

# Реакционная способность углеводородов

**Алма Алмабекова,**  
Кафедра химии Казахского  
Национального медицинского университета  
им. С.Д. Асфендиярова  
alma\_aaa@mail.ru

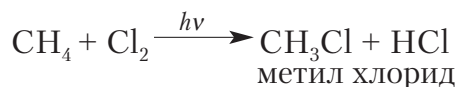
## Радикальное замещение алканов

Для предельных углеводородов алифатического ряда (алканов) характерны неполярные  $Csp^3 - Csp^3$   $\sigma$ -связи и практически неполярные  $Csp^3 - H$   $\sigma$ -связи. Эти связи обладают достаточной прочностью и не склонны к гетеролитическому разрыву.

Возможными для них являются реакции радикального замещения ( $S_R$ ).

## Галогенирование

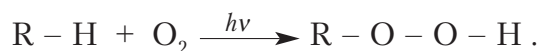
В реакциях галогенирования активная радикальная частица образуется при расщеплении ковалентной связи за счёт лучистой энергии (фотолиз).



## Окисление

Одним из наиболее важных типов радикальных процессов является окисление, т.е. взаимодействие органических соединений с кислородом. Молекула кислорода представляет собой бирадикал  $O_2 > \cdot O - O \cdot$ .

Бирадикал может реагировать с соединениями, содержащими  $C-H$  связи, по радикальному механизму с образованием гидропероксидов или продуктов их дальнейших превращений:



Окисление органических соединений кислородом в организме (*in vivo*) идёт в довольно мягких условиях. К такого рода процессам относится пероксидное окисление липидов. Это радикальный многостадийный процесс. В результате получают моно- и дикарбоновые кислоты с более короткими углеродными цепями. Пероксидное окисление липидов является причиной повреждения клеточных мембран (например, при лучевой болезни).

## Электрофильное присоединение к ненасыщенным соединениям

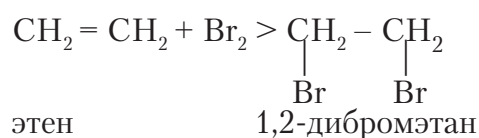
Реакции присоединения протекают за счёт наличия в соединении двойных или тройных связей.

Ненасыщенные углеводороды являются нуклеофилами. Нуклеофилы склонны подвергаться атаке электрофильной частицей в реакциях галогенирования, гидрогалогенирования, гидрирования, гидратации. Эти реакции протекают как реакции электрофильного присоединения ( $A_E$ ).

Для живого организма (*in vivo*) более важной является двойная связь. Её образование и превращения характерны для многих биохимических процессов, протекающих в организме.

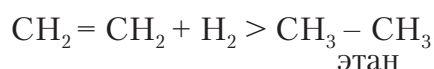
### Присоединение галогенов

В обычных условиях бром легко присоединяется к ненасыщенным углеводородам. Быстрое обесцвечивание бромной воды служит качественной реакцией на двойную связь. Оно сопровождается гетеролитическим разрывом связи в молекуле галогена:



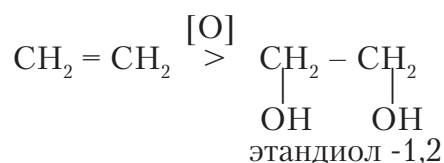
### Присоединения водорода

Реакция присоединения водорода называется реакцией гидрирования. Приводит к образованию соответствующих предельных углеводородов:



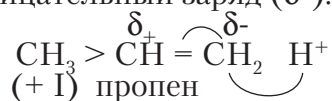
### Окисление алкенов

Окисление этилена (реакция Вагнера) водным раствором  $\text{KMnO}_4$  является качественной реакцией на кратную связь. При этом наблюдается обесцвечивание раствора перманганата калия с образованием двухатомных спиртов:



### Присоединение галогеноводородов к несимметричным алкенам

p-Связь в молекуле пропена поляризована благодаря положительному индуктивному эффекту (+I) метильной группы. Поэтому протон ( $\text{H}^+$ ) в несимметричных алкенах присоединяется к тому из атомов углерода, который имеет частичный отрицательный заряд ( $\delta^-$ ):





## Ориентирующее действие заместителей в бензольном ядре

По влиянию на реакции электрофильного замещения в аценах заместители делятся на две группы: заместители (ориентанты) I рода и заместители (ориентанты) II рода.

### Заместители (ориентанты) I рода

Заместители I рода обладают электронодонорным характером по отношению к бензольному ядру. Эти заместители облегчают электрофильное замещение по сравнению с незамещенным бензолом и направляют входящую группу в орто- или пара-положения.

Ориентантами I рода являются алкильные группы (-R: -CH<sub>3</sub>; -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и др.), проявляющие положительный индуктивный эффект. А также группы, имеющие положительный мезомерный эффект: -NH<sub>2</sub>, -NR<sub>3</sub>, -NHR<sub>2</sub>, -OH, -OR, -Cl, -Br, -CH<sub>2</sub>Cl, -COCH<sub>3</sub>, -NHCOCH<sub>3</sub>.

### Заместители (ориентанты) II рода

Заместители II рода затрудняют реакции электрофильного замещения по сравнению с незамещенным бензолом и входящая группа вступает в мета-положение.

К ним относятся группы -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -CH=O, -C(O)R, -COOH, -COOR, -C≡N, -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Ориентанты II рода проявляют по отношению к бензольному ядру электроноакцепторный характер за счёт отрицательного индуктивного или отрицательного мезомерного эффектов.

### Задания в тестовой форме

*Вашему вниманию предлагаются задания, в которых могут быть один, два, три и большее число правильных ответов. Нажимайте на клавиши с номерами всех правильных ответов:*

#### 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭТАНА С ХЛОРОМ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ УФ СВЕТОМ

- |                                 |                            |
|---------------------------------|----------------------------|
| 1) электрофильное присоединение | 4) нуклеофильное замещение |
| 2) радикальное присоединение    | 5) радикальное замещение   |
| 3) электрофильное замещение     |                            |

#### 2. РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

- 1) CH<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub> + HOH  $\xrightarrow{H^+}$
- 2) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + NH<sub>3</sub> >
- 3) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + Cl<sub>2</sub>  $\xrightarrow{h\nu}$
- 4) CH<sub>3</sub> - CH = CH<sub>2</sub> + Br<sub>2</sub> >
- 5) CH<sub>3</sub> - CH = O + HOH  $\xrightarrow{H_2SO_4}$  >
- 6) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + HNO<sub>3</sub> >
- 7) CH<sub>3</sub> - CH = CH<sub>2</sub> + HOH  $\xrightarrow{t^\circ}$  >
- 8) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + Br<sub>2</sub> >

### 3. РЕАКТИВЫ НА ДВОЙНУЮ СВЯЗЬ

- 1) ацетон
- 2) бромная вода
- 3) этиленгликоль
- 4) раствор хлорида железа
- 5) раствор перманганата калия
- 6) раствор гидроксида меди (II)
- 7) аммиачный раствор гидроксида серебра

### 4. ПРОДУКТ ПОЛНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ПРОПИНА

- 1) пропен
- 2) пропан
- 3) пропанон
- 4) пропанол
- 5) циклопропан

### 5. ПРОДУКТ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ БУТЕНА-2 ВОДНЫМ РАСТВОРОМ $KMnO_4$

- 1) трёхатомный спирт
- 2) двухатомный спирт
- 3) 2 молекулы карбоновой кислоты
- 4) 2 молекулы альдегида
- 5) 2 молекулы спирта

### 6. ПРОДУКТ РЕАКЦИИ ГИДРАТАЦИИ ПРОПИЛЕНА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

- 1) 2- метилпропанол -1
- 2) 2- метилпропанол -2
- 3) пропандиол -1,2
- 4) пропанол-1
- 5) пропанол-2

### 7. НАПРАВЛЯЮТ ЗАМЕСТИТЕЛЬ В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ В ОРТО - И ПАРА - ПОЛОЖЕНИЯ

- 1) – OH
- 2) –  $CH_3$
- 3) –  $NH_2$
- 4) – Cl
- 5) –  $OCH_3$ ,
- 6) –  $SO_3H$
- 7) –  $C(O)CH_3$
- 8) – NHR
- 9) –  $NO_2$
- 10) –  $CH_2Cl$
- 11) –  $C(O)NH_2$
- 12) – C ? N
- 13) –  $CH = O$
- 14) –  $C(O)OC_2H_5$

### 8. ОРИЕНТАНТЫ II РОДА

- 1) – OH
- 2) –  $CH_3$
- 3) –  $NH_2$
- 4) – Cl
- 5) –  $OCH_3$ ,

- 6) –  $\text{SO}_3\text{H}$
- 7) –  $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$
- 8) –  $\text{NHR}$
- 9) –  $\text{NO}_2$
- 10) –  $\text{CH}_2\text{Cl}$
- 11) –  $\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$
- 12) –  $\text{C} \equiv \text{N}$
- 13) –  $\text{CH} = \text{O}$
- 14) –  $\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$

**9. ПРОДУКТ, ТИП И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ БЕНЗАЛЬДЕГИДА**

- 1) 2,4,6 – тринитробензальдегид,  $S_N$
- 2) 2,4,6 – тринитробензальдегид,  $S_E$
- 3) 3,5 – динитробензальдегид,  $S_N$
- 4) 3,5 – динитробензальдегид,  $S_E$
- 5) 4 – нитробензальдегид,  $S_E$
- 6) 3 – нитробензальдегид,  $S_E$

**10. ПРОДУКТ, ТИП И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ БРОМИРОВАНИЯ ФЕНОЛА**

- 1) п – бромфенол,  $S_N$
- 2) о – бромфенол,  $S_E$
- 3) м – бромфенол,  $S_E$
- 4) о – бромфенол,  $S_N$
- 5) м – бромфенол,  $S_N$
- 6) п – бромфенол,  $S_E$