

Реакционная способность углеводородов

Алма Алмабекова,
Кафедра химии Казахского
Национального медицинского университета
им. С.Д. Асфендиярова
alma_aaa@mail.ru

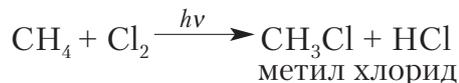
Радикальное замещение алканов

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

Возможными для них являются реакции радикального замещения (S_R).

Галогенирование

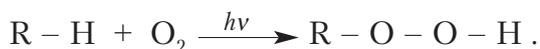
В реакциях галогенирования активная радикальная частица образуется при расщеплении ковалентной связи за счёт лучистой энергии (фотолиз).



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

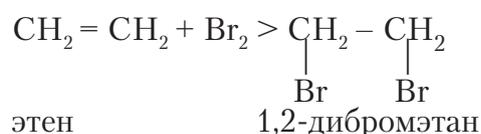
Реакции присоединения протекают за счёт наличия в соединении двойных или тройных связей.

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.

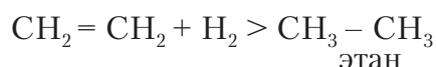
Присоединение галогенов

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:



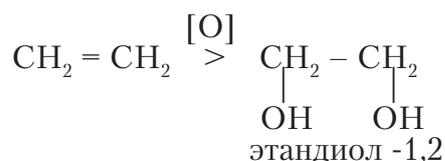
Присоединения водорода

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



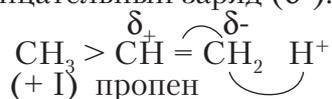
Окисление алкенов

Окисление этилена (реакция Вагнера) водным раствором 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 (H^+) в несимметричных алкенах присоединяется к тому из атомов углерода, который имеет частичный отрицательный заряд (δ^-):



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: -CH₃; -C₂H₅ и др.), проявляющие положительный индуктивный эффект. А также группы, имеющие положительный мезомерный эффект: -NH₂, -NR₃, -NHR₂, -OH, -OR, -Cl, -Br, -CH₂Cl, -COCH₃, -NHCOCH₃.

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 -NO₂, -SO₃H, -CH=O, -C(O)R, -COOH, -COOR, -C≡N, -COOC₂H₅.

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) CH₂ = CH₂ + HOH $\xrightarrow{H^+}$
- 2) C₂H₅Cl + NH₃ >
- 3) C₂H₆ + Cl₂ $\xrightarrow{h\nu}$
- 4) CH₃ - CH = CH₂ + Br₂ >
- 5) CH₃ - CH = O + HOH $\xrightarrow{H_2SO_4}$ >
- 6) C₆H₆ + HNO₃ >
- 7) CH₃ - CH = CH₂ + HOH $\xrightarrow{t^\circ}$ >
- 8) C₂H₆ + Br₂ >

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) – SO_3H
- 7) – $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$
- 8) – NHR
- 9) – NO_2
- 10) – CH_2Cl
- 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