ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Α. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ

Α. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΣΤΟ ΔΙΠΛΟ ΔΕΣΜΟ C=C.

Γίνεται σύμφωνα με τον κανόνα του Markownikow, όπως παρακάτω. Μετατρέπεται ο διπλός δεσμός (sp^2) σε απλό (sp^3).

$$R-CH=CH_2 + A^{\delta+}-B^{\delta-} \rightarrow R-\underset{B}{CH}-\underset{A}{CH_2}$$

i. **Προσθήκη H_2.**

$C_vH_{2v} + H_2 \xrightarrow{Ni,Pt,Pd} C_vH_{2v+2}$. **(αλκάνιο)**

π.χ. $CH_3\text{-}CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni,Pt,Pd} CH_3CH_2CH_3$.

ii. **Προσθήκη αλογόνου X_2.**

$C_vH_{2v} + X_2 \longrightarrow C_vH_{2v}X_2$. **(διαλογονίδιο)**

π.χ. $CH_3\text{-}CH=CH_2 + X_2 \longrightarrow CH_3-\underset{X}{CH}-\underset{X}{CH_2}$.

!!!!! (Η προσθήκη Br_2 σε διάλυμα $CC\ell_4$ και ο αποχρωματισμός του τελευταίου, αποτελεί ένδειξη ακόρε-στης ένωσης και αποτελεί διαδικασία διάκρισης κορεσμένων και ακόρεστων ενώσεων, π.χ. Η/C).

iii. **Προσθήκη υδραλογόνου HX.**

$C_vH_{2v} + HX \longrightarrow C_vH_{2v+1}X$. **(αλκυλαλογονίδιο)**

π.χ. $CH_3\text{-}CH=CH_2 + HX \longrightarrow CH_3-\underset{X}{CH}-CH_3$.

iv. **Προσθήκη νερού H_2O (H-OH).**

$C_vH_{2v} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} C_vH_{2v+1}OH$. **(αλκοόλη)**

π.χ. $CH_3\text{-}CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_3$.

** Η μοναδική Ιταγής αλκοόλη που παράγεται με αυτό τον τρόπο είναι η αιθανόλη (CH_3CH_2OH).

Β. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΣΤΟ ΤΡΙΠΛΟ ΔΕΣΜΟ C≡C.

Γίνεται σύμφωνα με τον κανόνα του Markownikow, αλλά σε δύο στάδια, όπως παρακάτω. Πρώτα μετατρέπε-ται ο τριπλός δεσμός (sp) σε διπλό (sp^2) και εν συνεχεία σε απλό (sp^3).

$$R-C\equiv CH + A^{\delta+}-B^{\delta-} \rightarrow R-\underset{B}{C}=\underset{A}{CH} \xrightarrow{A^{\delta+}-B^{\delta-}} R-\overset{B}{\underset{B}{C}}-\overset{A}{\underset{A}{CH}}.$$

i. **Προσθήκη H_2.**

$C_vH_{2v-2} + H_2 \xrightarrow{Ni,Pt,Pd} C_vH_{2v} \xrightarrow[Ni,Pt,Pd]{+H_2} C_vH_{2v+2}$. **(αλκένιο, αλκάνιο)**

π.χ. $CH_3\text{-}C\equiv CH + H_2 \xrightarrow{Ni,Pt,Pd} CH_3\text{-}CH=CH_2 \xrightarrow{Ni,Pt,Pd} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3$.

10ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

ii. Προσθήκη αλογόνου X_2.

$$C_vH_{2v-2} + X_2 \longrightarrow C_vH_{2v-2}X_2 \xrightarrow{+X_2} C_vH_{2v-2}X_4.$$ **(διαλογονίδιο, τετραλογονίδιο)**

π.χ. $CH_3\text{-}C\equiv CH + X_2 \longrightarrow CH_3-\underset{X}{C}=\underset{X}{CH} \xrightarrow{+X_2} CH_3-\overset{X}{\underset{X}{C}}-\overset{X}{\underset{X}{CH}}.$

iii. Προσθήκη υδραλογόνου HX.

$$C_vH_{2v-2} + HX \longrightarrow C_vH_{2v-1}X \xrightarrow{+HX} C_vH_{2v}X_2.$$ **(μονοαλογονίδιο, διαλογονίδιο)**

π.χ. $CH_3\text{-}C\equiv CH + HX \longrightarrow CH_3-\underset{X}{C}=CH_2 \xrightarrow{+HX} CH_3-\overset{X}{\underset{X}{C}}-CH_3.$

iv. Προσθήκη νερού H_2O (H-OH).

$$C_vH_{2v-2} + H-OH \xrightarrow{H_2SO_4/HgSO_4} C_vH_{2v}O.$$ **(καρβονυλική ένωση)**

π.χ. $CH_3\text{-}C\equiv CH + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4/HgSO_4} \underbrace{\left[CH_3\underset{OH}{C}=CH_2\right]}_{\text{ασταθής ενόλη αυτοδιασπάται}} \longrightarrow CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3.$

** Το αιθίνιο δίνει αιθανάλη (ακεταλδεΰδη).

v. Προσθήκη υδροκυανίου HCN.

$$C_vH_{2v-2} + HCN \longrightarrow C_vH_{2v-1}CN.$$ **(αλκενονιτρίλια)**

π.χ. $CH\equiv CH + HCN \rightarrow \underset{CN}{CH}=CH_2.$ **(προπενονιτρίλιο)**

Γ. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΣΤΟ ΔΙΠΛΟ ΔΕΣΜΟ ΤΩΝ ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΩΝ >C=O.

Πραγματοποιείται βάσει της γενικής αντίδρασης :

$$R_1-\underset{R_2}{C}=O + A^{\delta+}-B^{\delta-} \rightarrow R_1-\overset{B}{\underset{R_2}{C}}-O-A.$$

i. Προσθήκη H_2.

Αλδεΰδη + H_2 → Ιταγής αλκοόλη.

$$RCH=O + H_2 \xrightarrow{Ni} RCH_2-OH.$$

π.χ. $CH_3\text{-}CH=O + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH.$

Κετόνη + H_2 → ΙΙταγής αλκοόλη.

$$R_1-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-R_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} R_1-\underset{OH}{CH}-R_2.$$

π.χ. $CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_3.$

ii. Προσθήκη υδροκυανίου.

Η προσθήκη HCN σε καρβονυλικές δημιουργούν **κυανυδρίνες** (ή υδρόξυ - νιτρίλια), η υδρόλυση των οποίων δίνει ως τελικό προϊόν **υδρόξυ-οξέα**.

$$RCH=O + H^{+\delta}-CN^{-\delta} \longrightarrow R\underset{OH}{CH}-CN \xrightarrow{+2H_2O} R\underset{OH}{CH}-COOH + NH_3.$$

10ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

$$R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2+H^{+\delta}-CN^{-\delta}\longrightarrow R_1-\overset{\overset{R_2}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CN\xrightarrow{+2H_2O}R_1-\overset{\overset{R_2}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-COOH+NH_3.$$

π.χ. $CH_3\text{-}CH{=}O+HCN\longrightarrow CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CN\xrightarrow{+2H_2O}CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-COOH+NH_3$.

α υδρόξυ προπανονιτρίλιο α υδρόξυ προπανικό οξύ ή

2 υδρόξυ προπανικό οξύ.

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3+H^{+\delta}-CN^{-\delta}\longrightarrow CH_3-\overset{\overset{CN}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CH_3\xrightarrow{+2H_2O}CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-COOH+NH_3.$$

α υδρόξυ μέθυλο προπανονιτρίλιο α υδρόξυ 2 μέθυλο προπανικό οξύ ή

2 υδρόξυ 2 μέθυλο προπανικό οξύ.

*****Να σημειωθεί ότι έχουμε αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας κατά ένα άτομο άνθρακα.***

iii. Προσθήκη αντιδραστηρίου Grignard (RMgX, αλκυλομαγνησιοαλογονίδιο)+H_2O → αλκοόλες.

$$R_1-\underset{\underset{R_2}{|}}{C}=O+R^{\delta-}-MgX^{\delta+}\rightarrow R_1-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{R_2}{|}}{C}}-O-MgX\xrightarrow[-Mg(OH)X]{+H_2O}R_1-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{R_2}{|}}{C}}-OH.$$

i) Προσθήκη σε HCH=O (φορμαλδεΰδη) → Ιταγής αλκοόλη.

$$HCH=O+R^{\delta-}-MgX^{\delta+}\rightarrow H-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-O-MgX\xrightarrow[-Mg(OH)X]{+H_2O}RCH_2-OH.$$

π.χ. $HCH=O+CH_3MgX\rightarrow H-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-O-MgX\xrightarrow[-Mg(OH)X]{+H_2O}CH_3CH_2-OH.$

****Η μοναδική Ιταγής αλκοόλη που ΔΕΝ μπορεί να παρασκευαστεί με τα αντιδραστήρια Grignard είναι η μεθανόλη (CH_3OH).**

ii) Προσθήκη σε αλδεΰδη → IIταγής αλκοόλη.

$$R_1-CH=O+R_2^{\delta-}-MgX^{\delta+}\rightarrow R_1-\underset{\underset{R_2}{|}}{CH}-O-MgX\xrightarrow[-Mg(OH)X]{+H_2O}R_1-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-R_2.$$

π.χ. $CH_3-CH=O+CH_3MgX\rightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-O-MgX\xrightarrow[-Mg(OH)X]{+H_2O}CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3.$

iii) Προσθήκη σε κετόνη → IIIταγής αλκοόλη.

$$R_1-\underset{\underset{R_2}{|}}{C}=O+R_3^{\delta-}-MgX^{\delta+}\rightarrow R_1-\overset{\overset{R_3}{|}}{\underset{\underset{R_2}{|}}{C}}-O-MgX\xrightarrow[-Mg(OH)X]{+H_2O}R_1-\overset{\overset{R_3}{|}}{\underset{\underset{R_2}{|}}{C}}-OH.$$

π.χ. $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=O+CH_3CH_2MgX\rightarrow CH_3-\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-O-MgX\xrightarrow[-Mg(OH)X]{+H_2O}CH_3-\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OH.$

*****Να σημειωθεί ότι έχουμε αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας κατά τα ν άτομα του R- του αντι-δραστηρίου Grignard (ανοικοδόμηση).***

**Τα αντιδραστήρια Grignard παρασκευάζονται με επίδραση Mg σε διάλυμα RX σε συνθήκες απόλυτου αιθέρα.

π.χ. $CH_3CH_2X+Mg\xrightarrow{\text{απόλυτος (άνυδρος) αιθέρας}}CH_3CH_2MgX$.

Με υδρόλυσή τους παράγουν αλκάνια κατά την παρακάτω αντίδραση. Για αυτό τον λόγο χρησιμο-ποιούμε τον απόλυτο αιθέρα.

$RMgX+H\text{-}OH\rightarrow RH+Mg(OH)X$.

10 ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

Δ. ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΣΤΟ ΤΡΙΠΛΟ ΔΕΣΜΟ ΤΩΝ ΝΙΤΡΙΛΙΩΝ $-C^{\delta+} \equiv N^{\delta-}$.

i. **Προσθήκη H_2.**

νιτρίλιο + H_2 $\xrightarrow{Ni,Pt,Pd}$ Ιταγής αμίνη.

$$RC \equiv N + 2H_2 \xrightarrow{Ni,Pt,Pd} RCH_2NH_2.$$

π.χ. $CH_3C{\equiv}N + 2H_2 \rightarrow CH_3CH_2NH_2$

αιθανονιτρίλιο αιθυλαμίνη

ii. **Προσθήκη H_2O.**

νιτρίλιο + H_2O $\xrightarrow{H_2SO_4}$ καρβοξυλικά οξέα.

$$RC \equiv N + 2H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} RCOOH + NH_3.$$

π.χ.$CH_3CN + 2H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3COOH + NH_3$.

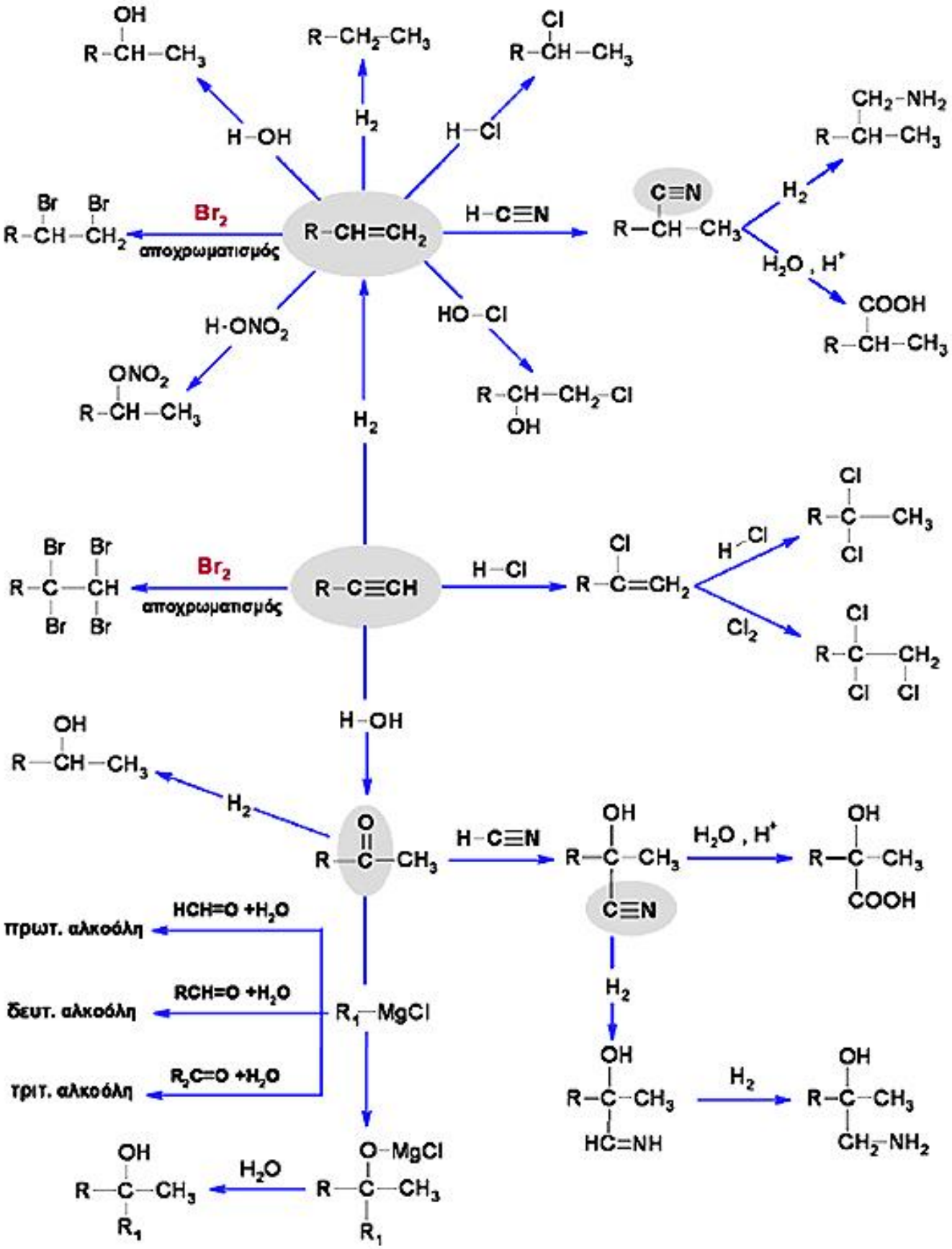
αιθανονιτρίλιο αιθανικό οξύ

Αν η υδρόλυση γίνει σε αλκαλικό περιβάλλον (π.χ. NaOH) σχηματίζονται άλατα των καρβοξυλικών οξέων.

$$RC \equiv N + H_2O + NaOH \xrightarrow{H_2SO_4} RCOONA + NH_3.$$

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

Συνοπτικό διάγραμμα αντιδράσεων προσθήκης



Β. Αντιδρασεις Αποσπασης

Οι αντιδράσεις απόσπασης ακολουθούν τον κανόνα του Saytzeff, σύμφωνα με τον οποίο όταν αποσπάται ένα μόριο ένωσης Η-Α, το Η αποσπάται ευκολότερα από ένα IIIταγές άτομο C, λιγότερο εύκολα από ένα IIταγές άτομο C και δυσκολότερα από ένα Iταγές άτομο C.

Α. ΑΦΥΔΡΑΛΟΓΟΝΩΣΗ ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ.

Πραγματοποιείται με θέρμανση με αλκοολικό διάλυμα NaOH ή KOH και παράγεται **αλκένιο**.

$$C_vH_{2v+1}X + NaOH \xrightarrow{\theta} C_vH_{2v} + NaX + H_2O.$$

π.χ. $CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{C}H-CH_2-CH_3 + NaOH \xrightarrow{\theta} CH_3-CH=CH-CH_3 + NaBr + H_2O.$

Β. ΑΦΥΔΡΑΛΟΓΟΝΩΣΗ ΚΟΡΕΣΜΕΝΩΝ ΔΙΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ.

Πραγματοποιείται με θέρμανση με αλκοολικό διάλυμα NaOH ή KOH. Αν το διαλογονίδιο έχει στο ίδιο ή σε γειτονικούς άνθρακες τα αλογόνα, προκύπτει **αλκίνιο**, αλλιώς **αλκαδιένιο**.

$$C_vH_{2v}X_2 + 2KOH \xrightarrow{\theta} C_vH_{2v-2} + 2KX + 2H_2O.$$

π.χ. $CH_3-\overset{\overset{I}{|}}{\underset{\underset{I}{|}}{C}}-CH_2-CH_3 + 2KOH \xrightarrow{\theta} CH_3-C\equiv C-CH_3 + 2KI + 2H_2O.$

π.χ. $CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}H-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}H-CH_2-CH_3 + 2NaOH \xrightarrow{\theta} CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3 + 2NaCl + 2H_2O.$

π.χ. $\underset{\underset{C\ell}{|}}{C}H_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{C\ell}{|}}{C}H_2 + KOH \xrightarrow{\theta} CH_2=CH-CH=CH_2 + 2KC\ell + 2H_2O.$

Γ. ΑΦΥΔΑΤΩΣΗ ΚΟΡΕΣΜΕΝΩΝ ΜΟΝΟΣΘΕΝΩΝ ΑΛΚΟΟΛΩΝ.

Πραγματοποιείται με θέρμανση με διάλυμα π. H_2SO_4 στους 170°C και παράγεται **αλκένιο**.

$$C_vH_{2v+1}-OH \xrightarrow[170^oC]{\pi.H_2SO_4} C_vH_{2v} + H_2O.$$

π.χ. $CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{C}H-CH_3 \xrightarrow[170^oC]{\pi.H_2SO_4} CH_3-CH=CH-CH_3 + H_2O.$

10ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

Γ. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Στις αντιδράσεις υποκατάστασης, δύο αντιδρώντα ανταλλάσσουν κάποιο τμήμα τους για να σχηματιστούν δύο νέα προϊόντα (όπως γίνεται η αντίδραση διπλής αντικατάστασης στην Ανόργανη Χημεία), σύμφωνα με την αντίδραση :

$$A^{\delta+}\text{-}B^{\delta-} + \Gamma^{\delta+}\text{-}\Delta^{\delta-} \rightarrow A^{\delta+}\text{-}\Delta^{\delta-} + \Gamma^{\delta+}\text{-}B^{\delta-}$$

Α. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΑΛΚΟΟΛΩΝ.

Οι αλκοόλες αντιδρούν με θειονυλοχλωρίδιο ($SOC\ell_2$) και αντικαθιστούν το υδροξύλιό τους με χλώριο παράγοντας **αλκυλαλογονίδια** (αλογόνωση αλκοολών).

$$ROH + SOC\ell_2 \rightarrow RC\ell + SO_2\uparrow + HC\ell\uparrow.$$

$$\text{πχ. } CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + SOC\ell_2 \rightarrow CH_3-\underset{\underset{C\ell}{|}}{CH}-CH_3 + SO_2\uparrow + HC\ell\uparrow.$$

Η αντίδραση αλογόνωσης των αλκοολών μπορεί να γίνει και με τις ενώσεις PCl_3 και PCl_5 σύμφωνα με τις αντιδράσεις :

$$3\ ROH + PCl_3 \rightarrow 3\ RCl + H_3PO_3.$$

$$ROH + PCl_5 \rightarrow RCl + POCl_3 + HCl.$$

Β. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ ΚΑΙ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ.

i. Οι εστέρες αντιδρούν με νερό (υδρόλυση) και παράγουν **αλκοόλη** και **καρβοξυλικά οξέα**. Η αντίθετη αντίδραση ονομάζεται εστεροποίηση.

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR' + H-OH \xrightleftharpoons{H^+(\text{π.χ.}H_2SO_4)} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + R'OH. \text{ (υδρόλυση)}$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + R'OH \xrightleftharpoons{H^+(\text{π.χ.}H_2SO_4)} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR' + H-OH. \text{ (εστεροποίηση)}$$

$$\text{π.χ. } CH_3COOCH_2CH_3 + H-OH \xrightleftharpoons{H^+(\text{π.χ.}H_2SO_4)} CH_3COOH + CH_3CH_2OH.$$

$$\text{π.χ. } CH_3COOH + CH_3CH_2OH \xrightleftharpoons{H^+(\text{π.χ.}H_2SO_4)} CH_3COO-CH_2CH_3 + H_2O.$$

ii. Οι εστέρες αντιδρούν με άλατα ισχυρών ανόργανων βάσεων και παράγουν **σάπωνες**. Η αντίδραση αυτή ονομάζεται σαπωνοποίηση.

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR' + NaOH \rightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-ONa + R'OH. \text{ (υδρόλυση)}$$

$$\text{π.χ. } CH_3CH_2COOCH_3 + NaOH \rightarrow CH_3CH_2COONa + CH_3OH.$$

Γ. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΑΛΚΑΝΙΩΝ.

Η υποκατάσταση των αλκανίων γίνεται παρουσία φωτός και για τον λόγο αυτό ονομάζονται φωτοχημικές αντιδράσεις και παράγουν **αλογονίδια** (μονο-, δι-, κ.λ.π.).

$$R-H + X-X \xrightarrow{\text{φως}} R-X + R-X.$$

$$\text{π.χ. } CH_4 + C\ell_2 \xrightarrow{\text{φως}} \underset{\text{χλωρομεθάνιο}}{CH_3C\ell} + HC\ell\uparrow.$$

10ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

$$CH_3C\ell + C\ell_2 \xrightarrow{\text{φως}} \underset{\text{διχλωρομεθάνιο}}{CH_2C\ell_2} + HC\ell\uparrow.$$

$$CH_2C\ell_2 + C\ell_2 \xrightarrow{\text{φως}} \underset{\substack{\text{τριχλωρομεθάνιο}\\ \text{(χλωροφόρμιο)}}}{CHC\ell_3} + HC\ell\uparrow.$$

$$CHC\ell_3 + C\ell_2 \xrightarrow{\text{φως}} \underset{\substack{\text{τετραχλωρομεθάνιο}\\ \text{(τετραχλωράνθρακας)}}}{CC\ell_4} + HC\ell\uparrow.$$

* Η σειρά δραστικότητας των αλογόνων είναι : $C\ell_2 > Br_2$. Το F_2 είναι πολύ ισχυρό και προκαλεί απανθράκωση (παραγωγή C), ενώ το I_2 δεν αντιδρά με τα αλκάνια.

* Η σειρά υποκατάστασης ατόμων άνθρακα ακολουθεί την εξής πορεία : IIIταγές>IIταγές>Iταγές άτομο C.

π.χ. $CH_3CH_2CH_3 + C\ell_2 \xrightarrow{\text{φως}} CH_3\underset{\underset{C\ell}{|}}{C}HCH_3 + HC\ell\uparrow.$

Το $CH_3\underset{\underset{C\ell}{|}}{C}HCH_3$ παράγεται σε μεγαλύτερο ποσοστό έναντι του $CH_3CH_2CH_2C\ell$ λόγω του IIταγούς C.

Δ. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ.

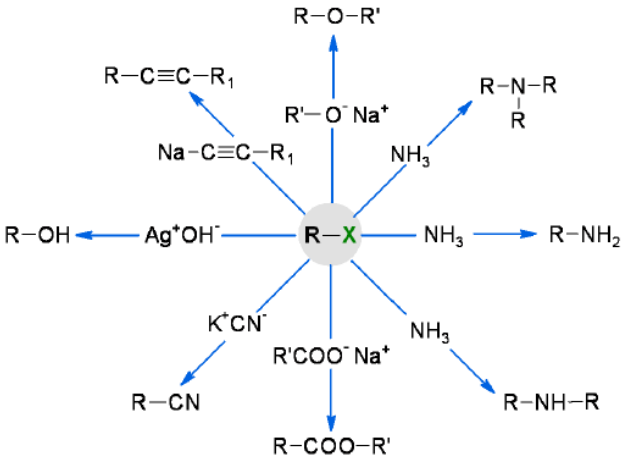
Τα αλκυλαλογονίδια, είναι αρκετά δραστικές οργανικές ενώσεις και δίνουν τις παρακάτω αντιδράσεις υποκατάστασης :

$R-X+$

- $NaOH\ (\text{ή}\ KOH/AgOH) \xrightarrow{H_2O} R-OH + NaX$ **π.χ.** $CH_3\underset{\underset{C\ell}{|}}{C}HCH_3 + NaOH \xrightarrow{H_2O} CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3 + NaC\ell.$ **(αλκοόλη)**
- $KCN\ (\text{ή}\ NaCN) \rightarrow R-C\equiv N + KX$ **π.χ.** $CH_3CH_2C\ell + KCN \rightarrow \underset{\text{(προπανονιτρίλιο)}}{CH_3CH_2CN} + KC\ell \xrightarrow[-KC\ell]{+2H_2O} \underset{\text{(καρβοξυλικό οξύ)}}{CH_3CH_2COOH} + NH_3$. **(ανοικοδόμηση)**
- $\underset{\text{(αλκοξείδιο)}}{R'ONa} \rightarrow R-O-R' + NaX$ **π.χ.** $CH_3CH_2C\ell + CH_3ONa \rightarrow \underset{\text{(αιθέρας)}}{CH_3CH_2OCH_3} + NaC\ell$. **(ανοικοδόμηση)**
- $NH_3 \rightarrow RNH_3^+X^- \xrightarrow{+NaOH} R-NH_2 + NaX + H_2O$ **π.χ.** $CH_3\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HBr + NH_3 \rightarrow CH_3\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HNH_3^+Br^- \xrightarrow{+NaOH} CH_3\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H-NH_2 + NaBr + H_2O.$ **(αμίνη)**
- $R'COONa \rightarrow R'COOR + NaX$ **π.χ.** $CH_3C\ell + CH_3CH_2COONa \rightarrow \underset{\text{(εστέρας)}}{CH_3CH_2COOCH_3} + NaC\ell$. **(ανοικοδόμηση)**
- $\underset{\text{(ακετυλενίδιο)}}{R'C\equiv CNa} \rightarrow R'C\equiv CR + NaX$ **π.χ.** $CH_3CH_2Br + CH_3C\equiv CNa \rightarrow \underset{\text{(αλκίνιο)}}{CH_3C\equiv C-CH_2CH_3} + NaBr$ **(ανοικοδόμηση)**

Η σειρά δραστικότητας των αλκυλαγονιδίων ακολουθεί την σειρά : RI > RBr > RCl > RF.

Συνοπτικό διάγραμμα αντιδράσεων υποκατάστασης στα αλκυλαλογονίδια



10ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

Δ. Αντιδρασεις Πολυμερισμου

Πολυμερισμός ονομάζεται η αντίδραση κατά την οποία πολλά ίδια μόρια (μονομερή) συνενώνονται και δημιουργούν ένα μεγαλομόριο (πολυμερές) που μπορεί να έχει 10^3-10^5 μεγαλύτερη γραμμομοριακή μάζα. Διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις :

Α. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΒΙΝΥΛΙΟ (CH_2=CH-).

Παρατηρείται η εξής γενική αντίδραση :

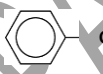
$$\nu CH_2=\underset{A}{\underset{|}{CH}} \rightarrow \left(-CH_2-\underset{A}{\underset{|}{CH}}-\right)_\nu$$

όπου διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις ανάλογα με το υποκατάστατο Α :

i. Πολυμερισμός αιθενίου (ή αιθυλενίου) (Α=Η-) : π.χ. $\nu\ \underset{\text{αιθυλένιο}}{CH_2=\underset{H}{\underset{|}{CH}}} \rightarrow \underset{\text{πολυαιθυλένιο}}{\left(-CH_2-\underset{H}{\underset{|}{CH}}-\right)_\nu}$.

ii. Πολυμερισμός προπενίου (προπυλένιο) (Α=CH_3-) : π.χ. $\nu\ \underset{\substack{\text{προπένιο}\\(\text{προπυλένιο})}}{CH_2=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H} \rightarrow \underset{\substack{\text{πολυπροπένιο}\\(\text{πολυπροπυλένιο})}}{\left(-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H-\right)_\nu}$.

iii. Πολυμερισμός βινυλοχλωριδίου (Α=Cℓ-) : π.χ. $\nu\ \underset{\text{βινυλοχλωρίδιο}}{CH_2=\underset{C\ell}{\underset{|}{CH}}} \rightarrow \underset{\text{πολυβινυλοχλωρίδιο (P.V.C.)}}{\left(-CH_2-\underset{C\ell}{\underset{|}{CH}}-\right)_\nu}$.

iv. Πολυμερισμός στυρόλιου (Α=C_6H_5-  φαινύλιο) : π.χ. $\nu\ \underset{\text{στυρόλιο}}{CH_2=\underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}}} \rightarrow \underset{\text{πολυστυρόλιο}}{\left(-CH_2-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-\right)_\nu}$.

v. Πολυμερισμός ακρυλονιτριλίου (Α=CN-) : π.χ. $\nu\ \underset{\text{ακρυλονιτρίλιο}}{CH_2=\underset{CN}{\underset{|}{CH}}} \rightarrow \underset{\text{πολυακρυλονιτρίλιο}}{\left(-CH_2-\underset{CN}{\underset{|}{CH}}-\right)_\nu}$.

Β. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΥΖΥΓΩΝ ΑΛΚΑΔΙΕΝΙΩΝ (ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ 1,4).

Συζυγή ονομάζονται τα αλκαδιένια τα οποία έχουν εναλλάξ Δ.Δ. - Α.Δ – Δ.Δ.

Παρατηρείται η εξής γενική αντίδραση :

$$\nu CH_2=\underset{A}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2 \rightarrow \left(-CH_2-\underset{A}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-\right)_\nu.$$

όπου διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις ανάλογα με το υποκατάστατο Α :

i. Πολυμερισμός ισοπρενίου (2μέθυλο 1,3 βουταδιένιο) (Α=CH_3-) :

π.χ. $\nu CH_2=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2 \rightarrow \left(-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-\right)_\nu$.

ii. Πολυμερισμός 1,3 βουταδιένιου (Α=Η-) :

π.χ. $\nu CH_2=\underset{H}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2 \rightarrow \left(-CH_2-\underset{H}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-\right)_\nu$.

10ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

iii. Πολυμερισμός 2χλωρο 1,3 βουταδιένιο (A=Cℓ -) :

π.χ. $\nu CH_2 = \underset{C\ell}{\underset{|}{C}} - CH = CH_2 \rightarrow \left(-CH_2 - \underset{C\ell}{\underset{|}{C}} = CH - CH_2 - \right)_\nu$.

Ο πολυμερισμός των περιπτώσεων ii, iii οδηγεί σε παρασκευή τεχνητού καουτσούκ, ενώ η περίπτωση i δίνει γουταπέρκα (φυσικό καουτσούκ).

Γ. ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ.

Είναι ο πολυμερισμός που πραγματοποιείται με δύο ή περισσότερα διαφορετικά μονομερή. Πιο χαρακτηριστικές περιπτώσεις :

i. Συμπολυμερισμός 1,3 βουταδιένιου με στυρόλιο (παραγωγή τεχνητού καουτσούκ BuNa S).

π.χ. $\nu\ CH_2 = CH - CH = CH_2 + \nu\ CH_2 = \underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}} \rightarrow \left(-CH_2 - CH = CH - CH_2 - \underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \right)_\nu$.

ii. Συμπολυμερισμός 1,3 βουταδιένιου με ακρυλονιτρίλιο (παραγωγή τεχνητού καουτσούκ BuNa N).

π.χ. $\nu\ CH_2 = CH - CH = CH_2 + \nu\ CH_2 = \underset{CN}{\underset{|}{C}}H \rightarrow \left(-CH_2 - CH = CH - CH_2 - \underset{CN}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \right)_\nu$.

Ε. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ - ΑΝΑΓΩΓΗΣ

Οξείδωση, όπως γνωρίζουμε είναι η αύξηση του Αριθμού Οξείδωσης (Α.Ο.) ατόμου ή ιόντος, ενώ αναγωγή είναι η μείωση του Α.Ο. ατόμου ή ιόντος.

Κατά την οξείδωση σχηματίζονται δεσμοί C-O, C-N, C-X και διασπώνται δεσμοί C-H.

Κατά την αναγωγή σχηματίζονται δεσμοί C-H και διασπώνται δεσμοί C-O, C-N, C-X.

Τα οξειδωτικά μέσα διακρίνονται σε :

Α) ισχυρά οξειδωτικά :

i) όξινο διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$ (ερυθροϊώδες $\rightarrow$ άχρωμο).

ii) όξινο διάλυμα $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ (πορτοκαλί $\rightarrow$ πράσινο).

Το $KMnO_4$ είναι ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο έναντι του $K_2Cr_2O_7$. Για τον λόγο αυτό συνήθως σχηματίζονται απευθείας καρβοξυλικά οξέα με την χρήση του.

Β) ήπια οξειδωτικά (οξείδωση αλδεϋδών):

i) αντιδραστήριο Fehling (φελίγγειο υγρό) που είναι αλκαλικό διάλυμα NaOH που περιέχει ιόντα δισθενούς χαλκού Cu^{2+} ($CuSO_4$) με βαθύ μπλε χρώμα. Κατά την οξείδωση των αλδεϋδών, λαμβάνει καστανέρυθρο χρώμα.

ii) αντιδραστήριο Tollens που είναι αμμωνιακό διάλυμα $AgNO_3/NH_3$. Κατά την οξείδωση των αλδεϋδών, παράγεται μεταλλικός Ag, που μετά από ελαφρά θέρμανση σχηματίζεται κάτοπτρο Ag.

10ΤΕΛΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

Τα ήπια οξειδωτικά οξειδώνουν τις αλδεΰδες σε καρβοξυλικά οξέα, ενώ δεν μπορούν να οξειδώσουν τις αλκοόλες.

**** Για να βρούμε τους συντελεστές της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης ισχύει ότι η αύξηση κατά ένα άτομο Ο ισοδυναμεί με +2 στον Α.Ο., ενώ μείωση κάθε ατόμου Η (ή αλκαλίου) ισοδυναμεί με +1 στον Α.Ο.**

Α.

Α₁. ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΛΚΟΟΛΩΝ.

Ιταγείς αλκοόλες :

$R-CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{|O|} R-CH=O \xrightarrow{|O|} R-COOH$, ή σε ένα στάδιο $R-CH_2OH \xrightarrow{2|O|} R-COOH + H_2O$.

π.χ. $5CH_3CH_2OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3COOH + 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 11H_2O$.

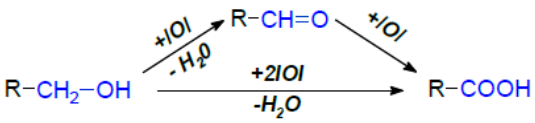
π.χ. $3CH_3CH_2OH + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \rightarrow 3CH_3COOH + 2K_2SO_4 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 11H_2O$.

π.χ. $5CH_3CH_2OH + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3CHO + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$.

** Η CH_3OH οξειδώνεται σε τρία στάδια προς CO_2.

$CH_3OH \xrightarrow[-H_2O]{|O|} HCH=O \xrightarrow{|O|} HCOOH \xrightarrow{|O|} CO_2$.

Συνοπτικά :



ΙΙταγείς αλκοόλες :

$R-\underset{R'}{CH}-OH \xrightarrow{|O|} R-\underset{O}{C}-R' + H_2O$.

π.χ. $5CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3-\underset{O}{C}-CH_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$.

ΙΙΙταγείς αλκοόλες :

Οι ΙΙΙταγείς αλκοόλες ΔΕΝ οξειδώνονται, παρά μόνο σε πολύ δραστικές συνθήκες όπου διασπόνται.

!!!!! Η οξείδωση των αλκοολών αποτελεί ιδιότητα διάκρισης των Ιταγών, ΙΙταγών και ΙΙΙταγών.

Α₂. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΦΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ.

Οι Ιταγείς και οι ΙΙταγείς αλκοόλες με θέρμανση στους 300°C , παρουσία Cu, οξειδώνονται αποκλειστικά σε **αλδεΰδες** και **κετόνες**, αντίστοιχα.

$RCH_2OH \xrightarrow[300^\circ C]{Cu} RCH=O + H_2$.

π.χ. $CH_3CH_2OH \xrightarrow[300^\circ C]{Cu} CH_3CH=O + H_2$.

$R-\underset{R'}{CH}-OH \xrightarrow[300^\circ C]{Cu} R-\underset{O}{C}-R' + H_2$.

π.χ. $CH_3CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_3 \xrightarrow[300^\circ C]{Cu} CH_3CH_2-\underset{O}{C}-CH_3 + H_2$.

10 ΓΕΛ ΔΡΑΓΕΤΣΩΝΑΣ

A_3. ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΗΠΙΑ ΜΕΣΑ.

Οι κετόνες ΔΕΝ οξειδώνονται ενώ οι αλδεΰδες οξειδώνονται προς καρβοξυλικά οξέα, τόσο με τα ισχυρό όσο και με τα ήπια οξειδωτικά μέσα.

Συγκεκριμένα με τα ήπια οξειδωτικά μέσα, ισχύουν :

$$RCH=O+2CuSO_4+5NaOH \rightarrow RCOONa+Cu_2O\downarrow+2Na_2SO_4+3H_2O.$$

π.χ. $CH_3CH=O+2CuSO_4+5NaOH \rightarrow CH_3COONa+Cu_2O\downarrow+2Na_2SO_4+3H_2O.$

$$RCH=O+2AgNO_3+3NH_3+H_2O \rightarrow RCOONH_4+2Ag\downarrow+2NH_4NO_3.$$

π.χ. $CH_3CH=O+2AgNO_3+3NH_3+H_2O \rightarrow CH_3COONH_4+2Ag\downarrow+2NH_4NO_3.$

!!!!! Η παραπάνω ιδιότητα αποτελεί αντίδραση διάκρισης των αλδεϋδών από τις κετόνες.

A_4. ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΤΟΥΣ.

Το μοναδικό καρβοξυλικό οξύ που οξειδώνεται με ισχυρά μέσα είναι το μεθανικό (μυρμηκικό), βάσει της αντίδρασης :

$$5HCOOH+2KMnO_4+3H_2SO_4 \rightarrow 5CO_2\uparrow+K_2SO_4+2MnSO_4+8H_2O.$$

Το οξαλικό οξύ (HOOC-COOH) μετατρέπεται σε CO_2, σύμφωνα με την αντίδραση :

$$5\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}+2KMnO_4+3H_2SO_4 \rightarrow 10CO_2\uparrow+K_2SO_4+2MnSO_4+8H_2O.$$

Το παραγόμενο CO_2 προκαλεί θόλωμα σε ασβεστόνερο ($Ca(OH)_2$).

!!!!! Επειδή τα δύο παραπάνω οξέα οξειδώνονται, η οξείδωσή τους αποτελεί αντίδραση διάκρισής τους από τα υπόλοιπα οξέα.

Β.

B_1. ΑΝΑΓΩΓΗ ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΩΝ.

Οι αλδεΰδες παρουσία καταλύτη ανάγονται σε **Ιταγείς αλκοόλες**, ενώ οι κετόνες σε **ΙΙταγείς**.

$$RCH=O+H_2 \xrightarrow{Ni,Pt,Pd} RCH_2OH.$$

π.χ. $CH_3CH=O+H_2 \xrightarrow{Ni,Pt,Pd} CH_3CH_2OH.$

$$R-\underset{\underset{O}{||}}{C}-R'+H_2 \xrightarrow{Ni,Pt,Pd} R-\underset{\underset{OH}{|}}{C}H-R'.$$

π.χ. $CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_3+H_2 \xrightarrow{Ni,Pt,Pd} CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH_3.$

10ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

B_2. ΑΝΑΓΩΓΗ ΝΙΤΡΙΛΙΩΝ.

Τα νιτρίλια ανάγονται σε **αμίνες**.

$$R-C\equiv N+2H_2 \xrightarrow{Ni,Pt,Pd} R-CH_2-NH_2.$$

π.χ. $\underset{\text{προπανονιτρίλιο}}{CH_3CH_2C\equiv N}+2H_2 \xrightarrow{Ni,Pt,Pd} \underset{\text{προπυλαμίνη}}{CH_3CH_2-CH_2-NH_2}.$

B_3. ΑΝΑΓΩΓΗ ΣΕ ΑΚΟΡΕΣΤΟΥΣ Η/C.

Τα αλκίνια ανάγονται σε **αλκένια** και στην συνέχεια σε **αλκάνια**.

$$C_vH_{2v-2}+H_2 \xrightarrow{Ni,Pt,Pd} C_vH_{2v} \xrightarrow[Ni,Pt,Pd]{+H_2} C_vH_{2v+2}.$$

π.χ. $CH_3-C\equiv CH+H_2 \xrightarrow{Ni,Pt,Pd} CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[Ni,Pt,Pd]{+H_2} CH_3-CH_2-CH_3.$

B_4. ΑΝΑΓΩΓΗ ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ.

Τα αλκυλαλογονίδια ανάγονται σε **αλκάνια**.

$$R-X+H_2 \xrightarrow{Ni,Pt,Pd} R-H+HX.$$

π.χ. $CH_3-CH_2-C\ell+H_2 \xrightarrow{Ni,Pt,Pd} CH_3-CH_3+HC\ell.$

Γ. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΩΝ - ΒΑΣΕΩΝ

Α. Οι οργανικές ενώσεις βάσει της θεωρίας B-L, που παίζουν τον ρόλο πρωτονιοδότη, είναι :

i) καρβοξυλικά οξέα (RCOOH) :

- ιοντίζονται μερικώς : $RCOOH+H_2O \rightleftarrows RCOO^- + H_3O^+$. (pH<7, στους 25°C)
- αντιδρούν με ισχυρές βάσεις και NH_3 : $RCOOH+NaOH \rightarrow RCOONa+H_2O.$

  $RCOOH+NH_3 \rightarrow RCOONH_4.$

  π.χ. $CH_3COOH+NaOH \rightarrow CH_3COONa+H_2O.$

  $CH_3COOH+NH_3 \rightarrow CH_3COONH_4.$

- αντιδρούν με αλκαλιμέταλλα (K, Na) : $RCOOH+K \rightarrow RCOOK+\frac{1}{2}H_2\uparrow.$

  π.χ. $CH_3COOH+K \rightarrow CH_3COOK+\frac{1}{2}H_2\uparrow.$

!!!!! Η ιδιότητα αυτή διακρίνει τα καρβοξυλικά οξέα από τους ισομερείς τους εστέρες.

- διασπούν ανθρακικά άλατα : $2RCOOH+Na_2CO_3 \rightarrow 2RCOONa+CO_2\uparrow+H_2O.$

  $RCOOH+NaHCO_3 \rightarrow RCOONa+CO_2\uparrow+H_2O.$

  π.χ. $2CH_3COOH+Na_2CO_3 \rightarrow 2CH_3COONa+CO_2\uparrow+H_2O.$

  $2CH_3COOH+CaCO_3 \rightarrow (CH_3COO)_2Ca+CO_2\uparrow+H_2O.$

  $CH_3COOH+NaHCO_3 \rightarrow CH_3COONa+CO_2\uparrow+H_2O.$

!!!!! Η ιδιότητα αυτή διακρίνει τα καρβοξυλικά οξέα από τους ισομερείς τους εστέρες.

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

ii) φαινόλη (C_6H_5OH). Προκύπτει αν στον βενζολικό δακτύλιο αντικατασταθεί ένα υδρογόνο με -OH :

- ιοντίζεται μερικώς : $C_6H_5OH + H_2O \rightleftarrows C_6H_5O^- + H_3O^+$. (pH<7, στους 25°C)
- αντιδρά με ισχυρές βάσεις : $C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$.
- αντιδρά με αλκαλιμέταλλα (K, Na) : $C_6H_5OH + Na \rightarrow C_6H_5ONa + \frac{1}{2}H_2 \uparrow$.

iii) αλκοόλες (ROH) :

- αντιδρούν με Na ή K και παράγουν αλκοξείδια : $ROH + Na \rightarrow RONa + \frac{1}{2}H_2 \uparrow$.

!!!!! Η παραπάνω αντίδραση αποτελεί αντίδραση διάκρισης αλκοολών με τους ισομερείς τους αιθέρες.

iv) αλκίνια με ακετυλενικό υδρογόνο (τριπλός δεσμός στην άκρη, $RC \equiv CH$).

- αντιδρούν με αλκαλιμέταλλα και παράγουν ακετυλενίδια : $RC \equiv CH + Na \rightarrow RC \equiv CNa + \frac{1}{2}H_2 \uparrow$.

$$RC \equiv CNa + Na \rightarrow RNa \equiv CNa + \frac{1}{2}H_2 \uparrow.$$

- αντιδρούν με άλατα Cu^+ και Ag^+ σχηματίζοντας έγχρωμα ιζήματα :

$RC \equiv CH + AgNO_3 + NH_3 \rightarrow RC \equiv CAg \downarrow + NH_4NO_3$.

$RC \equiv CH + CuC\ell + NH_3 \rightarrow \underbrace{RC \equiv CCu}_{\text{κεραμιδί}} \downarrow + NH_4C\ell$.

!!!!! Τις παραπάνω αντιδράσεις (έκλυση H_2 ή παραγωγή ιζήματος $RC \equiv CCu$) δίνουν μόνο τα αλκίνια με ακετυλενικό δεσμό και αποτελεί διαδικασία διάκρισής τους από τους υπόλοιπους Η/C.

Η ισχύς των παραπάνω ενώσεων (με βάση την ισχύ της σταθεράς k_a) είναι :

$$RCOOH > C_6H_5OH > ROH > RC \equiv CH.$$

B. Οι οργανικές ενώσεις βάσει της θεωρίας B-L, που παίζουν τον ρόλο πρωτονιοδέκτη, είναι :

i) οι αμίνες (RNH_2) :

- ιοντίζονται μερικώς : $RNH_2 + H_2O \rightleftarrows RNH_3^+ + OH^-$. (pH>7, στους 25°C)

π.χ. : $\underbrace{CH_3NH_2}_{\text{μεθυλαμίνη}} + H_2O \rightleftarrows \underbrace{CH_3NH_3^+}_{\text{μεθυλοαμμώνιο}} + OH^-$.

- αντιδρούν με ισχυρά ανόργανα οξέα και ασθενή οργανικά οξέα : $RNH_2 + HBr \rightarrow RNH_3^+Br^-$.

$$RNH_2 + R'COOH \rightarrow R'COO^-RNH_3^+.$$

- παράγουν ευδιάλυτα άλατα στο νερό : $RNH_3^+Br^- + NaOH \rightarrow RNH_2 + NaBr + H_2O$.

ii) τα καρβοξυλικά ανιόντα ($RCOO^-$). Προέρχονται από τα αντίστοιχα άλατα, π.χ. RCOONa.

- ιοντίζονται μερικώς : $RCOO^- + H_2O \rightleftarrows RCOOH + OH^-$.
- αντιδρούν με ισχυρά υδραλογονικά οξέα (HX) : $RCOO^- + HC\ell \rightarrow RCOOH + C\ell^-$.

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

iii) τα αλκοξυανιόντα (RO^-). Ισχυρές βάσεις. Προέρχονται από τα αντίστοιχα άλατα, π.χ. RONa :

- αντιδρούν με νερό και παράγουν αλκοόλες : $RO^-Na^+ + H_2O \rightarrow ROH + NaOH.$

π.χ. : $CH_3ONa + H_2O \rightarrow CH_3OH + NaOH.$

iv) τα ανιόντα ακετυλιδίου ($RC\equiv C^-$). Ισχυρές βάσεις :

- αντιδρούν με νερό και παράγουν αλκίνια : $RC\equiv C^-Na^+ + H_2O \rightarrow RC\equiv CH + NaOH.$

π.χ. $CH_3C\equiv CNa + H_2O \rightarrow CH_3C\equiv CH + NaOH.$

v) τα αλκυλοανιόντα (R^-). Ισχυρές βάσεις :

- αντιδρούν με νερό και παράγουν αλκάνια : $R^-MgX^+ + H_2O \rightarrow RH + Mg(OH)X.$

π.χ. $CH_3MgCl + H_2O \rightarrow CH_4 + Mg(OH)Cl.$

Η ισχύς των παραπάνω ενώσεων (με βάση την ισχύ της σταθεράς k_a) είναι :

$$R^- > RC\equiv C^- > RO^- > OH^{-1} > RNH_2 > C_6H_5O^- > RCOO^-.$$

Ζ. Αλλες Αντιδρασεις

ΑΛΟΓΟΝΟΦΟΡΜΙΚΗ :

Η αλογονοφορμική αντίδραση γίνεται με αλκαλικό διάλυμα (NaOH, KOH) αλογόνου (X_2). Την δίνουν αλκοόλες της μορφής $CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-R$, με $\nu \geq 0$, δηλαδή IIταγείς αλκοόλες με το –OH στον 2ο C και από τις Ιταγείς ΜΟΝΟ η αιθανόλη. Την αλογονοφορμική την δίνουν και οι κετόνες της αντίστοιχης μορφής $CH_3-\underset{O}{\underset{||}{C}}-R$, με $\nu \geq 0$ και από τις αλδεΰδες ΜΟΝΟ η αιθανάλη.

Α. Αλκοόλες. Πραγματοποιείται στα εξής στάδια :

i. οξείδωση της αλκοόλης προς καρβονυλική ένωση :

$$R-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + X_2 \rightarrow R-\underset{O}{\underset{||}{C}}-CH_3 + 2HX.$$

ii. υποκατάσταση των τριών ατόμων του –H στο CH_3^- με αλογόνο :

$$R-\underset{O}{\underset{||}{C}}-CH_3 + 3X_2 \rightarrow R-\underset{O}{\underset{||}{C}}-CX_3 + 3HX.$$

iii. υποκατάσταση του $-CX_3$ με $-O^-$ σε αλκαλικό περιβάλλον, διάσπαση του δεσμού C στο $-CX_3$, σχηματισμός αλογονοφορμίου (CHX_3) και του άλατος με Na του καρβοξυλικού οξέος (RCOONa) :

$$R-\underset{O}{\underset{||}{C}}-CX_3 + NaOH \rightarrow R-\underset{O}{\underset{||}{C}}-ONa + CHX_3.$$

iv. εξουδετέρωση του HX των προηγούμενων σταδίων.

$$5HX + 5NaOH \rightarrow 5H_2O + 5NaX.$$

Με πρόσθεση των παραπάνω σταδίων προκύπτει η συνολική αλογονοφορμική :

$$R-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + 4X_2 + 6NaOH \rightarrow RCOONa + CHX_3\downarrow + 5NaX + 5H_2O.$$

Συνήθως για αλογόνο χρησιμοποιούμε το I_2, γιατί το παραγόμενο ιωδοφόρμιο (CH_3I), είναι κίτρινο ίζημα οπότε αποτελεί ένδειξη πραγματοποίησης της αντίδρασης.

*****Παρατηρείται μείωση της ανθρακικής αλυσίδας κατά ένα (1) άτομο C.***

ΙΟΓΕΑ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

B. Κετόνες. Πραγματοποιείται στα εξής στάδια :

i. υποκατάσταση των ατόμων του –Η στο CH_3^- με αλογόνο :

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3+3X_2 \rightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CX_3+3HX.$$

ii. υποκατάσταση του $-CX_3$ με $-O^-$ σε αλκαλικό περιβάλλον, διάσπαση του δεσμού C στο $-CX_3$, σχηματισμός αλογονοφορμίου (CHX_3) και του άλατος με Na του καρβοξυλικού οξέος (RCOONa) :

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CX_3+NaOH \rightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-ONa+CHX_3.$$

iii. εξουδετέρωση του HX των προηγούμενων σταδίων.

$$3HX+3NaOH \rightarrow 3H_2O+3NaX.$$

Με πρόσθεση των παραπάνω σταδίων προκύπτει η συνολική αλογονοφορμική :

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3+3X_2+4NaOH \rightarrow RCOONa+CHX_3\downarrow+3NaX+3H_2O.$$

*****Παρατηρείται μείωση της ανθρακικής αλυσίδας κατά ένα (1) άτομο C.***

Συνήθως για αλογόνο χρησιμοποιούμε το I_2, γιατί το παραγόμενο ιωδοφόρμιο (CH_3I), είναι κίτρινο ίζημα οπότε αποτελεί ένδειξη πραγματοποίησης της αντίδρασης.

!!!!! Με βάση τα παραπάνω η αλογονοφορμική αντίδραση αποτελεί αντίδραση διάκρισης των αλκοολών και των καρβονυλικών. Συγκεκριμένα, αν το αλογόνο είναι το I_2 και η αντίδρασή του με NaOH σε μια αλκοό-λη σχηματίσει κίτρινο ίζημα (CHI_3), τότε η αλκοόλη είναι IIταγής. Αντίστοιχα για τις κετόνες. Η μόνη Iταγής αλκοόλη που δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση είναι η αιθανόλη.

!!!!! Άλλη μία αντίδραση στην οποία παρατηρείται μείωση κατά ένα άτομο C είναι και η αποκαρβοξυλίωση κατά την οποία αλκαλικό αλάτι καρβοξυλικού οξέως αντιδρά με την αντίστοιχη ισχυρή βάση και παράγεται αλκάνιο, κατά την αντίδραση :

$$RCOONa+NaOH \xrightarrow{\theta} Na_2CO_3+RH.$$

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ