англ. *ester* - естер, складний ефір). Вони розглядаються як похідні спиртів, що отримуються при заміні атома водню групи ОН ацильним залишком карбонової кислоти $R-\overset{\delta^+}{C}=\overset{\delta^-}{O}$ або неорганічним залишком мінеральної.

Тому утворення естеру з спиртів і карбонових кислот називають реакцією ацилювання спиртів:



Ацилювання – введення до молекули субстрату ацильного залишку.

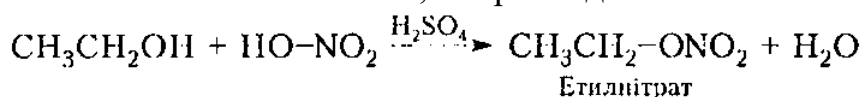
Загальна схема утворення естерів виглядає так:



Реакція естерифікації проходить у присутності каталізаторів - сильних кислот (концентрованої сульфатної H_2SO_4 , фосфатної H_3PO_4 , BF_3 тощо) в рідкій фазі або Al_2O_3 - в газовій. Первинні спирти легко реагують з карбоновими кислотами, вторинні - вже з меншою швидкістю, а третинні - ще важче через стеричні перешкоди, внаслідок яких утруднюється доступність реакційного центра при взаємодії з реагентом (правило М. Меншуткіна).

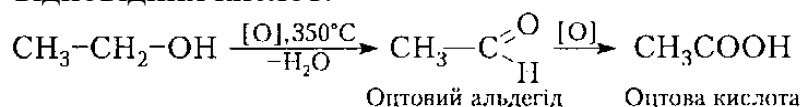
Методом помічених атомів встановлено, що в реакції естерифікації молекула води завжди утворюється при відщепленні групи НО від карбонової кислоти та атома Н від спирту.

За наведеною схемою естери одержуються і при взаємодії спиртів з мінеральними кисневмісними кислотами, наприклад:

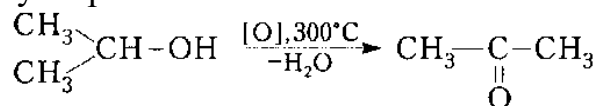


3. Окиснення і дегідрування спиртів. При окисненні спиртів за допомогою $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, CrO_3 або O_2 в присутності міді утворюються альдегіди, кетони або карбонові кислоти.

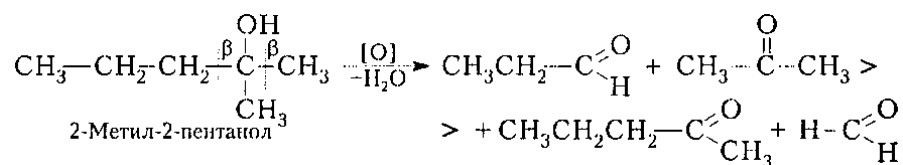
Первинні спирти утворюють альдегіди. Останні в умовах реакції здатні окиснюватися до відповідних кислот:



Вторинні спирти утворюють кетони:

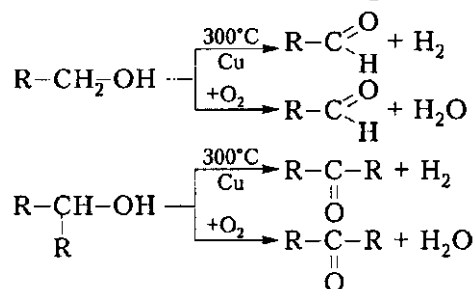


Третинні спирти в кислому середовищі окиснюються важко з розривом зв'язку С-С у β -положенні до гідроксильної групи та утворенням у кінцевому підсумку суміші кислот і кетонів:



Реакція дегідрування в присутності кисню називається реакцією *окиснювального дегідрування*.

З окисненням спиртів значно пов'язаний процес їх дегідрування, що відбувається в присутності міді як без кисню, так і з ним. З первинних спиртів при цьому утворюються альдегіди, а з вторинних -кетони:



Реакції з розщепленням С—О-зв'язку

До другої групи реакцій спиртів відносяться такі.

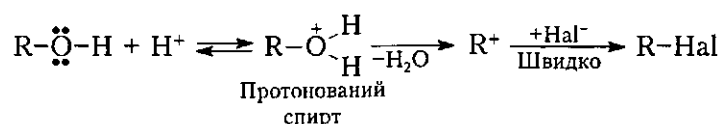
1. Заміщення гідроксильної групи галогеном. Заміщення НО-групи може відбуватися при дії на спирти як газоподібних галогеноводнів або їх водних розчинів, так і галогенангідридів неорганічних кислот PCl_5 , PBr_3 , SOCl_2 тощо.

При взаємодії спиртів з галогеноводнями утворюються галогеналкани, за здатністю взаємодіяти із спиртами вони розташовуються в ряд: $\text{HI} \gg \text{HBr} > \text{HCl}$.

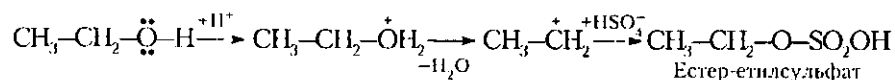
Пряма дія флуороводню HF не приводить до бажаних результатів. З метою заміщення НО-групи флуором застосовують інші флуоруючі реагенти (тетрафлуорид сірки SF_4 , тетрафлуорид селену SeF_4 , діетил-аміотрифлуорид сірки $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSF}_3$ тощо).

Із спиртів найлегше вступають у реакцію третинні, як правило, за механізмом $\text{S}_{\text{N}}1$, найважче - первинні за механізмом $\text{S}_{\text{N}}2$.

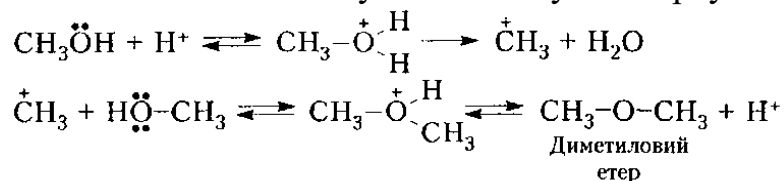
Реакція за $\text{S}_{\text{N}}1$ -механізмом відбувається через швидкість визначальну стадію протонування спирту й утворення карбокатиона, з яким і взаємодіє нуклеофільний галоген:



2. Взаємодія з сульфатною кислотою. При взаємодії спиртів, особливо первинних, з сульфатною кислотою утворюються відповідні естери вже на холоді. При цьому, на відміну від одержання естерів за участю нітратної кислоти, спостерігається розщеплення С-О-зв'язку в молекулі спирту:

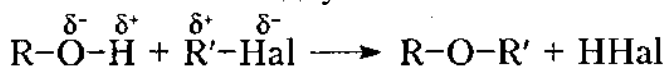


3. Утворення етерів. Одержання етерів відбувається в присутності кислотних каталізаторів при відносно невеликих температурах. Перебіг реакції етерифікації включає стадію утворення протонованого спирту, карбокатиона та алкілювання ними наступної молекули спирту:

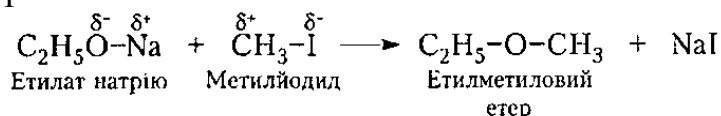


Найлегше етери синтезуються з первинних спиртів, важче реакція відбувається з вторинними і третинними спиртами, оскільки вони здатні в умовах процесу дегідратуватися до алкенів.

Як алкілюючі речовини застосовують також галогеналкіли. Однак взаємодія спиртів з галогеналкілами відбувається повільно:

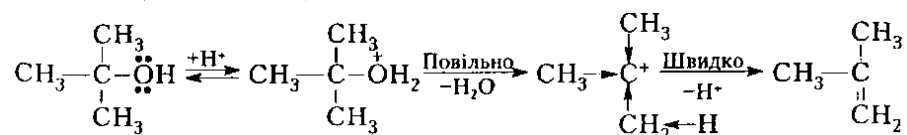


Тому для взаємодії з такими алкілюючими агентами краще використовувати не спирти (слабкі нуклеофіли), а їх алкоголяти (сильні нуклеофіли). Прикладом може служити алкілювання алкоголятів за О. Вільямсоном, 1852 р.:

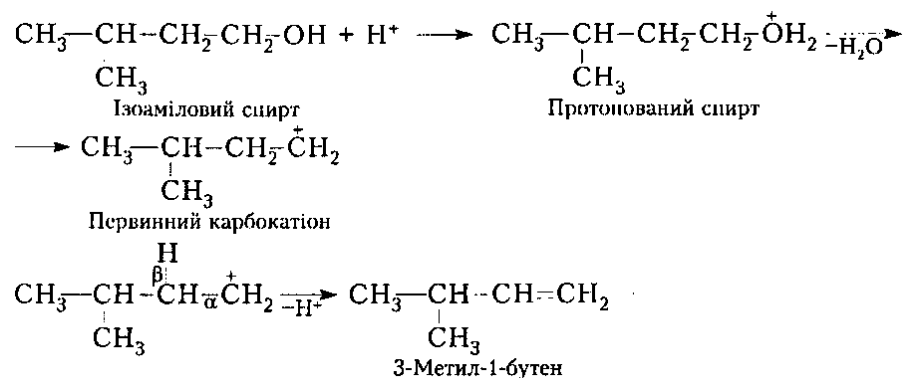


4. Дегідратація спиртів. При дегідратації спиртів отримують алкени та алкадієни.

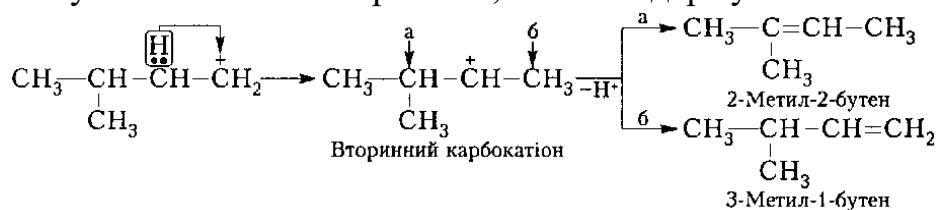
Легше дегідратуються третинні спирти, потім вторинні і далі первинні, за механізмом E1 або E2, аналогічно реакції дегідрогалогенування. Процес дегідратації спиртів підпорядковується *правилу О. Зайцева* з утворенням найбільш розгалужених алкенів. Так, дегідратація третинного спирту проходить за механізмом E1 і часто супроводжується реакцією нуклеофільного заміщення за S_N1-механізмом:



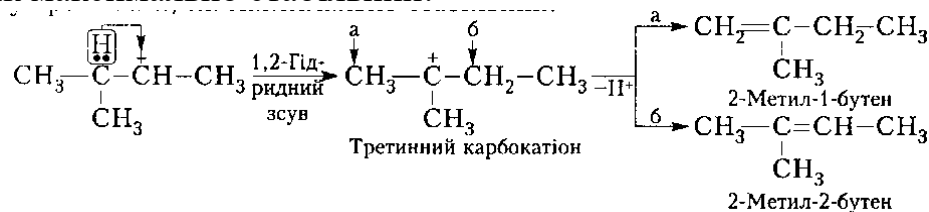
Одержання того чи іншого алкену при дегідратації визначається стабільністю проміжних карбокатионів і термодинамічною стабільністю розгалужених алкенів. Наприклад, для ізоамілового спирту згідно з правилом Зайцева повинен утворюватися тільки 3-метил-1-бутен, а реально виникають три алкени C₅H₁₀:



Утворений первинний карбокатион найменш стабільний і крім відщеплення протона схильний також унаслідок 1,2-гідридного переміщення ізомеризуватись у стабільніший вторинний, з якого одержують алкени:

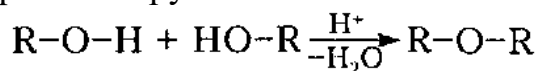


Вторинний карбокатион, у свою чергу, може також ізомеризуватись у третинний, як максимально стабільний:



Таким чином, при дегідратації ізоамілового спирту утворюється суміш із 3-метил-1-бутену, 2-метил-2-бутену і 2-метил-1-бутену, причому найбільше в продуктах реакції буде 2-метил-2-бутену як найрозгалуженішого.

Розглянуті реакції є прикладами внутрішньомолекулярної дегідратації, поряд з якою існує і міжмолекулярна дегідратація, прикладом якої, про що зазначалося вище, є утворення етеру:



Окремі представники

Метанол CH_3OH . Метанол, або метиловий спирт, раніше добували шляхом сухої перегонки деревини, звідкіля й утворилася його назва "деревний". Зовнішньо він подібний до етилового спирту, але має сильну отрутну дію і тому досить небезпечний.

Метанол використовується в першу чергу для синтезу формальдегіду, а також для одержання ліків, мономерів, барвників та як розчинник.

Отруйні властивості метанолу викликані його здатністю окиснюватися в організмі людини до формальдегіду і мурашиної кислоти, які руйнують білкові клітини (вже 10 г викликає сліпоту, а 30 г - смертельна доза для людини).

Етанол C_2H_5OH . Етиловий був першим спиртом, з яким познайомилася людина в процесі спиртового бродіння, звідкіля виникла його назва "винний". У промисловості етанол одержують в основному гідратацією етилену і ферментативним бродінням. Після фракційної розгонки він містить приблизно 95,5% спирту і 4,5% води. Це так званий азеотроп, або азеотропна суміш, яку подальшою розгонкою розділити неможливо. Тому для отримання 100%-ного (абсолютного) етанолу необхідно застосовувати ефективні водовідбирні речовини (CaO, Na, Mg, P₂O₅ тощо), здатні хімічно зв'язувати воду.

Етанол має багатопланове застосування. Це один з найкращих розчинників для багатьох органічних сполук - подібно до води для неорганічних. З етанолу одержують оцтову кислоту, діетиловий етер, естери етилацетату, бутилацетату тощо. Його застосовують для синтезу практично всіх класів органічних сполук, важко назвати технічну галузь, де б він не використовувався.

Етанол діє на організм людини як наркотик і у невеликій дозі викликає сп'яніння, а у великих кількостях може призвести до смерті.

Спирти C_3 (1-пропанол і 2-пропанол) застосовуються як розчинники і для синтезу як алкілюючі речовини.

Спирти C_4 (бутиловий, втор-бутиловий, ізобутиловий і трет-бутиловий) використовуються як розчинники та алкілюючі реагенти. Так, з н-бутнлового спирту одержують пластифікатори, з втеор-бутилового добувають етилметилкетон, а з ізобутилового - ізобутилен.

Спирти C_5 . Заслужують на увагу ізоаміловий спирт (3-метил-1-бутанол) і 2-метил-1-бутанол, або оптично активний аміловий, які є основними компонентами сивушної олії (горілка-сирець). Крім них сивушна олія містить 1-пропанол, 2-метил-1-пропанол, домішки гексилового, гептилового спиртів.

Згадані спирти C_5 застосовують для виробництва відповідних естерів - харчових есенцій.

Вищі спирти. Широкого значення набувають вищі спирти (починаючи з C_{10} і більше) в різних промислових галузях (поверхнево-активні речовини, або миючі засоби, парфуми, прискорювачі вулканізації, пластифікатори, штучний віск тощо). Основними методами їх добування служать процеси гідрування відповідних альдегідів, отримані за допомогою оксосинтезу або каталітичного окиснення алканів.

Фармакологічні властивості етилового спирту

Спирт етиловий проявляє резорбтивну, місцевоподразнюючу, рефлекторну і протимікробну дії.

Проявом резорбтивної дії етанолу є його вплив на ЦНС. Спочатку він послаблює процеси гальмування в корі головного мозку, що проявляється порушенням пам'яті, критичного мислення, виникненням невмотивованої самовпевненості, надмірної балакучості, рухливості. Далі алкоголь послаблює також процеси збудження та пригнічує вищу нервову діяльність,

тому в людини знижується розумова та фізична працездатність, зникає відчуття втоми.

При нанесенні спирту на шкіру та слизові оболонки з'являється гіперемія, а відволікаючий ефект спричиняє тимчасовому зникненню болю. Рефлекторно стимулюючи трофічні процеси, він впливає на геодинаміку. На цих властивостях ґрунтується використання спирту для виготовлення різноманітних лікарських форм: компресів, лініментів які застосовуються при запальних захворюваннях внутрішніх органів, м'язів, нервів, суглобів. Здатність спирту у великих концентраціях коагулювати білок, тобто проявляти в'язучу дію, використовують при лікуванні опіків. Також його вживають внутрішньо при гангрені чи абсцесі легень у вигляді 20-30% розчину в стерильному ізотонічному розчині NaCl або в воді для ін'єкцій.

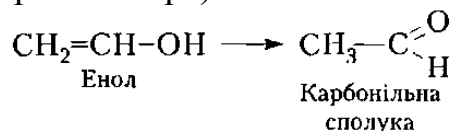
На мікроорганізми (крім спорових форм) спирт впливає бактерицидно. Таку дію він починає проявляти вже в 20% концентрації. Проте найчастіше використовують спирт 70%, адже при знезаражуванні шкіри він проникає в неї глибоко, досягаючи сальних і потових залоз, забезпечуючи цим високий антисептичний ефект у найближчі хвилини.

Ненасичені одноатомні спирти

Ненасиченими називаються такі спирти, в яких гідроксильна група сполучена з ненасиченим вуглеводневим залишком. До цих спиртів відносяться всі сполуки, в молекулах яких існує подвійний або потрійний зв'язок (зв'язки), а також їх комбінування. Назви спиртів даного типу за замісничковою номенклатурою IUPAC складають з назви вуглеводневої частини і закінчення *-ол*. Збережено також багато тривіальних назв.

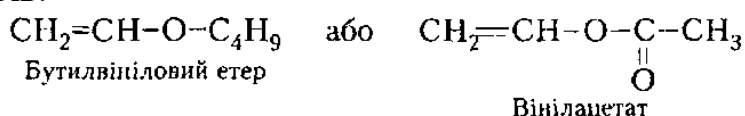
Для одержання одноатомних ненасичених спиртів (алкенолів або алкінолів) застосовують ті самі методи, що і для насичених, додаючи метод добування з ацетилену. За хімічними властивостями вони нагадують як спирти, так і ненасичені вуглеводні.

Вініловий спирт - найпростіший представник, у вільному стані не існує і при утворенні, наприклад в процесі гідратації ацетилену, ізомеризується в оцтовий альдегід унаслідок кето-енольної таутомерії (правило О. Ельтекова - Е. Ерленмейєра):



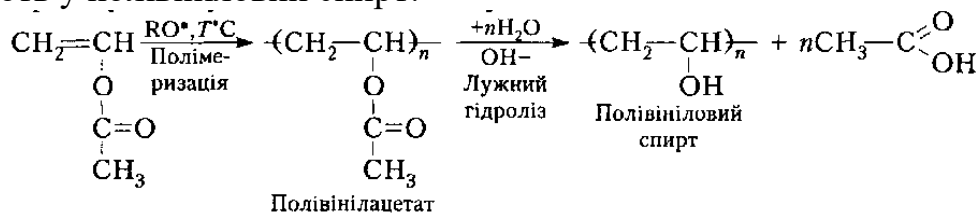
Правило Ельтекова — Ерленмейєра. Вінілові спирти з OH-групою біля подвійного зв'язку нестійкі і швидко ізомеризуються в стійкіші карбонільні сполуки.

Етери й естери вінілового спирту стабільніші і застосовуються для одержання полімерів:

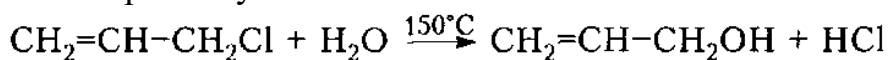


Отримати полімер вінілового спирту безпосередньо полімеризацією вінілового спирту неможливо, оскільки останній при цьому швидко

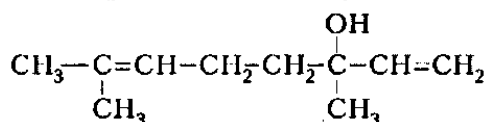
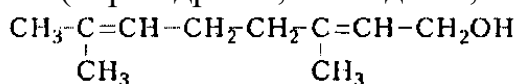
ізомеризується до оцтового альдегїду. Полівініловий спирт одержують іншим методом з вінілацетату. Спочатку полімеризують вінілацетат до полівінілацетату (ПВА), який потім за допомогою лужного гідролізу перетворюють у полівініловий спирт:



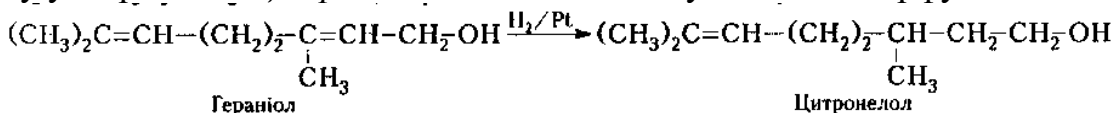
Аліловий спирт добувають шляхом гідролізу хлористого алїлу в присутності 5%-ного розчину NaOH:



Вищі ненасичені спирти. До таких спиртів у першу чергу необхідно віднести два ізомерних спирти: *гераніол* C₁₀H₁₇OH, або 3,7-диметил-2,6-октадієн-1-ол, який у вигляді естеру складає основну частину запашної трояндової олії, і *ліналоол*, або 3,7-диметил-1,6-октадієн-3-ол, що входить до складу різних запашних олій (коріандрової, лавандової, помаранчевої):

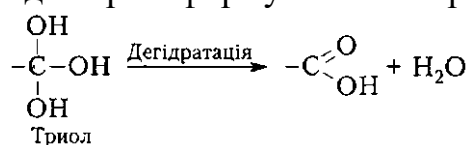


Молекула гераніолу має E-конфігурацію. Його Z-ізомер називається неролом і також входить до складу трояндової олії. При відновленні гераніолу утворюється *цитронелол*, який застосовується для парфумів:



Триатомні спирти

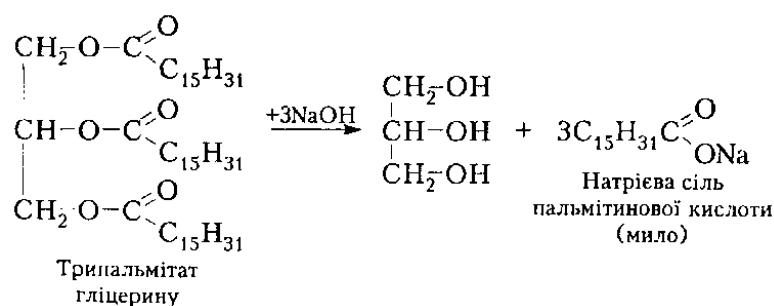
Спирти, що містять три гідроксильних групи, називаються триатомними (алкантриолами), або гліцеринами, від найпростішого їх представника - гліцерину CH₂OH-CH(OH)-CH₂OH (гліцеролу за пропозицією УНКоХіТерН). Загальна формула триатомних спиртів C_nH_{2n-1}(OH)₃. За систематичною номенклатурою IUPAC їх називають відповідно до існуючих правил, додаючи закінчення *-триол*. Наприклад, гліцерин називається 1,2,3-пропантриолом. Всі три гідроксили не; повинні мати спільного атома вуглецю, як і гліколі. Триоли з OH-групами біля одного атома вуглецю нестійкі і при утворенні швидко трансформуються в карбонові кислоти:



Методи одержання

Серед триатомних спиртів найпоширеніший гліцерин. Уперше його отримав Шеєле, 1779 р., при лужному гідролізі жирів. Гліцерин можна добути одним з таких методів.

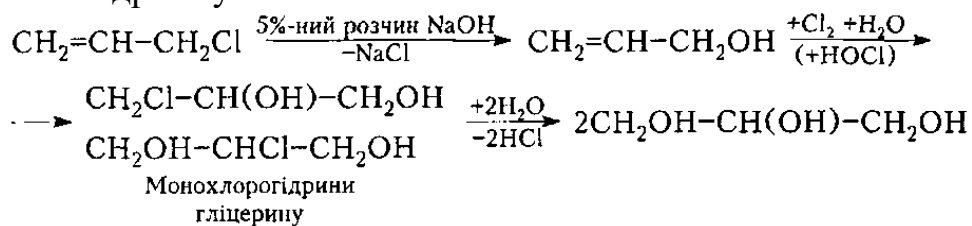
1. Гідроліз рослинних і тваринних жирів. Природні жири і частина олій являють собою естери гліцерину та вищих насичених і ненасичених кислот R-COOH (R = C₁₅-C₁₇). Тому інколи жири називають *гліцерідами*. У присутності лужних або кислотних каталізаторів відбувається реакція гідролізу жирів (реакція, зворотна естерифікації), яку інколи не зовсім правильно називають омиленням, тому що саме таким способом добували мило:



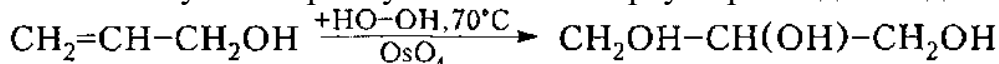
Наведений метод має історичне значення і тепер для добування гліцерину практично не застосовується, оскільки набули розвитку синтетичні шляхи з використанням нафто-газової сировини. Це пов'язано як з економічним чинником, так і з метою скоротити витрати харчових жирів на технічні потреби.

2. Синтез з пропілену. Існує декілька методів одержання гліцерину на основі пропілену.

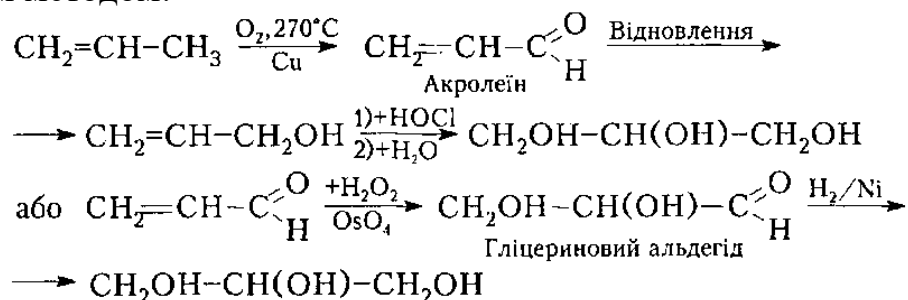
2.1. Синтез з алілхлориду та алілового спирту. При гідролізі алілхлориду утворюється аліловий спирт, який послідовно гіпохлорують та гідролізують:



Інколи застосовують обробку алілового спирту пероксидом водню:



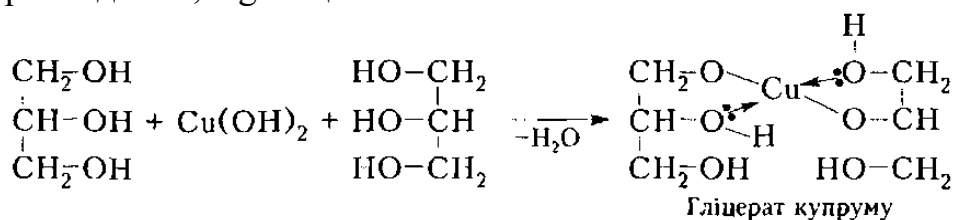
2.2. Синтез гліцерину окисненням пропілену вважається найперспективнішим методом:



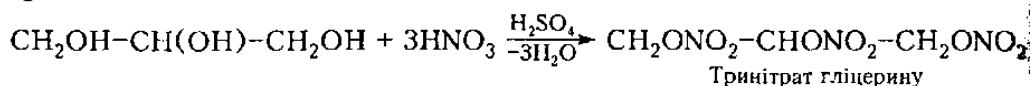
Фізичні і хімічні властивості

Гліцерин за властивостями нагадує гліколі. Це сильнов'язка речовина, гігроскопічна, солодка на смак, добре змішується з водою.

1. Кислотні властивості. За кислотністю гліцерин перевищує гліколі внаслідок взаємного індукційного впливу (-I-ефект) трьох гідроксильних груп. Гліцерин, як і гліколі, утворює комплексні сполуки *гліцерати* не тільки з лужними металами або їх гідроксидами, а й з оксидами і гідроксидами металів, наприклад з Cu, Hg тощо:



2. Утворення естерів. Практичне значення мають повні естери, гліцерину з нітратною кислотою, які застосовуються у виробництві вибухових речовин і ліків:



Наприклад, просочена тринітратом гліцерину тирса являє собою динаміт, а 1%-ний розчин цього тринітрату, відомий під фармакопейною назвою "нітрогліцерин" - серцеві ліки.

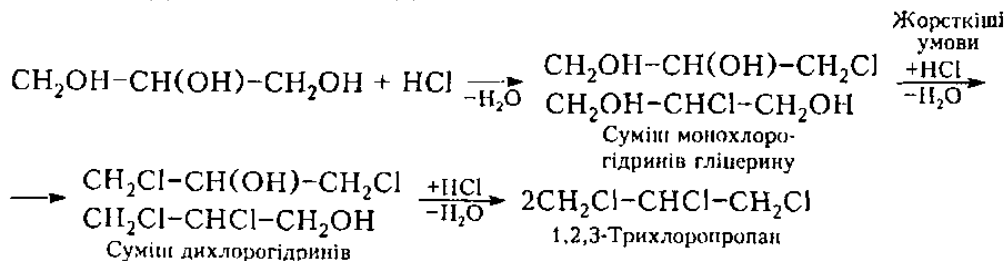
Взаємодією гліцерину з дикарбоновими кислотами або їх ангідридами одержують поліестери, наприклад гліфталеві або пентафталеві смоли, що застосовуються як плівкоутворювачі для лакофарбових композицій.

З монокарбоновими кислотами одержуються повні і неповні естери, наприклад:

Триацетат гліцерину

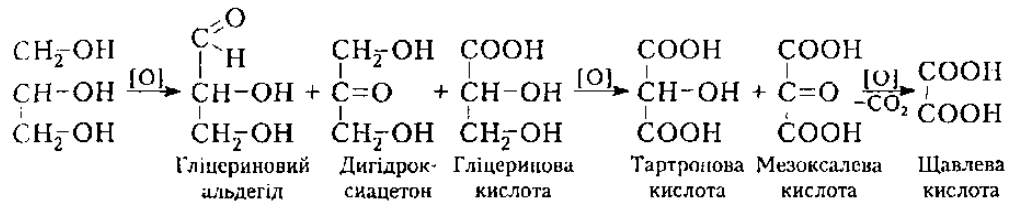
З вищими карбоновими кислотами гліцерин дає естери або жири.

3. Утворення галогеногідринів. При дії на гліцерин галогеноводнів (HCl, HBr), галогенідів фосфору або сумішей фосфору і галогенів синтезують моно- і дигалогенопохідні:

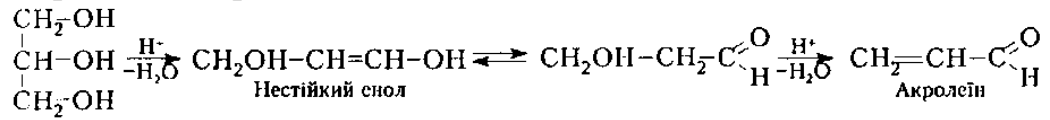


Тригалогенпропани існують для хлоро- і бромпохідних. 1,2,3-трийодопропан нестійкий і після виникнення перетворюється на різні моноіодопохідні, оскільки в системі присутній HI - сильний відновник.

4. Окиснення гліцерину. Залежно від природи окисника та умов реакції при окисненні гліцерину можна добути різні сполуки:



5. Дегідратація гліцерину. У присутності водовідбирних засобів (KHSO₄, MgSO₄, H₃BO₃) або сульфатної кислоти при нагріванні проходить процес дегідратації:



Акролеїн утворюється в процесі гіркнення жирів та олій, що відчувається по специфічному різкому запаху.

Гліцерин широко використовується в парфюмерії, харчовій промисловості, для отримання вибухівки (тринітрату гліцерину), для синтезу алкідних та епоксидних смол, у текстильній галузі, при виготовленні шкіри, як антифриз тощо.