

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

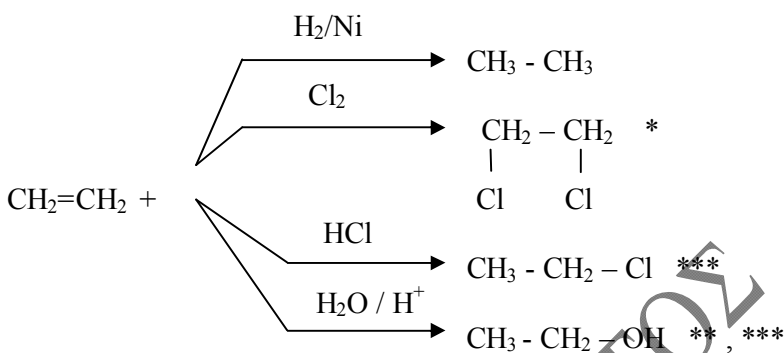
1) ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ

Α) ΑΛΚΕΝΙΑ:

Συμβολισμός : Γ.Μ.Τ. : C_nH_{2n} ή $(RCH=CHR')$.

Πραγματοποιούν προσθήκη με H_2 , X_2 (Cl_2 , Br_2 , I_2), HX (HCl , HBr , HI) και H_2O (HOH) !

Παράδειγμα



ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

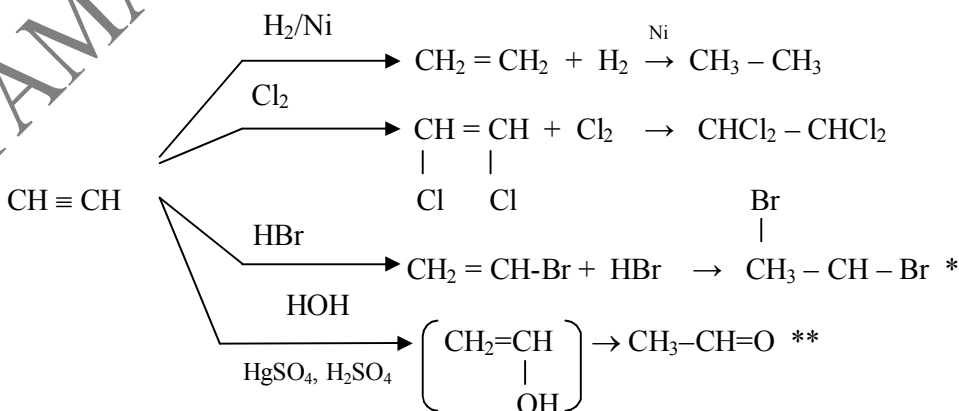
- * Προσθήκη αλκενίου σε καστανό (λόγω βρωμίου) διάλυμα Br_2 σε CCl_4 , προκαλεί αποχρωματισμό αυτού, γιατί το προϊόν (διβρωμίδιο) είναι άχρωμο!!
- ** Αλκένιο και αραιό διάλυμα H_2SO_4 αντιστοιχεί σε προσθήκη H_2O με καταλυτική δράση των H^+ (πιο σωστά ιόντων οξωνίου, όπως μάθαμε στο κεφάλαιο της ιοντικής ισορροπίας) από το H_2SO_4 .
- *** Στην προσθήκη HX και H_2O ισχύει ο κανόνας του Markovnikov. (το H συνδέεται, με το άτομο C του (=) που έχει τα περισσότερα H, ή τη μικρότερη ανθρακική αλυσίδα)

Β) ΑΛΚΙΝΙΑ:

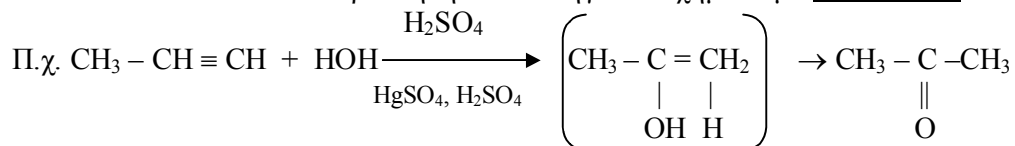
Συμβολισμός : Γ.Μ.Τ. : C_nH_{2n-2} ($R - C \equiv C - R'$).

Πραγματοποιούν προσθήκη με H_2 , X_2 (Cl_2 , Br_2 , I_2), HX (HCl , HBr , HI) και H_2O (HOH) !

Βασικό παράδειγμα:



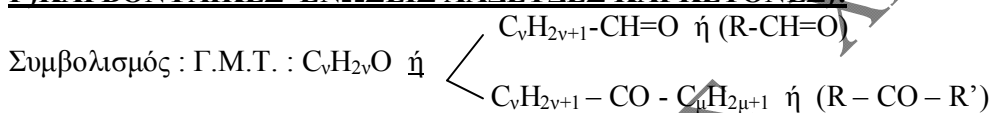
**Σε όλα τα άλλα αλκίνα προσθήκη HOH οδηγεί σε σχηματισμό KETONΗΣ.



ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ:

- * Η δεύτερη προσθήκη του HBr ακολουθεί τον κανόνα του Markovnikov
- ** Οι ενώσεις που έχουν στο ίδιο άτομο άνθρακα, διπλό δεσμό και υδροξύλιο (-OH) είναι χημικά ασταθείς και γι' αυτό τοποθετούνται μέσα σε αγκύλες. Καθώς είναι ασταθείς μετατρέπονται σε χημικά σταθερότερες. (Πως??)

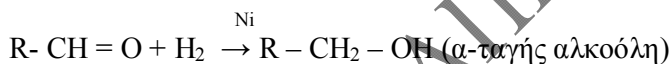
Γ)ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΑΛΔΕΥΔΕΣ ΚΑΙ ΚΕΤΟΝΕΣ:



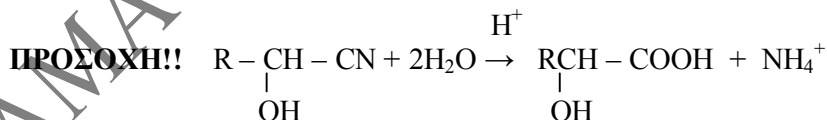
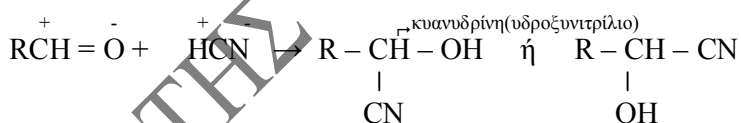
Πραγματοποιούν προσθήκη με H_2 και HCN (κυανυδρινική σύνθεση)

- Ας δούμε πρώτα την προσθήκη στις ΑΛΔΕΥΔΕΣ :

⇒ Προσθήκη H_2 :

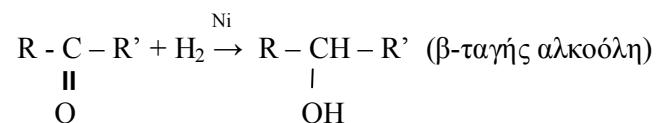


⇒ Προσθήκη HCN :

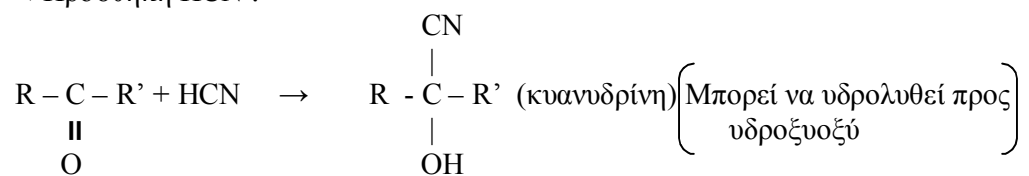


- Και τώρα η αντίστοιχη προσθήκη σε KETONES:

⇒ Προσθήκη H_2 :



⇒ Προσθήκη HCN :



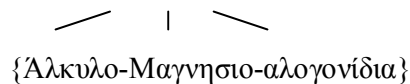
Πχ?

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ: Ως προς τη σειρά δραστηρότητας των καρβονυλικών ενώσεων στην προσθήκη, η φορμαλδεΰδη (μεθανάλη) είναι πιο δραστική από τις αλδεύδες, και αυτές είναι πιο δραστικές, με τη σειρά τους, από τις κετόνες.

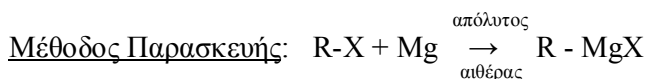
ΣΤΑΜΑΤΗΣ ΚΑΠΠΑΤΟΣ ΧΗΜΙΚΟΣ

2) ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ GRIGNARD:

Αντιδραστήρια Grignard λέγονται ενώσεις του τύπου RMgX



Αποτελούν π.χ. οργανομαγνησιακών ενώσεων

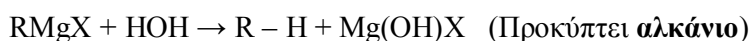


βασικό αλογονούχο Mg

Τα βασικά παραδείγματα της αντίδρασης Grignard είναι η αντίδρασή τους με το νερό και τις καρβονυλικές ενώσεις. Πιο συγκεκριμένα, οι περιπτώσεις που μας αφορούν είναι οι ακόλουθες:

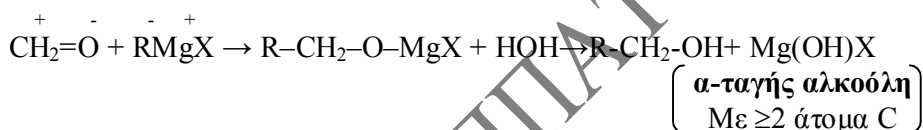
βασικό αλογονούχο Mg

1) Αντιδραστήριο Grignard το οποίο αντιδρά με **νερό** (υδρολύεται):



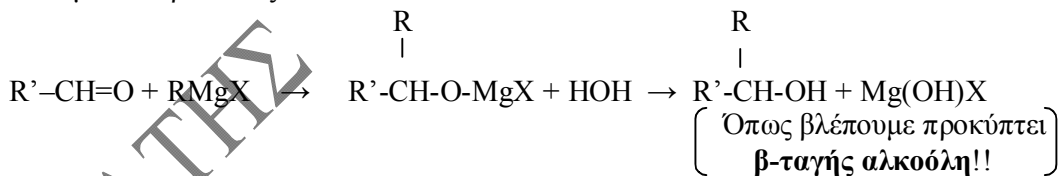
πχ

2) **Φορμαλδεΐδη (Μεθανάλη)** + αντιδραστήριο Grignard και μετά υδρόλυση του ενδιάμεσου προϊόντος:



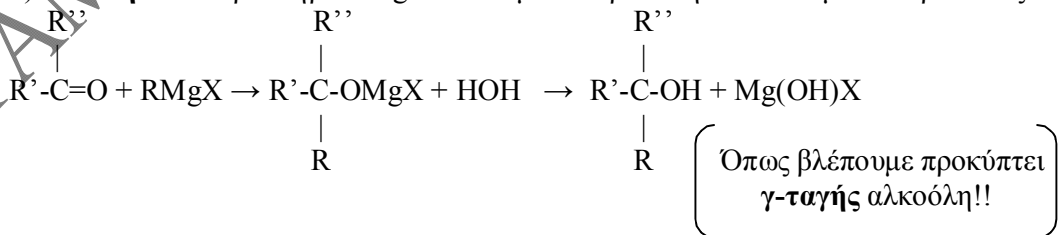
πχ.

3) **Αλδεΐδη (όχι μεθανάλη)** + αντιδραστήριο Grignard και μετά υδρόλυση του ενδιάμεσου προϊόντος:



πχ.

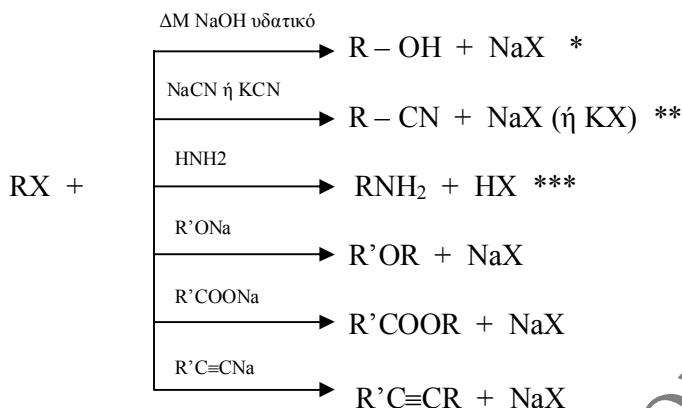
4) **Κετόνη** + αντιδραστήριο Grignard και μετά υδρόλυση του ενδιάμεσου προϊόντος:



πχ.

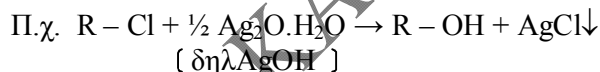
3) ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

α) Αντιδράσεις των αλκυλ(ο)αλογονιδίων. Είναι από τις σημαντικότερες στην Οργανική Χημεία καθώς δίνουν πλήθος προϊόντων. Ως προς τη δραστηριότητα των αλκυλαλογονιδίων ισχύει ότι : $RI > RBr > RCl > RF$ (Τα τελευταία χρησιμοποιούνται από καθόλου ως ελάχιστα)



ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ:

- Η αντίδραση γίνεται με μεγαλύτερη απόδοση με $AgOH$ ή $Ag_2O \cdot H_2O$ [που αντιστοιχεί σε $2AgOH$] και λέγεται έφουδρο ή ένυδρο οξειδίο του Ag γιατί σχηματίζεται το ίζημα $AgX \downarrow$.

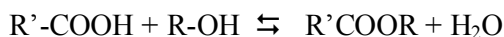


- ** το $R-CN$ μπορεί να υδρολυθεί προς οξύ κατά την $R-CN + 2H_2O \rightarrow RCOOH + NH_3$ $\xrightarrow{H^+}$
ή για πιο σωστή σειρά αντιδράσεων $RCN + 2H_2O \rightarrow RCOOH + NH_4^+$

- *** Τα προϊόντα αντιδρούν ως εξής:
 $RNH_2 + HCl \rightarrow RNH_3Cl + NaOH \rightarrow RNH_2 + NaCl + H_2O$
για παρασκευή «καθαρής» αμίνης.

ΒΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ, ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΕΣΤΕΡΑ

Είναι αντίδραση ανάμεσα σε οργανικό οξύ και αλκοόλη προς σχηματισμό, εστέρα και νερού. Η αντίδραση είναι αμφίδρομη και καταλήγει σε χημική ισορροπία (συνήθως με σταθερά ισορροπίας $K_c = 4$)
Γενικά συμβολίζεται ως εξής:



Το προς τα δεξιά στάδιο λέγεται εστεροποίηση, το προς τα αριστερά υδρόλυση του εστέρα.

- Εστεροποίηση εννοείται με $\left\{ \begin{array}{l} \text{αφυδατικό} \\ \text{χρήση αλκοόλης ως διαλυτικό} \\ \text{σε όξινο (με } H_2SO_4 \text{) περιβάλλον} \end{array} \right.$

Ευκολότερα εστεροποιούνται οι α-ταγείς > β-ταγείς > γ-ταγείς αλκοόλες.

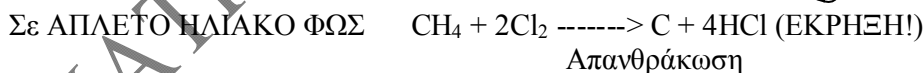
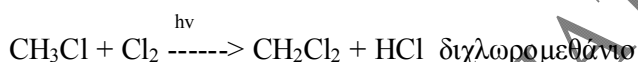
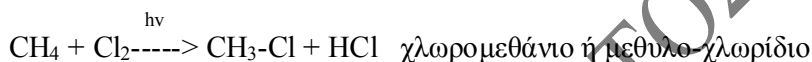
Το προς τ' αριστερά στάδιο, όταν πραγματοποιείται με θέρμανση με NaOH (ή KOH) λέγεται **σαπωνοποίηση**, και αντί για οξύ προκύπτουν άλατα αυτού με Na ή K και αλκοόλη.



γ) ΑΛΚΑΝΙΑ

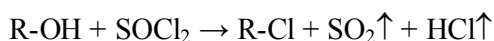
Παθαίνουν αλογόνωση – δηλ. αντικατάσταση των ατόμων H τους από αλογόνα - σε συνθήκες εργαστηριακού φωτός ($h\nu$) (ή διάχυτο ηλιακό φως).

Ενδιαφέρει κυρίως το CH_4

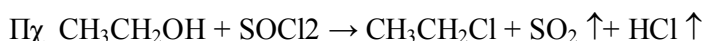


δ) ΑΛΚΟΟΛΕΣ ΜΕ $SOCl_2$

Το $SOCl_2$ λέγεται θειόνυλο-χλωρίδιο. Πάρα πολύ βασική αντίδραση καθώς από αλκοόλη προκύπτει αλκυλαλογονίδιο!!



(Η αντίδραση έχει μεγάλη απόδοση, γιατί σχηματίζονται δυο αέρια, και η αντίδραση μετατίθεται δεξιά, σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier).



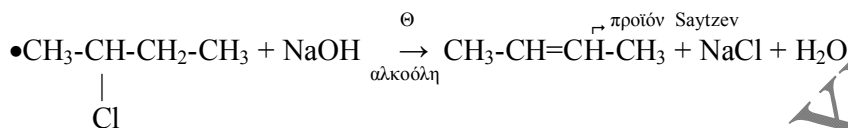
3) ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΠΟΣΠΑΣΗΣ:

Αυτές είναι ενδόθερμες, σε αντίθεση με τις αντιδράσεις προσθήκης (εξώθερμες), όπου κατά την προσφορά θερμότητας, παρουσία κατάλληλου αντιδραστήριου, έχουμε απόσπαση ελαφρών μορίων (HX ή νερού), με ταυτόχρονη δημιουργία πολλαπλών δεσμών).

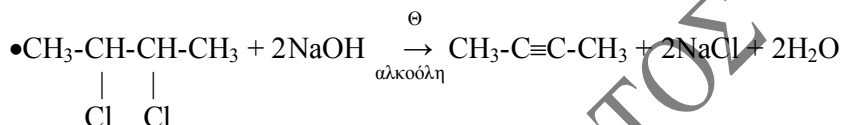
α) Αφυδραλογόνωση (απόσπαση υδραλογόνου, HX):

Πραγματοποιείται κατά τη θέρμανση αλογονιδίων με αλκοολικό (ή αιθανολικό) Διάλυμα NaOH (ή KOH):

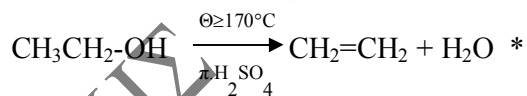
Από αλογονίδιο προκύπτει αλκένιο



Ενώ από διαλογονίδιο προκύπτει αλκίνιο



β) Αφυδάτωση (απόσπαση νερού) : αλκοόλης κατά την κατεργασία με π(υκνό) H₂SO₄ (αφυδατικό σώμα).



ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ:

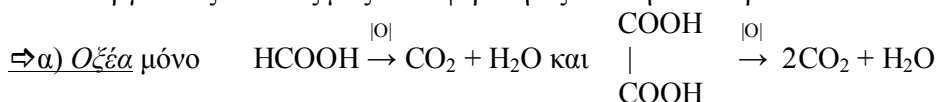
- Κατά την αφυδραλογόνωση και την αφυδάτωση, ισχύει ο νόμος Saytzev σύμφωνα με τον οποίον τα αλκένια που σχηματίζονται, είναι τα περισσότερα υποκατεστημένα (δηλ. έχουν πάνω τους το μεγαλύτερο δυνατό αριθμό αλκυλίων) ή με μια διαφορετική διατύπωση, το H απομακρύνεται από τον άνθρακα, τον γειτονικό σε εκείνον, ο οποίος συνδέεται με OH ή με X, ο οποίος έχει ήδη τα λιγότερα άτομα H !

πχ.:

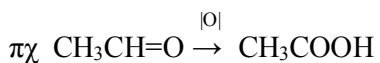
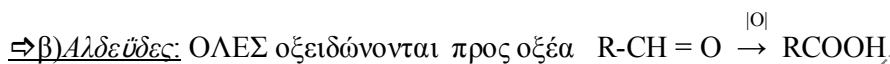
5) ΟΞΕΙΔΩΣΗ :

- ⇒ Πρακτικά η Οργανική Ένωση «παιρνει» "O" ή «χάνει» "H". Έτσι
- Πρόσληψη 1O : Μεταβολή του Αριθμού Οξειδωσης (ΑΟ) κατά 2 «μονάδες».
- Αποβολή 1H : Μεταβολή του Αριθμού Οξειδωσης (ΑΟ) κατά 1 «μονάδα».

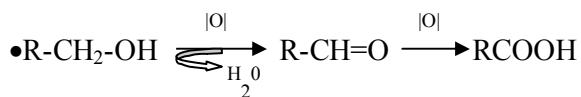
Από τι οργανικές ενώσεις μας ενδιαφέρει η οξείδωση των παρακάτω :



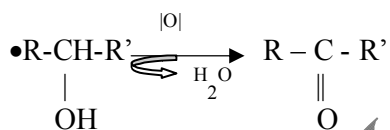
καθώς και τα αντίστοιχα άλατά τους με K ή Na.



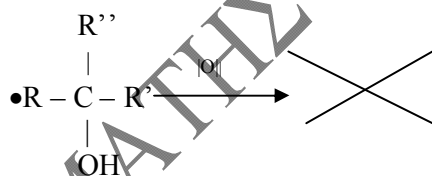
⇒ γ) Αλκοόλες: ΜΟΝΟ οι πρωτοταγείς αλκοόλες προς αλδεΐδες (και μετά προς οξέα) και οι δευτεροταγείς προς κετόνες.



πχ

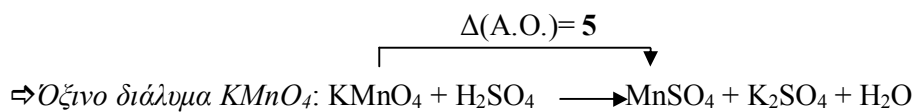


πχ

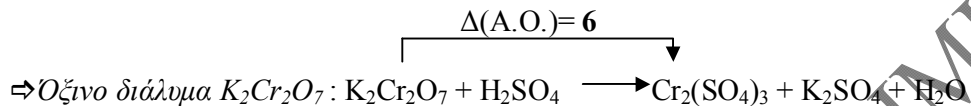


πχ

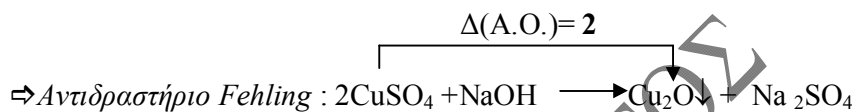
Ποιες είναι τώρα οι ουσίες που χρησιμοποιούνται σαν **οξειδωτικά** (προκαλούν οξείδωση δηλαδή) των παραπάνω οργανικών ενώσεων. Καταγράφονται με σειρά μειούμενης οξειδωτικής ισχύος:



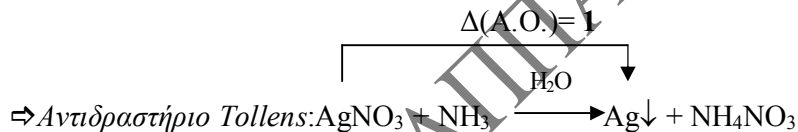
Παρατηρείται “αποχρωματισμός του ρόδινου - ιώδους διαλύματος KMnO_4 ”



Παρατηρείται “μεταβολή του κόκκινου χρώματος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ σε πράσινο χρώμα $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ”



Παρατηρείται “σχηματισμός του κεραμέρυθρου ιζήματος $\text{Cu}_2\text{O} \downarrow$ ”



Παρατηρείται “σχηματισμός «κατόπτρου»-καθρέπτη $\text{Ag} \downarrow$ ”

- Οι αλδεΐδες αντιδρούν με ΟΛΑ τα οξειδωτικά
- Οι Αλκοόλες και τα οξέα αντιδρούν, ΜΟΝΟ με τα ισχυρά οξειδωτικά KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Οι πρωτοταγείς αλκοόλες με το πολύ ισχυρό KMnO_4 μετατρέπονται κατ'ευθείαν στα αντίστοιχα οξέα.
- Οι αλδεΐδες με τα οξειδωτικά Fehling και Tollens δίνουν τελικά ως προϊόντα όχι οξέα , αλλά τα αντίστοιχα άλατα με Na -ή K- (με το αντιδραστήριο Fehling) και αμμωνιακά οργανικά άλατα (με το αντιδραστήριο Tollens)

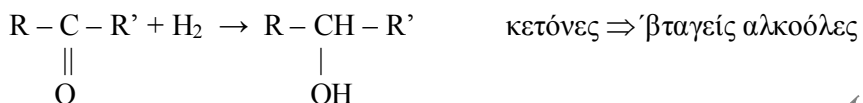
πχ

6) ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ

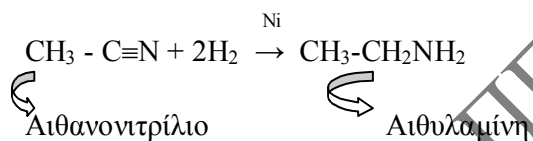
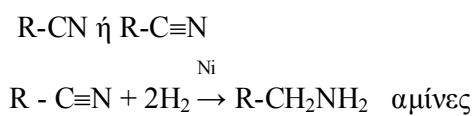
Η Οργανική Ένωση, στις περιπτώσεις που μας ενδιαφέρουν, παίρνει "H".
*αναγωγές είναι και όλες οι προσθήκες H₂ σε πολλαπλούς δεσμούς που έχουμε δει ως τώρα.

Για παράδειγμα:

α) Καρβονυλικές ενώσεις:



β) Νιτρίλια :



7) ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΩΝ

Είναι αντιδράσεις κατά τις οποίες, εκδηλώνεται, ο όξινος χαρακτήρας, διαφόρων οργανικών ενώσεων, καθώς αυτές περιέχουν -άρα και μπορούν να παρέχουν - ένα 'όξινο' H. Με τον τρόπο αυτό, μέσω αυτής της αντίδρασης γίνεται μία σύνδεση ανάμεσα στα κεφάλαια της Ιοντικής Ισορροπίας και της Οργανικής Χημείας.

Οι επόμενες αντιδράσεις έχουν γραφεί, έτσι ώστε, οι οργανικές ενώσεις που εμφανίζουν όξινες ιδιότητες, να παρουσιάζονται κατά σειρά μειούμενης (ως οξέα) ισχύος!

A) ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΟΞΕΑ: $C_nH_{2n+1}COOH$ ή $R-COOH$

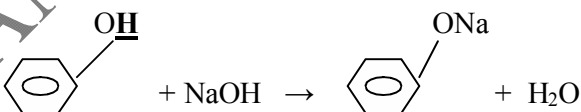
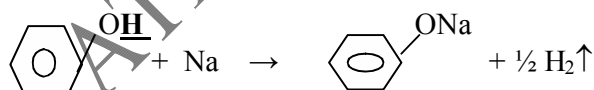
Εκδηλώνουν την όξινη συμπεριφορά τους αντιδρώντας με Na , (ή K), $NaOH$ (ή KOH), Na_2CO_3 (ή K_2CO_3), $NaHCO_3$ (ή $KHCO_3$), NH_3 .

Σε γενική μορφή μπορούμε να γράψουμε:

- $R-COOH + Na \rightarrow RCOONa + \frac{1}{2}H_2\uparrow$
- $R-COOH + NaOH \rightarrow RCOONa + H_2O$
- $R-COOH + HNH_2 \rightarrow RCOONH_4$
- $2 R-COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2 RCOONa + \underbrace{CO_2\uparrow + H_2O}_{H_2CO_3}$
- $R-COOH + NaHCO_3 \rightarrow R-COONa + \underbrace{CO_2\uparrow + H_2O}_{H_2CO_3}$

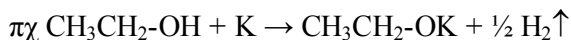
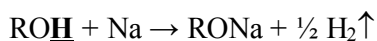
B) ΦΑΙΝΟΛΕΣ:

ή C_6H_5-OH : φαινολικό -OH ονομάζεται αυτό που είναι ενωμένο με βενζολικό δακτύλιο. Αντιδρούν με Na (K) & $NaOH$ (KOH) ως εξής:



Γ) ΑΛΚΟΟΛΕΣ:

Αντιδρούν μόνο με Na (K) ως εξής :



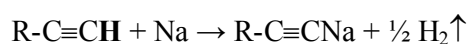
Δ) ΑΛΚΙΝΙΑ με (≡) σε ακραίο C :

Διακρίνουμε δυο περιπτώσεις:

1) Για το ακετυλένιο $\text{CH}\equiv\text{CH}$

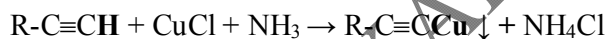
- $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{Na} \rightarrow \text{CH}\equiv\text{CNa} + \frac{1}{2} \text{H}_2\uparrow$, όπου όμως αν έχουμε ‘περίσσεια’ Na τότε:
- $\text{CH}\equiv\text{CH} + 2\text{Na} \rightarrow \text{CNa}\equiv\text{CNa} + \text{H}_2\uparrow$, και

2) γενικά όμως ισχύει :

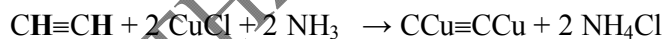
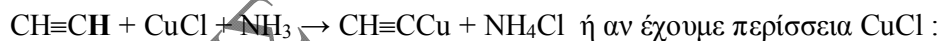


** Αν σε ένα μόριο C_xH_y και όξινά H τότε η αντίδραση με Na γίνεται ως εξής:
 $\text{C}_x\text{H}_y + \kappa\text{Na} \rightarrow \text{C}_x\text{H}_{y-\kappa}\text{Na} + \kappa/2 \text{H}_2\uparrow$

** Τα αλκίνια με (≡) σε ακραίο C αντιδρούν και με **αμμωνιακό διάλυμα CuCl** το οποίο δίνει, ως προϊόν, χαρακτηριστικό **καστανό – κόκκινο** ίζημα:

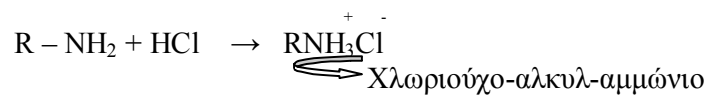


Αντίστοιχα για το ακετυλένιο έχουμε:



8) ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΒΑΣΕΩΝ

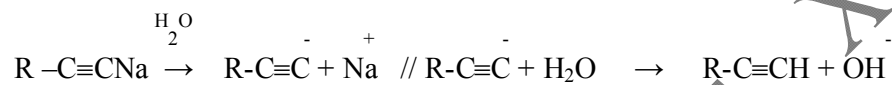
⇒ A) ΑΜΙΝΕΣ



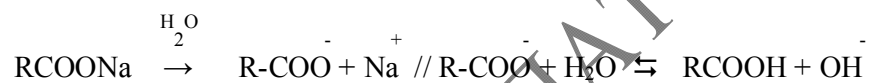
⇒ B) ΑΛΑΤΑ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΑΛΚΟΟΛΩΝ:



πχ



πχ



πχ

9) ΑΛΟΦΟΡΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

Είναι αντίδραση που δίνουν οι εξής ενώσεις :

I) Ακεταλδεύδη ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$)

II) Μεθυλοκετόνες ($\text{CH}_3\text{-CO-R}$)

III) Αιθανόλη ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

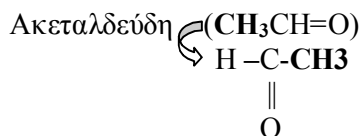
IV) Δευτεροταγείς μεθυλοκαρβινόλες , δηλαδή ενώσεις του τύπου $\left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{R-CH-CH}_3 \end{array} \right)$,
όταν προστίθενται σε διάλυμα αλογόνου και KOH ή NaOH [ή και Ca(OH)_2]

Κατά την αντίδραση αυτή αρχικά, πρέπει να γνωρίζουμε, τα ενδιάμεσα στάδια – μηχανισμό- της αντίδρασης.

Χωρίζουμε τις ενώσεις σε δύο (2) υποκατηγορίες:

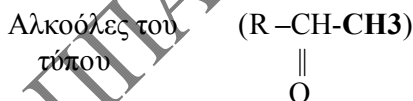
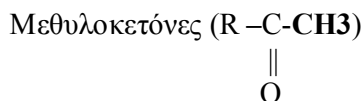
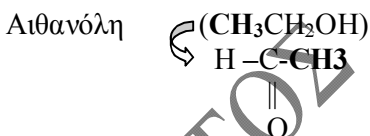
- Τις ενώσεις **(A)**

* 3, 4 // 3, 3



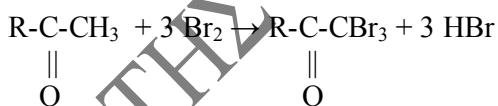
και τις ενώσεις **(B)**

* 4, 6 // 5, 5

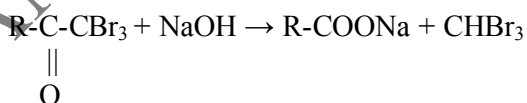


- Μηχανισμός για τις αντιδράσεις των ενώσεων του τύπου A:

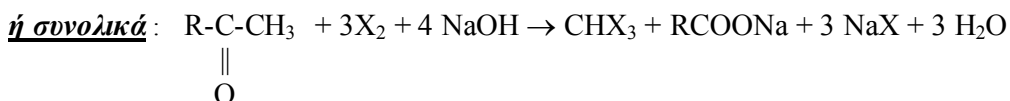
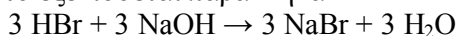
⇒ Στάδιο 1^ο : (έχουμε αντικατάσταση των H α-θέσεως με X)



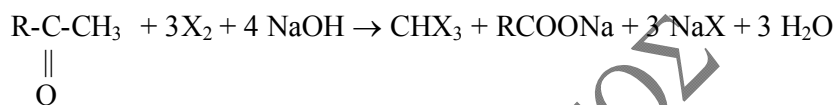
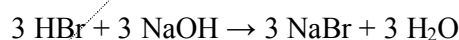
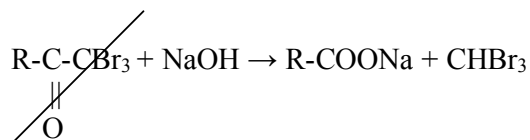
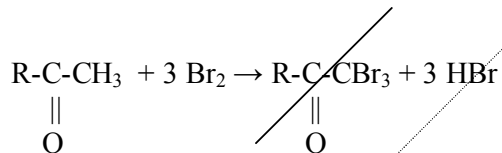
⇒ Στάδιο 2^ο : Στην συνέχεια, η καρβονυλική ένωση δίνει CHX_3 (αλοφόρμιο) και άλας οργανικού οξέος, κατά την αντίδρασή της με NaOH:



⇒ Στάδιο 3^ο : Έχουμε συγχρόνως εξουδετέρωση των μορίων οξέος που παράχθηκαν κατά το πρώτο στάδιο (HX) από τη βάση NaOH (ή KOH) – το στάδιο αυτό εξελίσσεται παράλληλα

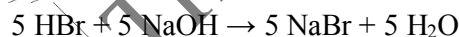
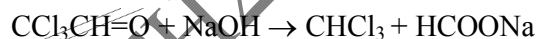
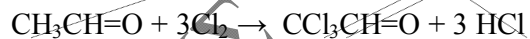
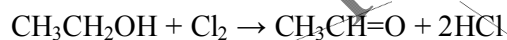


Αυτό προκύπτει ως εξής :

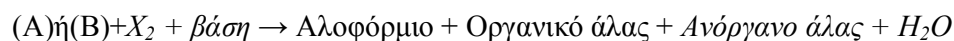


- Μηχανισμός για τις αντιδράσεις των ενώσεων του τύπου **B** :

Στην περίπτωση των αλκοολών, πρώτα επιδρούμε με διάλυμα X_2 , οπότε η ένωση (B) μετατρέπεται στην ένωση (A), και τα υπόλοιπα στάδια είναι παρόμοια (με μια μικρή εξαίρεση στους συντελεστές των ανόργανων προϊόντων). Δηλαδή προηγείται το στάδιο όπου η αλκοόλη αρχικά οξειδώνεται (αποβάλλει H) προς καρβονυλική ένωση:



* Συντελεστές των ανόργανων προϊόντων, στη συνολική αντίδραση (την οποία πρέπει – οπωσδήποτε – να γνωρίζουμε, αν αυτά, αναγράφονται με τη σειρά



@ Το CHI_3 (ιωδοφόρμιο) είναι χαρακτηριστικό κίτρινο ίζημα.