

ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ

ΟΡΤΑΝΙΚΩΝ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Ταξινόμηση των οργανικών αντιδράσεων

α. Με βάση το μηχανισμό της αντίδρασης

Δύο είναι τα κύρια είδη μηχανισμών: οι μηχανισμοί μέσω ριζών και οι πολικοί μηχανισμοί (υπάρχει και ένα τρίτο είδος : ο σύγχρονος μηχανισμός).

β. Με βάση το είδος της αντίδρασης

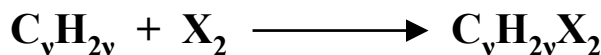
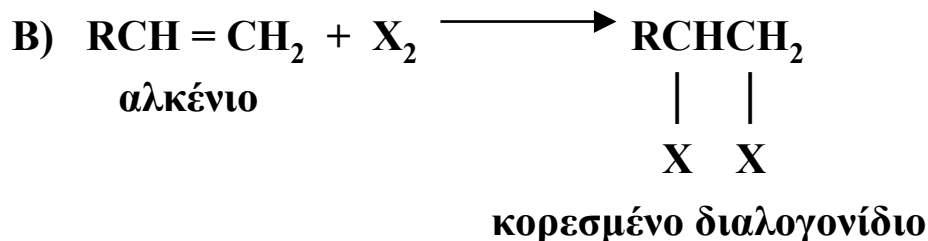
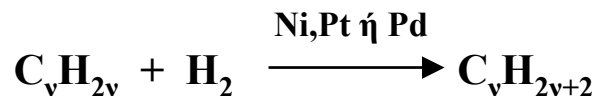
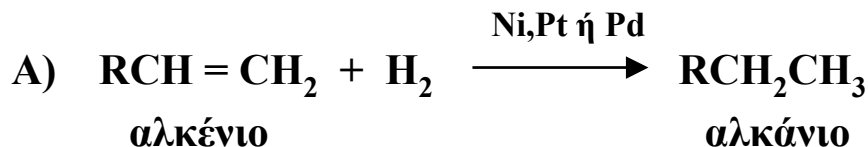
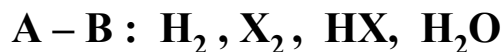
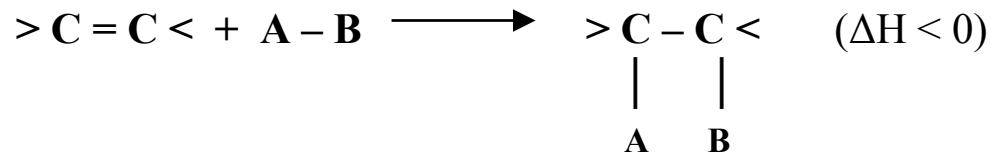
την προσθήκη, την απόσπαση, την υποκατάσταση, τον πολυμερισμό, την οξείδωση - αναγωγή και τις αντιδράσεις οξέων - βάσεων.

Α) ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ

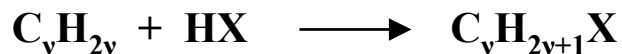
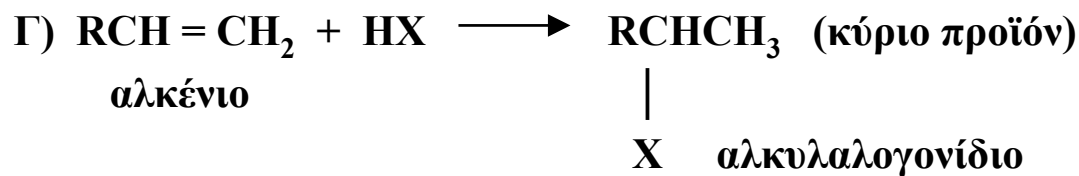
Οι σπουδαιότερες αντιδράσεις προσθήκης είναι:

1. Προσθήκη στο διπλό δεσμό $>C=C<$

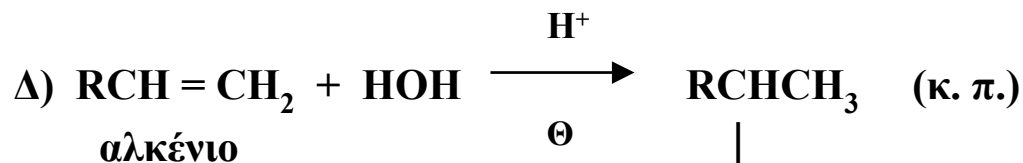
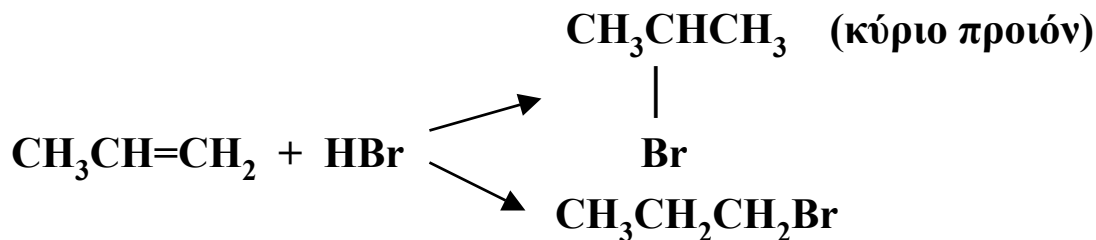
ΓΕΝΙΚΟ ΣΧΗΜΑ



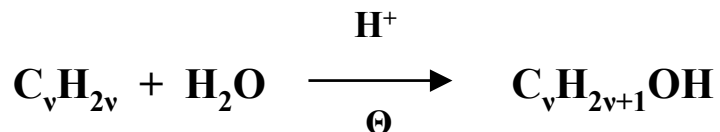
➤ Αποχρωματισμός διαλύματος Br₂ $\longrightarrow$ έλεγχος ακορεστότητας



Προσθήκη HX (ή HOH) σε μη συμμετρικό αλκένιο $\longrightarrow$ Κανόνας Markovnikov : ο πλούσιος (C σε H) γίνεται πλουσιότερος

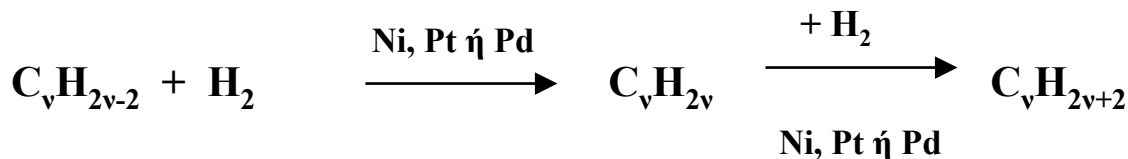
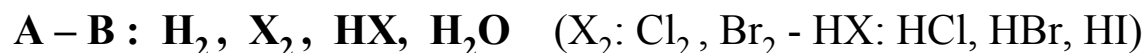
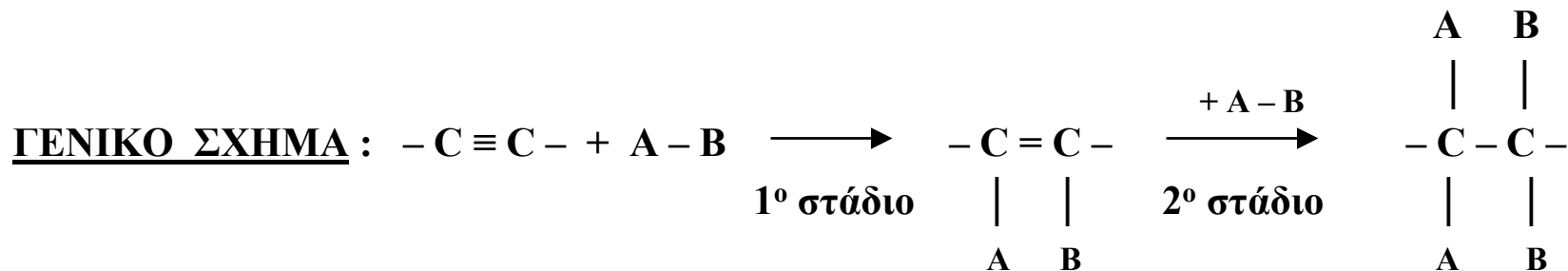


MARKOVNIKOV

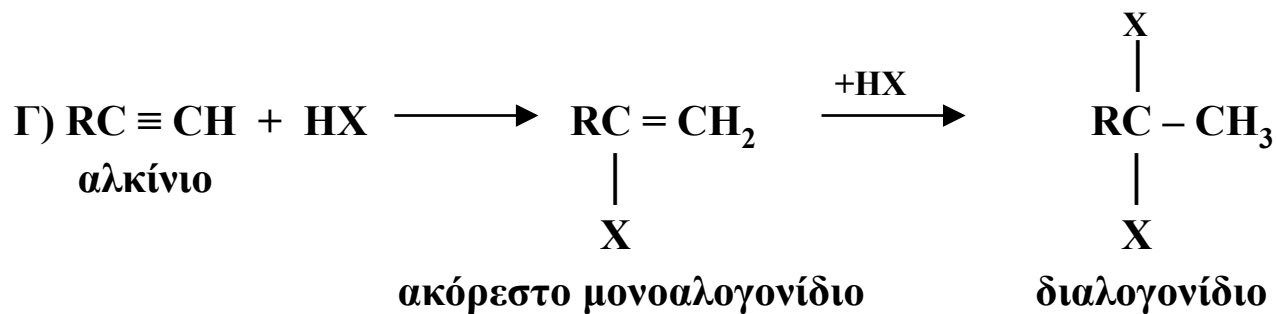
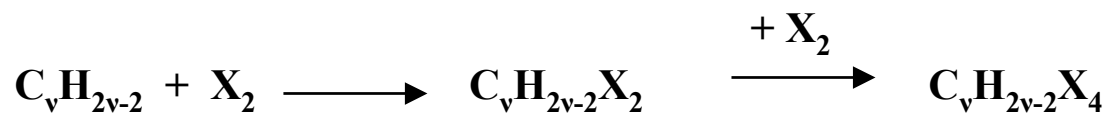
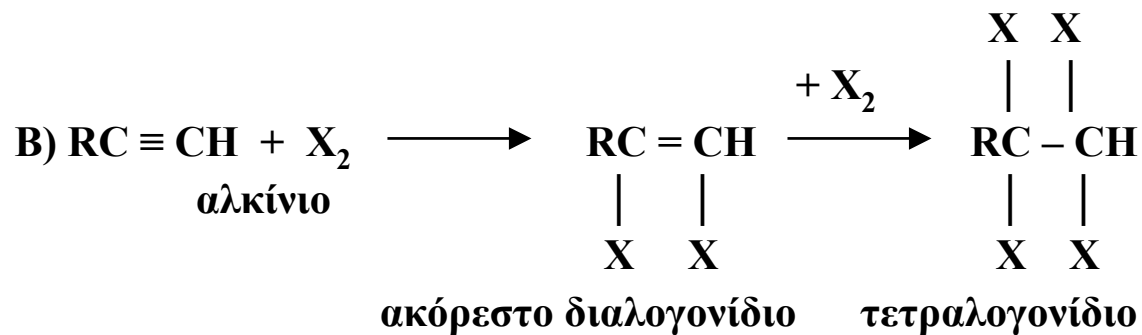


2. Προσθήκη στον τριπλό δεσμό - C $\equiv$ C –

➤ Η προσθήκη γίνεται σε δύο στάδια και ακολουθεί τον κανόνα του Markovnikov



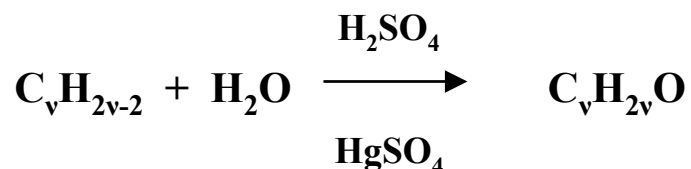
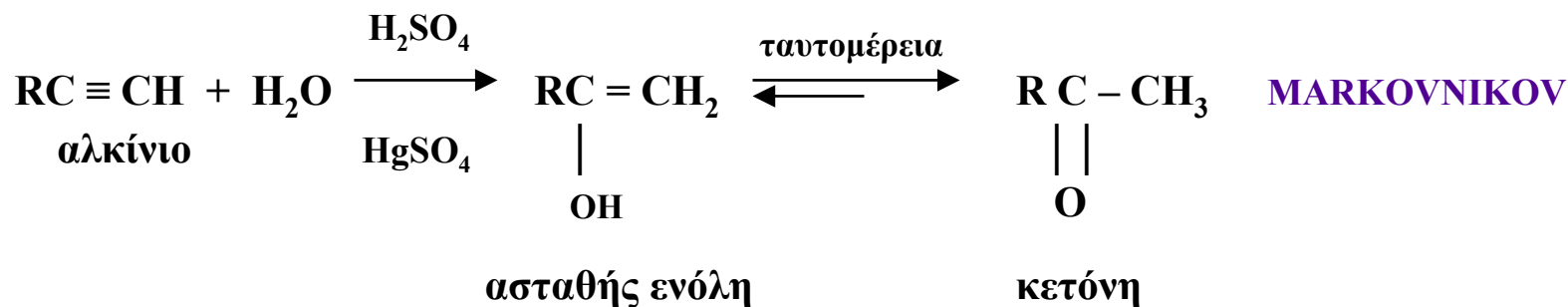
- **Καταλύτης Lindlar** : $\text{Pd} / \text{CaCO}_3 \longrightarrow$ η προσθήκη σταματά στο αλκένιο



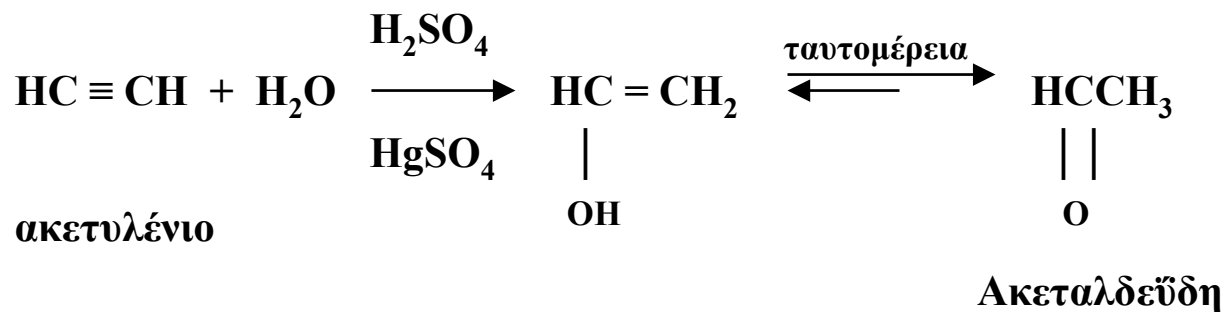
MARKOVNIKOV



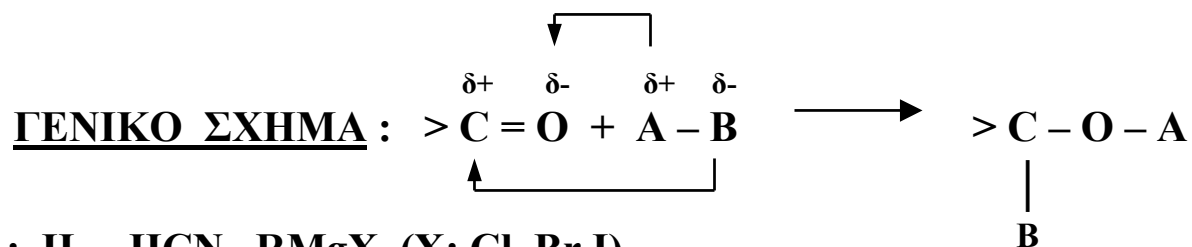
Δ) Η προσθήκη νερού στα αλκίνια, γίνεται σε ένα στάδιο :



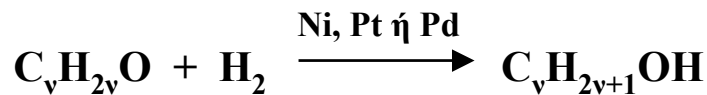
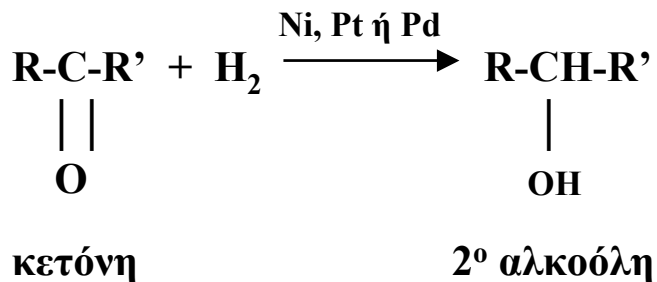
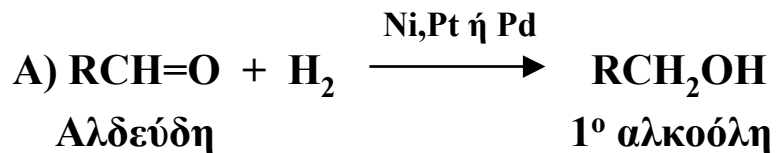
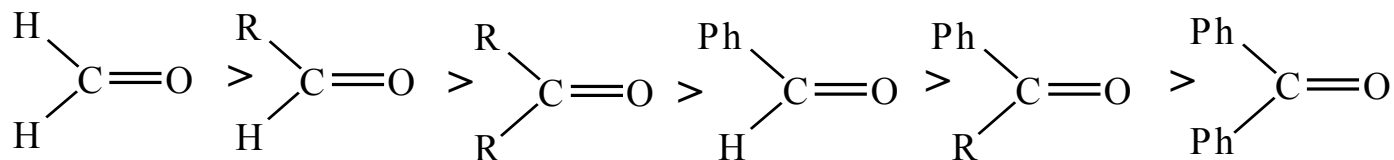
- Ειδικά το ακετυλένιο δίνει ακεταλδεΐδη :

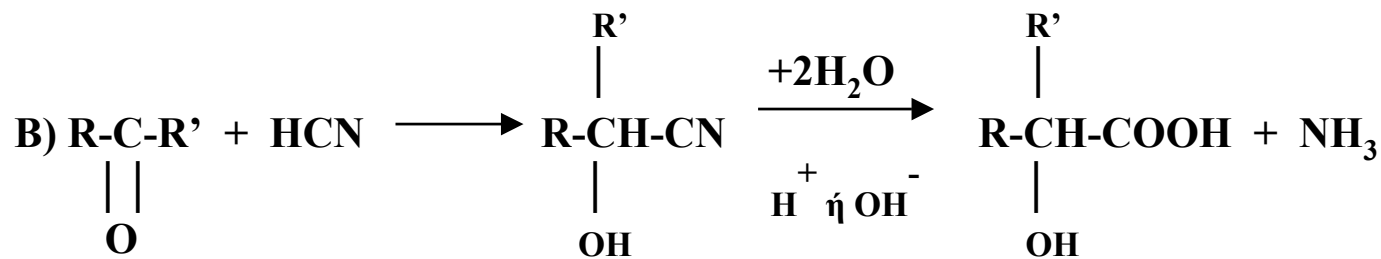


3. Προσθήκη στο καρβονύλιο $>\text{C}=\text{O}$ αλδευδών - κετονών



$\text{A}-\text{B} : \text{H}_2, \text{HCN}, \text{RMgX} \text{ (X: Cl, Br, I)}$



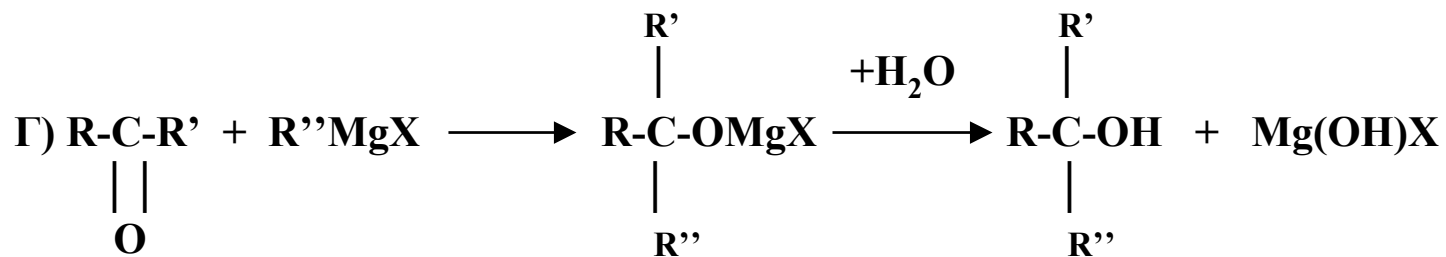


αλδεΐδη ή
κετόνη

κυανυδρίνη

α-υδροξυοξύ

- Κυανυδρινική σύνθεση $\longrightarrow$ ανοικοδόμηση κατά 1 άτομο άνθρακα



αλδεΐδη ή
κετόνη

αντιδρ.
Grignard

αλκοολικό
άλας

κ.μ. αλκοόλη

βασικό
αλογονούχο μαγνήσιο

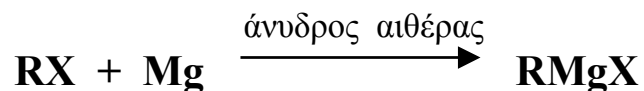
Από φορμαλδεΰδη $\text{CH}_2=\text{O}$ προκύπτει 1° αλκοόλη RCH_2OH

Από οποιαδήποτε άλλη αλδεΰδη $\text{R}_1\text{CH}=\text{O}$ προκύπτει 2° αλκοόλη $\text{R}_1\text{R}_2\text{CHOH}$

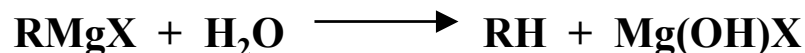
Από κετόνες $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ προκύπτουν 3° αλκοόλες $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{COH}$

- Στις αντιδράσεις αυτές γίνεται ανοικοδόμηση κατά n άτομα άνθρακα
- Η μοναδική αλκοόλη που δεν παρασκευάζεται είναι η μεθανόλη CH_3OH

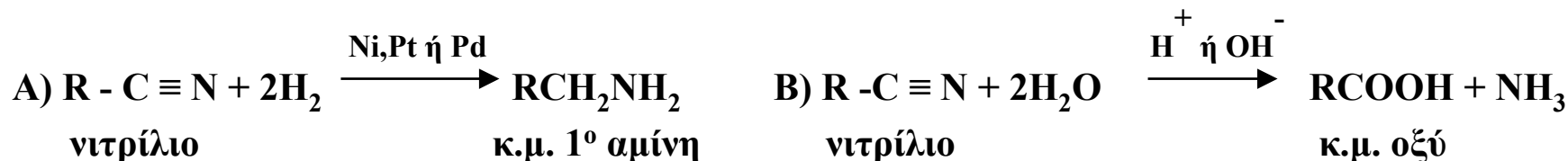
- Τα αντιδραστήρια Grignard παρασκευάζονται κατά την επίδραση Mg σε διάλυμα RX σε **απόλυτο (άνυδρο) αιθέρα** :



Ο αιθέρας πρέπει να είναι απόλυτος, γιατί η παραμικρή ποσότητα νερού αντιδρά με το RMgX και δίνει αλκάνιο, οπότε καταστρέφεται το αντιδραστήριο Grignard:

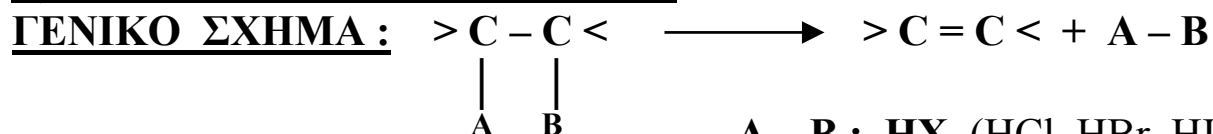


4. Προσθήκη στην κυανομάδα $-\text{C} \equiv \text{N}$ των νιτριλίων

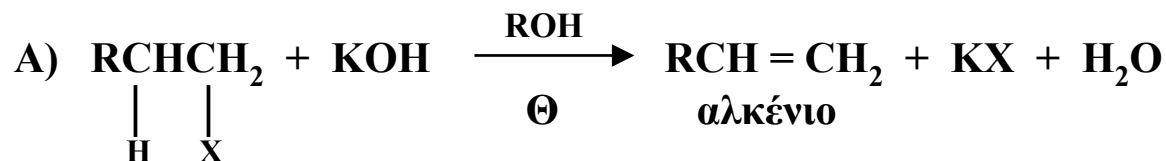


B) ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΠΟΣΠΑΣΗΣ

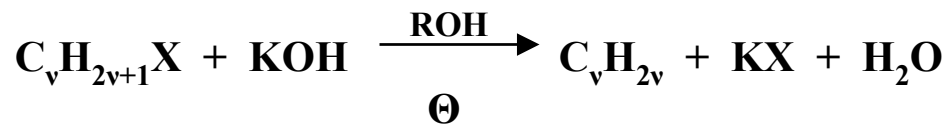
ΓΕΝΙΚΟ ΣΧΗΜΑ :



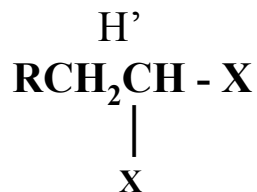
• Κανόνας Saytseff : ο φτωχός (C σε H) γίνεται φτωχότερος (κύριο προϊόν το σταθερότερο αλκένιο)



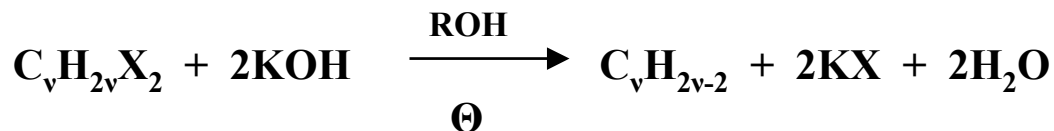
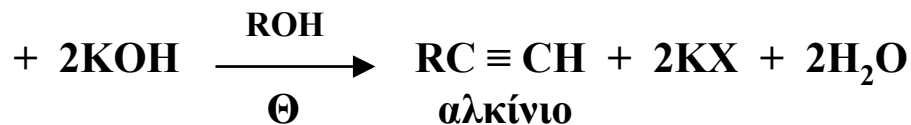
αλκυλαλογονίδιο

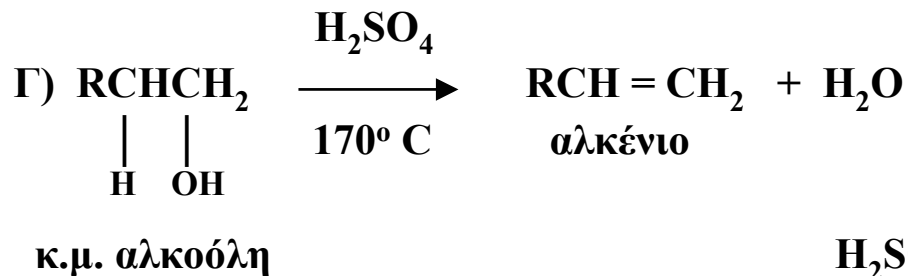


1,2-διαλογονίδιο

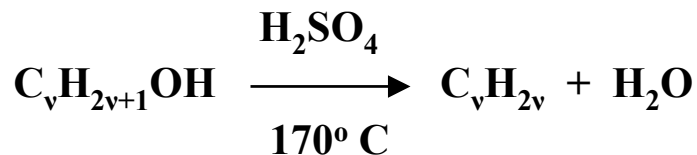


1,1-διαλογονίδιο

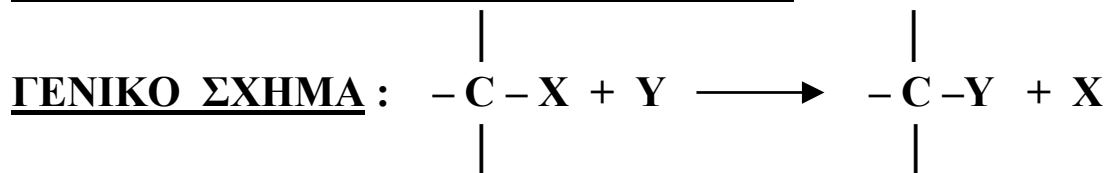




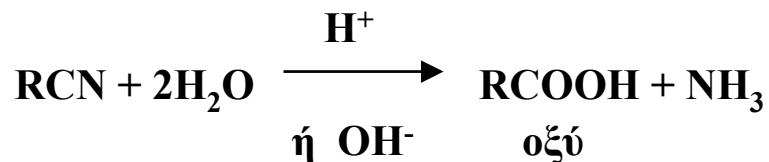
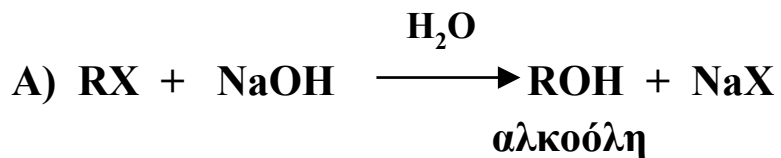
SAYTSEFF

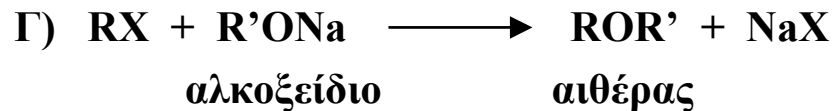


Γ) ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

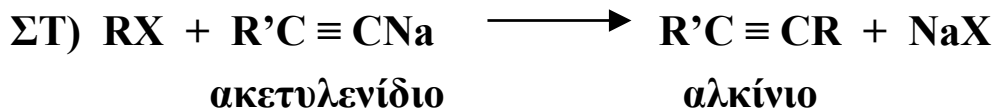
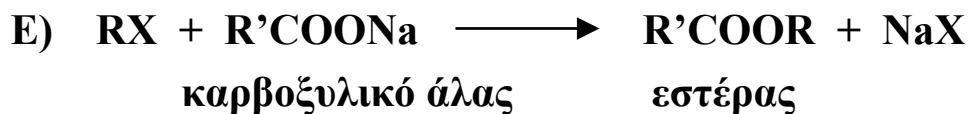
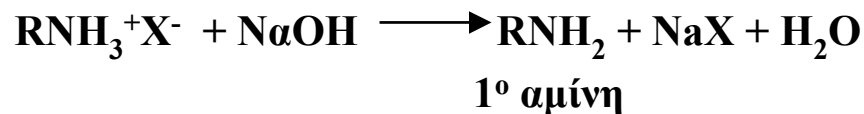
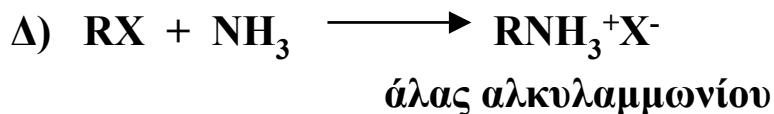


1. Υποκατάσταση του αλογόνου X στα αλκυλαλογονίδια RX



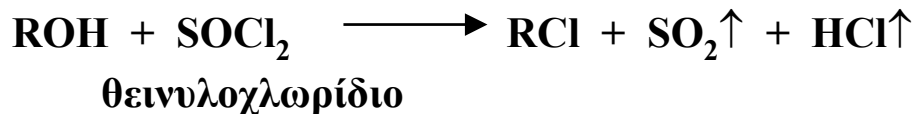


* Μέθοδος Williamson



* Ανοικοδόμηση κατά
v άτομα άνθρακα

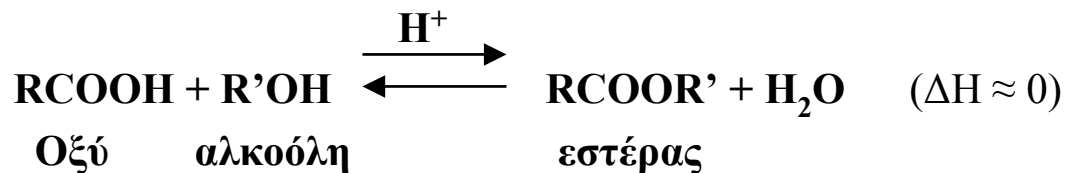
2. Αλογόνωση των αλκοολών ROH



* Άλλα μέσα αλογόνωσης : $\text{PCl}_3, \text{PCl}_5, \text{PBr}_3, \text{PBr}_5$

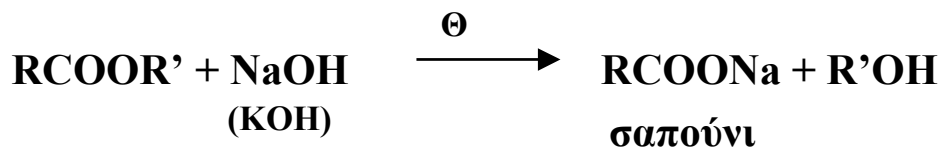
* Το αλκυλαλογονίδιο (RCl) απομονώνεται εύκολα, αφού τα δευτερεύοντα προϊόντα (SO_2, HCl) είναι αέρια και απομακρύνονται

3. Εστεροποίηση των αλκοολών ROH και υδρόλυση των εστέρων RCOOR'



$K_c = 4$ εστεροποίηση

$K_c' = 1/4$ όξινη υδρόλυση

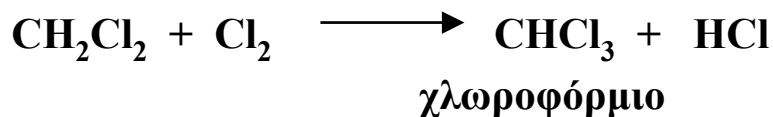
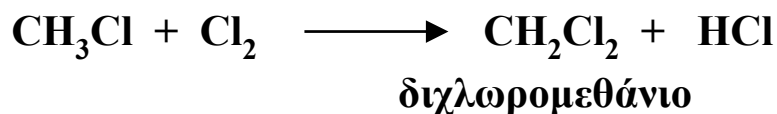
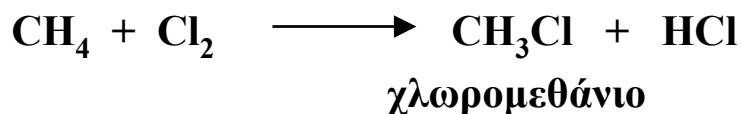


αλκαλική υδρόλυση
ή σαπωνοποίηση

4. Αλογόνωση των αλκανίων



Παράδειγμα η χλωρίωση του μεθανίου:

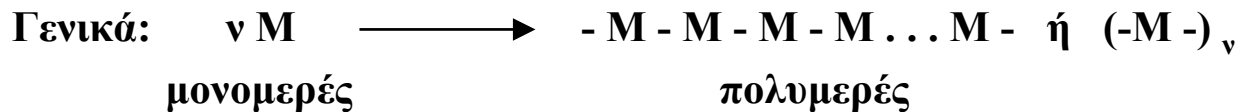


*Φωτοχημική αλυσιδωτή αντίδραση
μέσω ριζών. Σχηματίζεται μίγμα
αλογονοπαραγώγων που διαχωρίζεται
δύσκολα

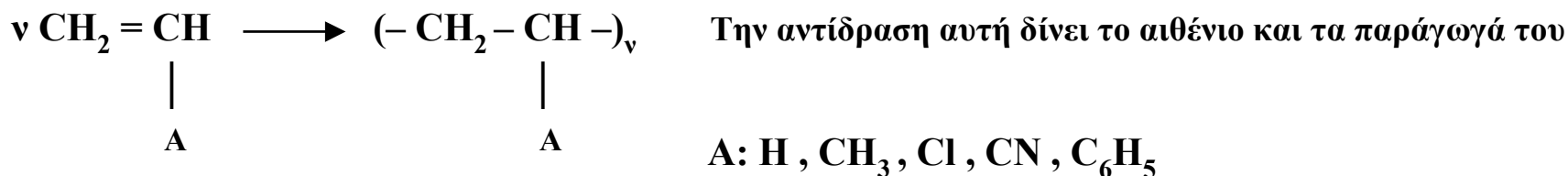


Μικρή παρασκευαστική αξία

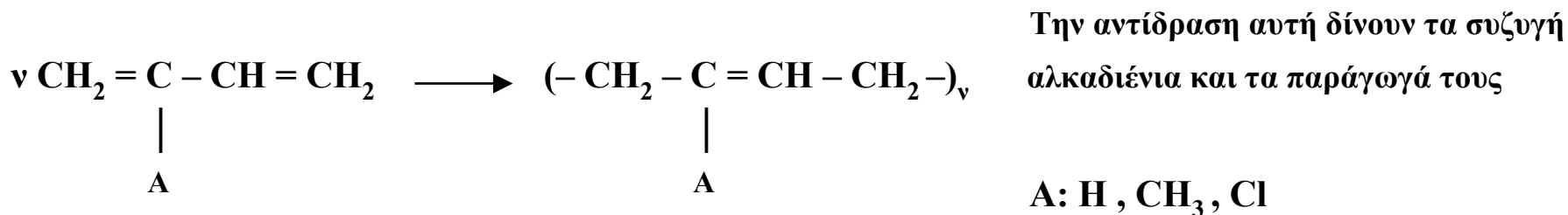
Δ) ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ



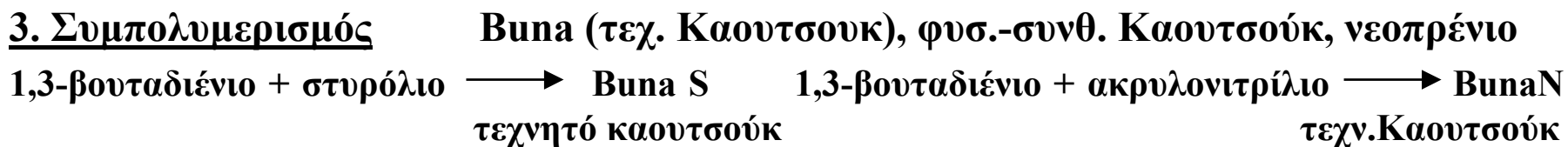
1. Πολυμερισμός ενώσεων που έχουν τη ρίζα βινύλιο $\text{CH}_2 = \text{CH--}$ (βινυλικός)



2. Πολυμερισμός 1,4



3. Συμπολυμερισμός



➤ Στους πολυμερισμούς προσθήκης όπως οι παραπάνω, ισχύει: $M_r(\text{πολυμερούς}) = n \cdot M_r(\text{μονομερούς})$

E) ANΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ - ΑΝΑΓΩΓΗΣ

Οξείδωση είναι η αύξηση του αριθμού οξείδωσης ατόμου ή ιόντος

Αναγωγή είναι η ελάττωση του αριθμού οξείδωσης ατόμου ή ιόντος

Ειδικά βέβαια στην οργανική μπορούμε να θεωρήσουμε ότι :

Οξείδωση είναι η ελάττωση της ηλεκτρονικής πυκνότητας του C που προκαλείται με σχηματισμό των δεσμών **C-O, C-N, C-X** ή με διάσπαση των δεσμών **C-H**.

Αναγωγή είναι η αύξηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας του C που προκαλείται με σχηματισμό των δεσμών **C-H** ή με διάσπαση των δεσμών **C-O, C-N, C-X**.

□ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

- **Ισχυρά (συνήθη) οξειδωτικά μέσα**

Όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου $\text{KMnO}_4 / \text{H}^+$ (ιώδες) $\longrightarrow \text{Mn}^{2+}$ (άχρωμο) ($\text{Mn}^{+7} \longrightarrow \text{Mn}^{+2}$)

Όξινο διάλυμα διχρωμικού καλίου $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}^+$ (πορτοκαλί) $\longrightarrow \text{Cr}^{3+}$ (πράσινο) ($\text{Cr}^{+6} \longrightarrow \text{Cr}^{+3}$)

- **Ήπια οξειδωτικά μέσα**

Αντιδραστήριο Tollens (Αμμωνιακό διάλυμα νιτρικού αργύρου)

$\text{AgNO}_3 / \text{NH}_3(\text{aq})$: $\text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Ag}^0 \downarrow$ (κάτοπτρο ή μαύρο ίζημα)

Αντιδραστήριο Fehling (Φελίγγειο υγρό)

$\text{CuSO}_4 / \text{NaOH}$ και

τρυγικό καλιονάτριο : $\text{Cu}^{2+} \xrightarrow{+1} \text{Cu}_2\text{O} \downarrow$ (καστανέρυθρο ίζημα)
(γαλάζιο)

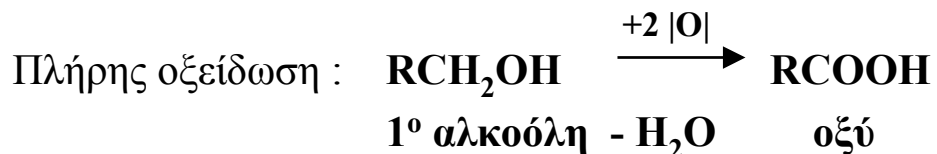
1. Οξείδωση αλκοολών

A) Οξείδωση 1° αλκοολών (2 στάδια) :

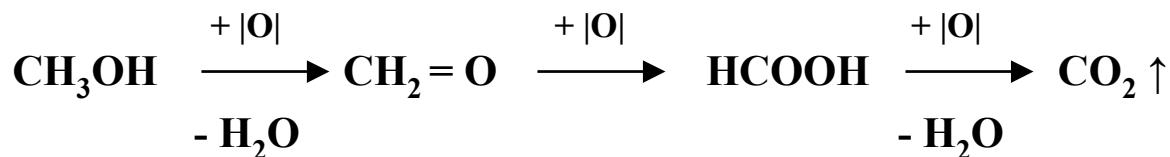
i) Με συνήθη οξειδωτικά (π.χ. $\text{KMnO}_4 / \text{H}^+$ ή $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}^+$)



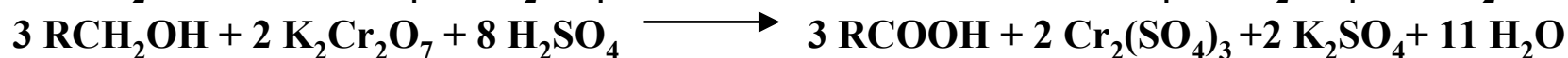
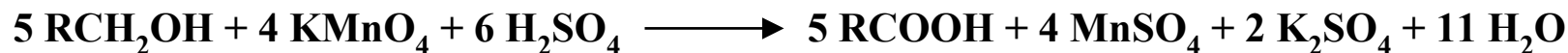
Οι 1° αλκοόλες με $\text{KMnO}_4 / \text{H}^+$ μετατρέπονται αποκλειστικά σε οξέα, ενώ με $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}^+$ δίνουν αλδεϋδη ή / και οξύ.



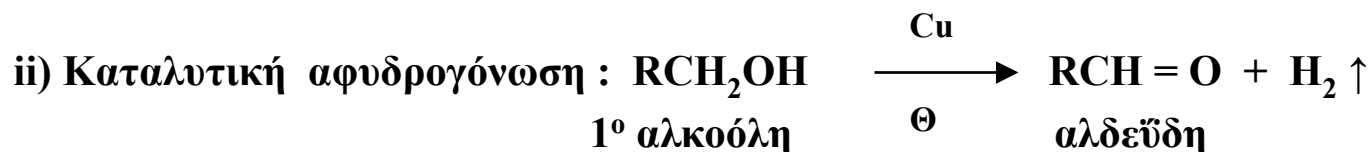
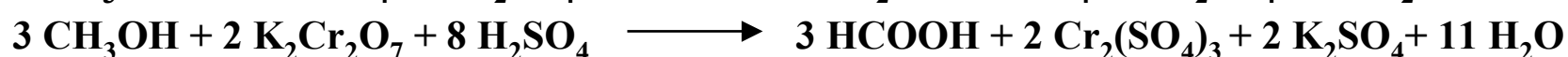
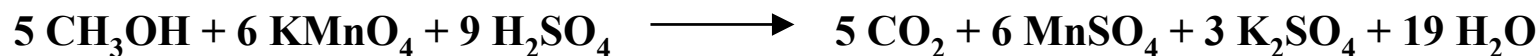
Ειδικά η μεθανόλη :



Παραδείγματα οξείδωσης 1^ο αλκοολών :

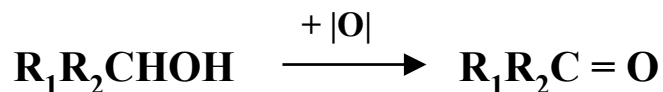


Παραδείγματα οξείδωσης μεθανόλης



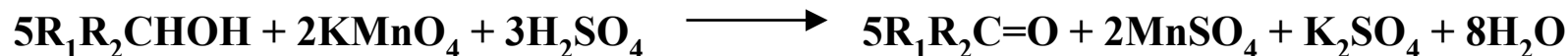
B) Οξείδωση 2^ο αλκοολών (1 στάδιο) :

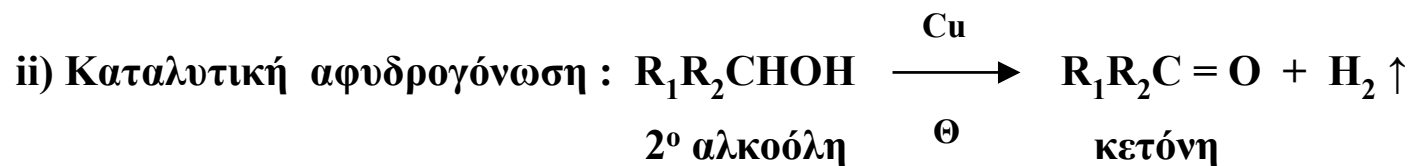
i) Με συνήθη οξειδωτικά (π.χ. $\text{KMnO}_4 / \text{H}^+$ ή $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}^+$)



2^ο αλκοόλη - H_2O κετόνη

Παραδείγματα οξείδωσης 2^ο αλκοολών :

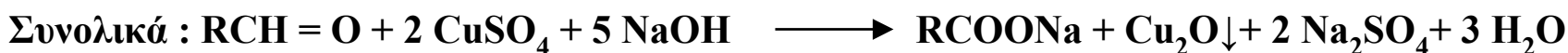
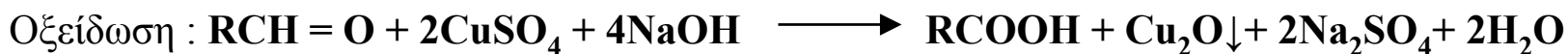




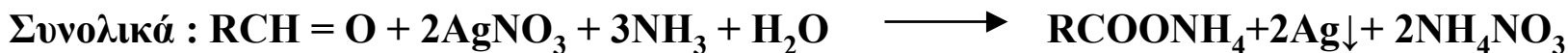
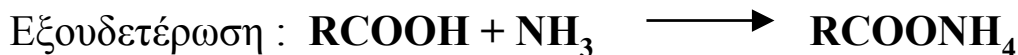
2. Οξείδωση αλδεϋδών

Οι αλδεϋδες δεν οξειδώνονται μόνο από τα συνήθη οξειδωτικά (KMnO_4 και $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), αλλά και από πολύ ήπια οξειδωτικά μέσα, όπως είναι:

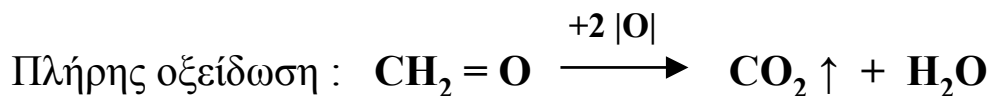
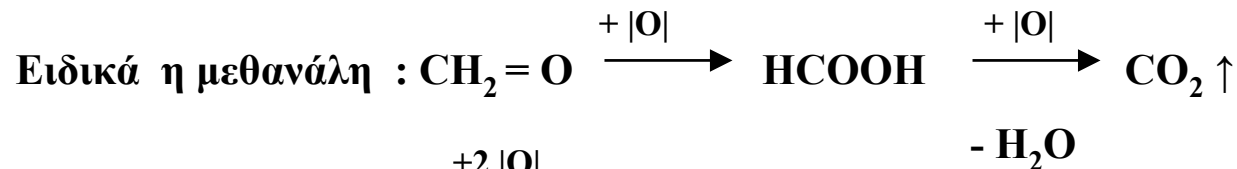
α. Το αντιδραστήριο Fehling



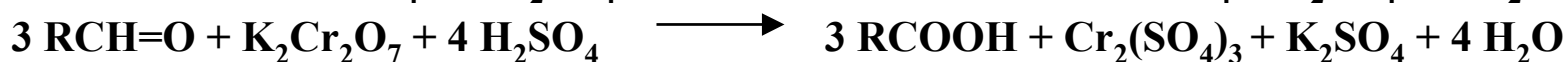
β. Το αντιδραστήριο Tollens



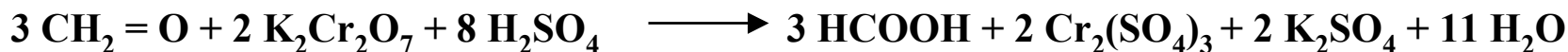
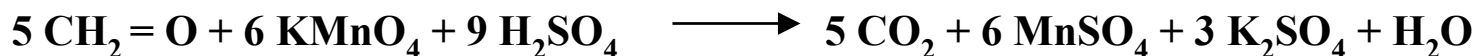
- Τα ήπια οξειδωτικά **οξειδώνουν μόνο τις αλδεΐδες** και χρησιμοποιούνται για την **ανίχνευση** και τη **διάκρισή τους** από άλλες οργανικές ενώσεις.
- Οι **κετόνες και οι τριτοταγείς αλκοόλες** δεν οξειδώνονται παρά μόνο σε πολύ δραστικές συνθήκες με διάσπαση του μορίου τους.



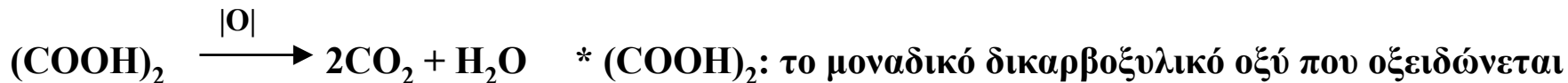
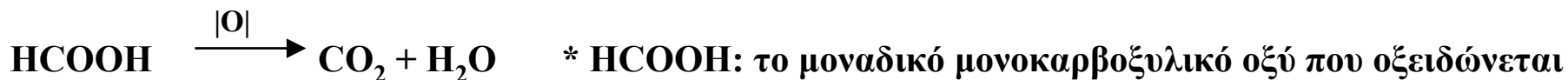
Παραδείγματα οξείδωσης αλδεϋδών :



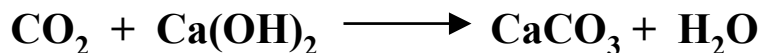
Παραδείγματα οξείδωσης μεθανάλης (φορμαλδεϋδης)



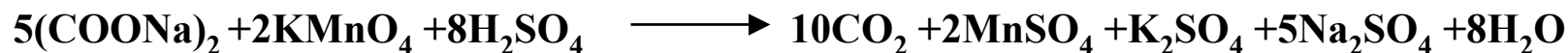
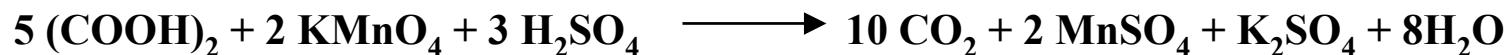
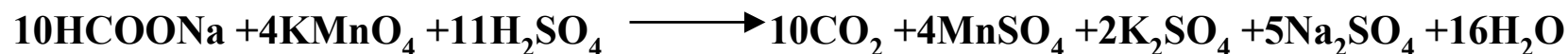
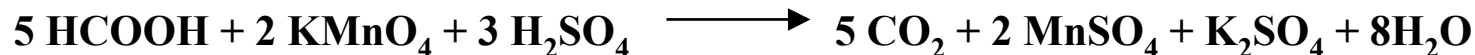
3. Οξείδωση μεθανικού και οξαλικού (αιθανοδικού) οξέος και αλάτων τους.



Το $\text{CO}_2 \uparrow$ μπορεί να ανιχνευθεί με διαβίβασή του σε ασβεστόνερο (διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$), στο οποίο προκαλεί **θόλωμα** (σχηματισμός λευκού ιζήματος CaCO_3):



Παραδείγματα οξείδωσης HCOOH , $(\text{COOH})_2$ και αλάτων τους :



* (Γράψε μόνο σου ως άσκηση τις αντιδράσεις με $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

- Η συνολική μεταβολή του Α.Ο. κατά την οξείδωση μιας οργανικής ένωσης, μπορεί να υπολογιστεί και με βάση τους εξής πρακτικούς κανόνες:

α. Όταν μια οργανική ένωση χάνει 1 άτομο H ή αλκαλίου (π.χ. Na ή K) έχουμε αύξηση Α.Ο. = 1.

β. Όταν μια οργανική ένωση κερδίζει 1 άτομο οξυγόνου, έχουμε αύξηση Α.Ο. = 2.

ΑΝΑΓΩΓΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Στις αντιδράσεις αυτές, μπορεί να ενταχθεί η προσθήκη υδρογόνου (H_2) σε :

αλκένια ($>\text{C}=\text{C}<$) , αλκίνια ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) , αλδεΐδες ($\text{RCH}=\text{O}$) , κετόνες ($\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{O}$) και νιτρίλια ($\text{RC}\equiv\text{N}$) (βλέπε αντιδράσεις προσθήκης).

Εύρεση συντελεστών (ισοστάθμιση) σε πολύπλοκες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

1. Γράφουμε τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης (σκελετική εξίσωση).

2. Προσδιορίζουμε ποια ακριβώς άτομα οξειδώνονται και ποια ανάγονται, βρίσκοντας τους αριθμούς οξείδωσης (Α.Ο.) των ατόμων στα αντιδρώντα και στα προϊόντα, με βάση τους πρακτικούς κανόνες εύρεσης του αριθμού οξείδωσης (γνωστοί από τη Β' Λυκείου).

3. Υπολογίζουμε τις μεταβολές των αριθμών οξείδωσης (Μ.Α.Ο.) για τα άτομα που οξειδώνονται και ανάγονται : $\text{Μ.Α.Ο.} = \text{Α.Ο. (προϊόντα)} - \text{Α.Ο. (αντιδρώντα)}$

Αν οι μεταβολές των Α.Ο. μπορούν να απλοποιηθούν, τις απλοποιούμε

4. Ξεκινώντας από τα προϊόντα (2^ο μέλος της εξίσωσης), βάζουμε κατάλληλους συντελεστές στα σώματα που περιέχουν τα άτομα που οξειδώνονται και ανάγονται, έτσι ώστε :

- α)** ο συνολικός αριθμός των ατόμων που οξειδώνονται να είναι ίσος με τη μεταβολή του Α.Ο. των ατόμων που ανάγονται και
- β)** ο συνολικός αριθμός των ατόμων που ανάγονται να είναι ίσος με τη μεταβολή του Α.Ο. των ατόμων που οξειδώνονται.

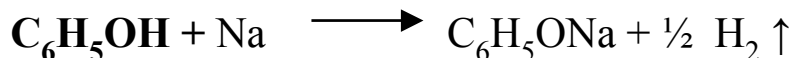
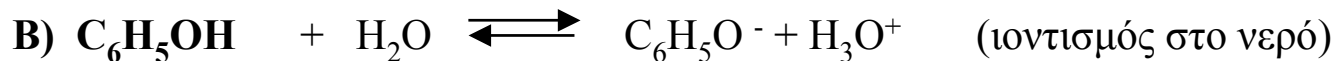
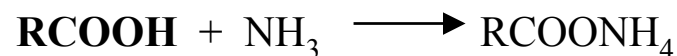
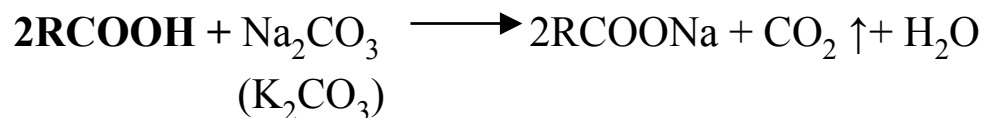
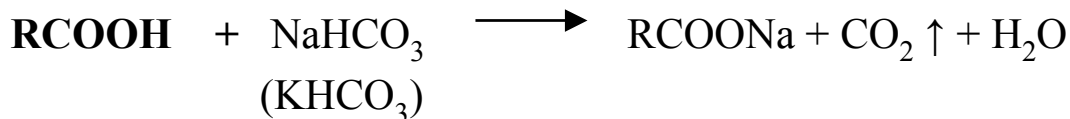
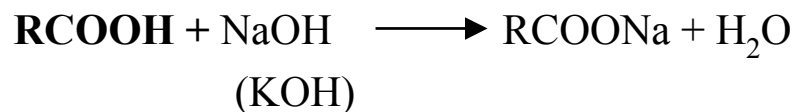
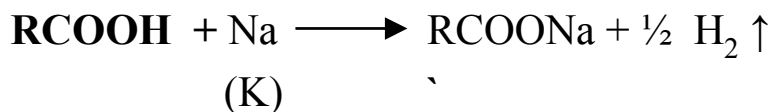
5. Συνεχίζουμε βάζοντας και τους υπόλοιπους συντελεστές στο 1^ο και 2^ο μέλος. Αν κάπου μας προκύψει να βάλουμε κλασματικό συντελεστή το αποφεύγουμε, ξεκινώντας τη συμπλήρωση των συντελεστών από την αρχή, αφού πρώτα πολλαπλασιάσουμε τις μεταβολές των Α.Ο. με τον ίδιο κατάλληλο αριθμό (συχνά με το 2). Τελευταία ισοσταθμίζουμε τα άτομα υδρογόνου (H), προσθέτοντας – αν χρειάζεται – κατάλληλο αριθμών μορίων νερού (H₂O) σε ένα από τα δύο μέλη της χημικής εξίσωσης (συνήθως - όχι όμως πάντα - στο 2^ο μέλος)

6. Στο τέλος, ελέγχουμε τον αριθμό των ατόμων οξυγόνου (O) που πρέπει να είναι ο ίδιος στα δύο μέλη της χημικής εξίσωσης.

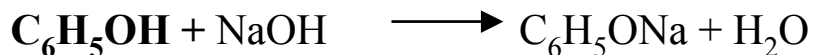
ΣΤ) ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΩΝ - ΒΑΣΕΩΝ

➤ Ισχύς των οξέων : $\text{RCOOH} > \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} > \text{ROH} > \text{RC} \equiv \text{CH}$ (όλα ασθενή οξέα)

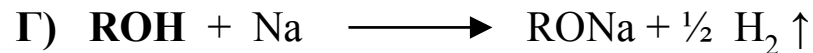
Μόνο τα καρβοξυλικά οξέα και οι φαινόλες έχουν μεγαλύτερη όξινη ισχύ από το νερό



$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$: φαινοξείδιο ή φαινυλοξυανιόν



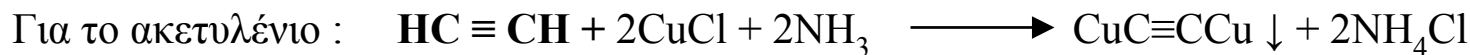
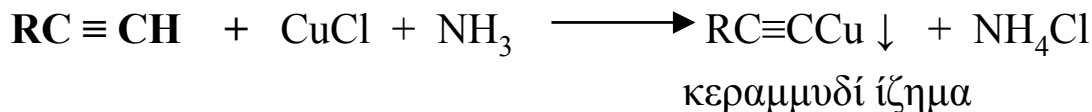
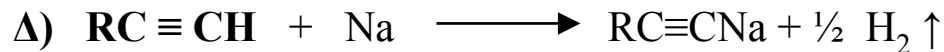
$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$: φαινοξείδιο του νατρίου ή
φαινολικό νάτριο



RO⁻ : αλκοξειδίο ή αλκοξανιόν

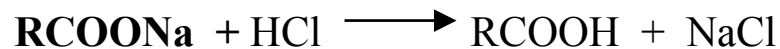
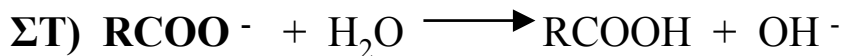
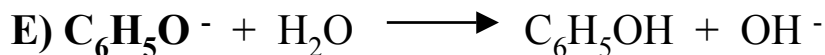
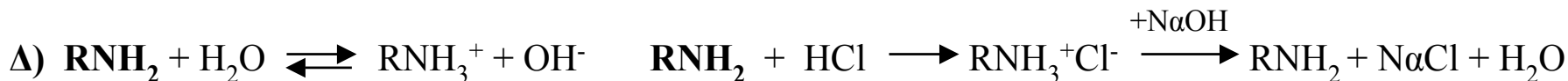
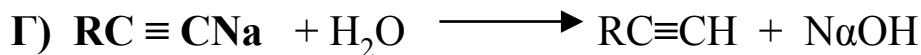
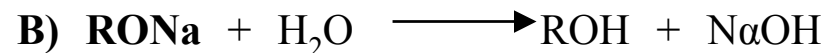
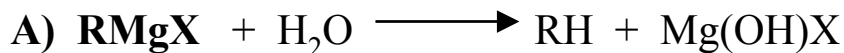
RONa : αλκοξειδίο του νατρίου ή
αλκοολικό νάτριο

RC≡CNa : ακετυλενίδιο ή
ακετυλίδιο του νατρίου



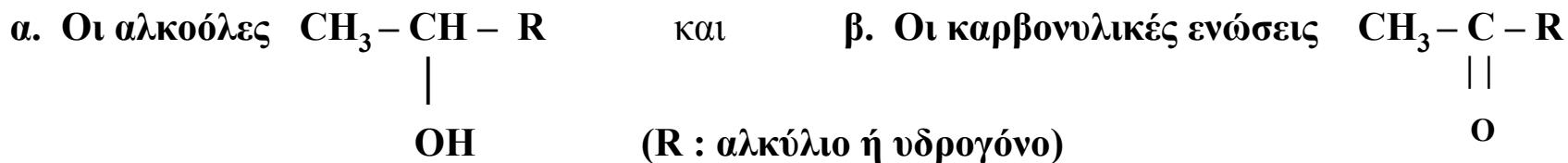
➤ Ισχυρές βάσεις : **R⁻**, **RO⁻**, **RC≡C⁻**

Ασθενείς βάσεις : **RNH₂** > **C₆H₅O⁻** > **RCOO⁻**
ελάττωση ισχύος

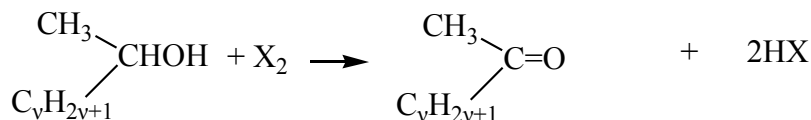


Ζ) ΑΛΟΓΟΝΟΦΟΡΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

Την αντίδραση αυτή δίνουν με διάλυμα $X_2 / NaOH$ (ή KOH), όπου $X_2 : Cl_2, Br_2$ ή I_2



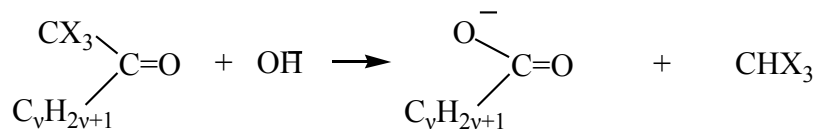
1. Οξείδωση της αλκοόλης από το αλογόνο.



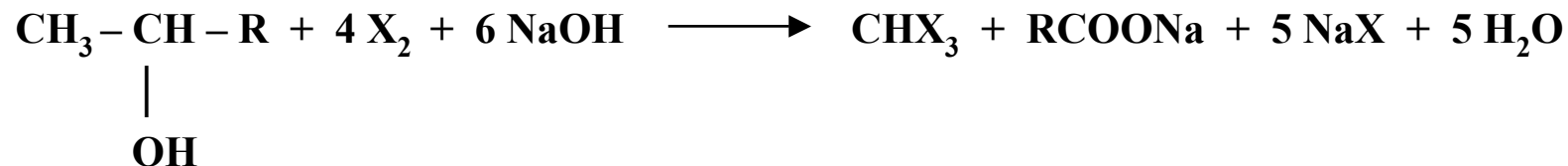
2. Υποκατάσταση των τριών υδρογόνων του μεθυλίου με αλογόνο.



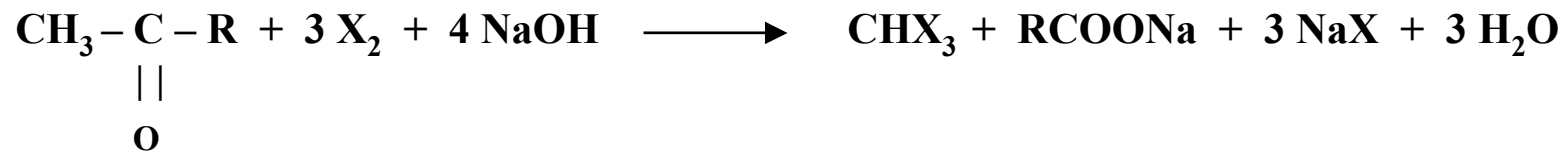
3. Υποκατάσταση του $-CX_3$ με $-O^-$ σε αλκαλικό περιβάλλον και σχηματισμό αλογονοφορμίου (CHX_3).



- Η συνολική αντίδραση για τις αλκοόλες είναι:



- Η συνολική αντίδραση για τις καρβονυλικές ενώσεις (ξεκινά από το 2^ο στάδιο) είναι:



- Συνήθως χρησιμοποιούμε ιώδιο I_2 , οπότε σχηματίζεται το ιωδοφόρμιο (CHI_3) που είναι κίτρινο χαρακτηριστικό ίζημα.