

## ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

↪ κανόνας του Markovnikov:

στις αντιδράσεις προσθήκης, το  $A^{\delta+}$  στον C με τα περισσότερα H (ο πλούσιος πλουσιότερος)

↪ κανόνας του Saytzeff:

στις αντιδράσεις απόσπασης, το H αποσπάται ευκολότερα από 3° άτομο C (ο φτωχός φτωχότερος)

↪ κατά την προσθήκη  $H_2O$  στα αλκένια σχηματίζεται 2° ή 3° αλκοόλη ως κύριο προϊόν (Markovnikov).

Η μοναδική 1° αλκοόλη που σχηματίζεται με προσθήκη νερού σε αλκένιο είναι η  $CH_3CH_2OH$  από το  $CH_2 = CH_2$ .

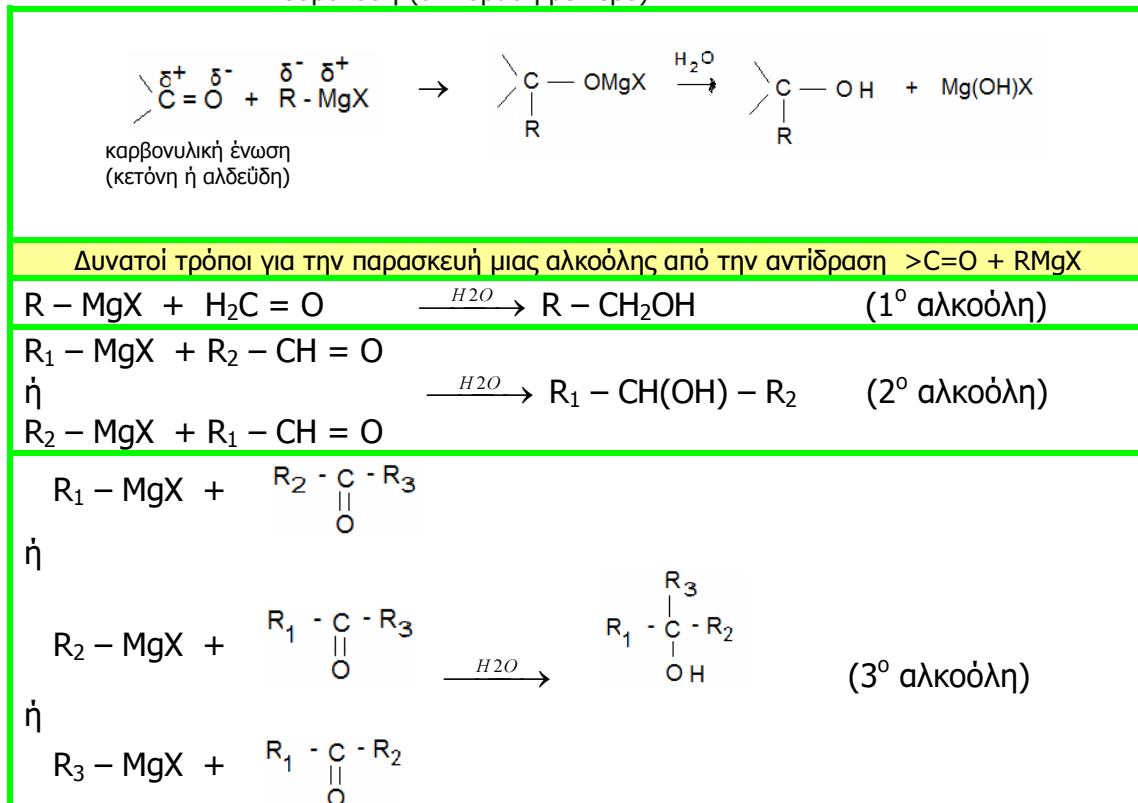
↪ κατά την προσθήκη  $H_2O$  στα αλκίνια σχηματίζονται κετόνες.

Η μοναδική αλδεΐδη που παράγεται με προσθήκη  $H_2O$  σε αλκίνιο είναι η  $CH_3CH = O$  από το  $HC \equiv CH$ .

↪ προσθήκη  $H - X$  ή  $H - OH$  σε συμμετρικό αλκένιο  $\Rightarrow$  ένα μόνο προϊόν  
 $>>$  σε μη συμμετρικό αλκένιο  $\Rightarrow$  2 προϊόντα

↪ προσθήκη αντιδραστηρίων Grignard ( $RMgX$ ) σε καρβονυλική ένωση

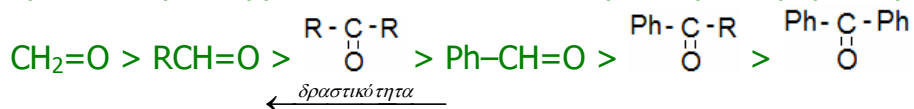
ΑΝΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ, αρχικά σε υδρόφοβο περιβάλλον (απόλυτος αιθέρας) και στη συνέχεια υδρόλυση (αντίδραση με νερό)



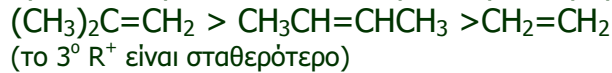
Η μοναδική αλκοόλη η οποία ΔΕΝ είναι δυνατό να παρασκευαστεί μέσω αντιδραστηρίων Grignard είναι η  $CH_3OH$ .



↪ δραστικότητα καρβονυλικών ενώσεων στις αντιδράσεις προσθήκης:

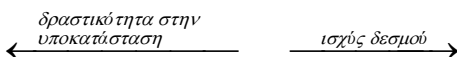
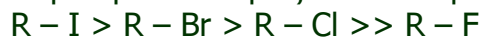


↪ δραστικότητα αλκενίων στις αντιδράσεις προσθήκης:



↪ στις αντιδράσεις αφυδραλογόνωσης και αφυδάτωσης σχηματίζεται ως κύριο προϊόν το σταθερότερο αλκένιο, δηλαδή αυτό στο οποίο τα άτομα του άνθρακα του διπλού δεσμού είναι περισσότερο υποκατεστημένα.

↪ σειρά δραστικότητας αλκυλαλογονιδίων:



↪ διαφορές εστεροποίηση – εξουδετέρωση

μοριακή		ιοντική
αμφίδρομη		μονόδρομη
αργή		ταχύτατη
θερμοουδέτερη		εξώθερμη

↪ ρόλος του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στην εστεροποίηση:

-καταλύτης (αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης)

-αφυδατική ουσία (δεσμεύει το H<sub>2</sub>O από το μείγμα ισορροπίας, οπότε σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά και αυξάνεται η απόδοση)

↪ Παρασκευή αλδευδών από 1° αλκοόλες με δύο τρόπους:

οξειδωση με όξινο διάλυμα K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ή καταλυτική αφυδρογόνωση (Cu, 300° C)

↪ Παρασκευή κετονών από 2° αλκοόλες με δύο τρόπους:

οξειδωση με ισχυρά οξειδωτικά ή καταλυτική αφυδρογόνωση (Cu, 300° C)

↪ Παρασκευές αλκοολών:

-προσθήκη H<sub>2</sub>O σε αλκένια

-προσθήκη H<sub>2</sub> σε καρβονυλικές ενώσεις

-προσθήκη αντιδραστηρίων Grignard σε καρβονυλικές ενώσεις

-επίδραση υδατικού δ/τος NaOH σε αλκυλαλογονίδια

-υδρόλυση των εστέρων

↪ Η έκφραση «μια αλκοόλη οξειδώνεται πλήρως χωρίς διάσπαση της ανθρακικής της αλυσίδας» σημαίνει ότι η αλκοόλη είναι:

▶ ή 1° και οξειδώνεται προς καρβοξυλικό οξύ

▶ ή η CH<sub>3</sub>OH και μετατρέπεται σε CO<sub>2</sub>

▶ ή 2° και οξειδώνεται προς κετόνη

↪ Η έκφραση «μια πρωτοταγής αλκοόλη οξειδώνεται και σχηματίζει μίγμα δύο

οργανικών προϊόντων» σημαίνει ότι σχηματίζεται μίγμα αλδεΐδης και καρβοξυλικού οξέος (γράφω χωριστές χημικές εξισώσεις)

↳ Για τις ασκήσεις

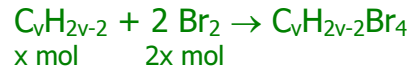
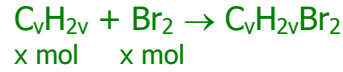
- Όταν προσθέτουμε ακόρεστο υδρογονάνθρακα σε διάλυμα  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$ , ο ακόρεστος υδρογονάνθρακας αντιδρά με το  $\text{Br}_2$ .

Αν η ποσότητα του  $\text{Br}_2$  αντιδράσει πλήρως, το διάλυμα  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  θα αποχρωματιστεί.

Αν το  $\text{Br}_2$  είναι σε περίσσεια, δεν θα αποχρωματιστεί.

Η αύξηση της μάζας του δ/τος  $\text{Br}_2$  είναι ίση με τη μάζα του ακόρεστου υδρογονάνθρακα που δεσμεύτηκε:  $\Delta m_{\delta/\text{τος}} = m_{\text{υδρογ/κα}}$

Η έκφραση <<ακόρεστος υδρογονάνθρακας μπορεί να αποχρωματίσει ορισμένο όγκο δ/τος  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$ >> σημαίνει ότι οι ποσότητες του ακόρεστου υδρογ/κα και του  $\text{Br}_2$  αντιδρούν πλήρως και σχηματίζεται τελικά κορεσμένη ένωση:



★ τα αλκίνια απαιτούν διπλάσια mol  $\text{Br}_2$  από τα αλκένια

- Όταν ένας ακόρεστος υδρογονάνθρακας αντιδρά με  $\text{H}_2$  και αναφέρεται η έκφραση <<το προϊόν της αντίδρασης υδρογόνωσης αποχρωματίζει διάλυμα  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$ >> συμπεραίνουμε ότι μετά την αντίδραση υδρογόνωσης περίσσεψε ποσότητα ακόρεστου υδρογονάνθρακα.

- Όταν αέριο μείγμα ακόρεστου υδρογονάνθρακα και αλκανίου διαβιβάζεται σε περίσσεια δ/τος  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$ , δεσμεύεται από το διάλυμα μόνο ο ακόρεστος υδρογ/κας. Το αέριο που εξέρχεται από το διάλυμα είναι το αλκάνιο.

- Προσοχή! Η προσθήκη νερού σε αλκίνιο γίνεται σε ένα στάδιο και προκύπτει κορεσμένη καρβονυλική ένωση ( $n_{\text{αλκινίου}} = n_{\text{H}_2\text{O}}$ )

- Αν απαιτείται η προσθήκη 2 αντιδραστηρίων προσθήκης σε αλκίνιο για να κορεσθεί, ισχύει:  $n_{\text{ολικά προσθήκης}} = 2 n_{\text{αλκινίου}}$

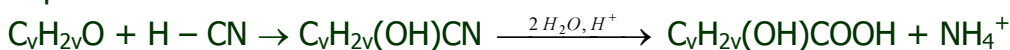
ενώ για αλκένιο ισχύει:  $n_{\text{ολικά προσθήκης}} = n_{\text{αλκενίου}}$  (1 στάδιο προσθήκης)

- Στις διακρίσεις ουσιών, όταν πρόκειται για υδατικά δ/τα ΔΕΝ χρησιμοποιούμε Na γιατί αντιδρά με το νερό ( $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2$ )

- Αντιδραστήριο Grignard προστίθεται σε κορεσμένη καρβονυλική ένωση (αλδεΐδη ή κετόνη) και το προϊόν υδρολύεται:



- Κορεσμένη μονοσθενής καρβονυλική ένωση αντιδρά με HCN και το προϊόν υδρολύεται:



- απόδοση αντίδρασης  $\alpha = \frac{\text{ποσότητα προϊόντος που παράγεται πρακτικά}}{\text{ποσότητα προϊόντος που παράγεται θεωρητικά}}$

$$0 < \alpha < 1$$

(θεωρητικά σημαίνει: αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη)

### ↳ Πολυμερισμός προσθήκης

- Η σχετική μοριακή μάζα του πολυμερούς είναι πολλαπλάσια της σχετικής μοριακής μάζας του μονομερούς:  $M_r (\text{πολυμερούς}) = n \cdot M_r (\text{μονομερούς})$
- Ο αριθμός mol του πολυμερούς είναι μικρότερος από τον αριθμό mol του μονομερούς.
- Όταν η αντίδραση πολυμερισμού είναι ποσοτική, ισχύει:  
 $m_{\text{πολυμερούς}} = m_{\text{μονομερούς}}$  (Αρχή διατήρησης μάζας)
- Το πολυμερές έχει την ίδια εκατοστιαία σύσταση (% w/w) με το αντίστοιχο μονομερές.

### ↳ Υποκατάσταση του -H στα αλκάνια (RH)

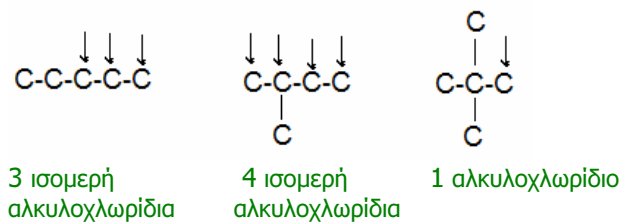
Με  $\text{Cl}_2$  ή  $\text{Br}_2$  στο διάχυτο φως (φωτοχημική αντίδραση) ή σε υψηλή θερμοκρασία:

**ΑΛΟΓΟΝΩΣΗ** (αλυσιδωτή αντίδραση μέσω ριζών)

προκύπτει μίγμα προϊόντων με όλα τα δυνατά αλογονοπαράγωγα

- $\text{Cl}_2$  δραστηκότερο από  $\text{Br}_2$
- $\text{F}_2$  πολύ δραστηκό, προκαλεί απανθράκωση
- $\text{I}_2$  δεν αντιδρά με τα αλκάνια

Κατά τη φωτοχημική αλογόνωση ενός αλκανίου μπορεί να αντικατασταθεί οποιοδήποτε από τα άτομα H με άτομο αλογόνου. Επομένως ο αριθμός των ισομερών αλκυλοχλωριδίων που προκύπτουν καθορίζεται από τον αριθμό των μη ισοδύναμων ατόμων H στο μόριο του αλκανίου. Π.χ.

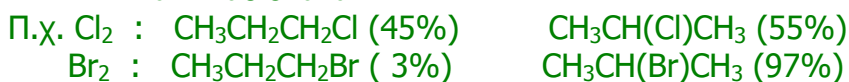


Προσοχή! Άλλο αλκυλοχλωρίδιο (RX, π.χ.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) και άλλο αλογονοπαράγωγο (π.χ.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

★ καλή απόδοση όταν όλα τα άτομα H είναι ισοδύναμα

Παράγοντες που καθορίζουν τη σχετική αναλογία των ισομερών:

- Δραστηκότητα του H: η ευκολία υποκατάστασης των ατόμων άνθρακα είναι  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$
- Ο παράγοντας πιθανότητας: μεγαλύτερη πιθανότητα υποκατάστασης έχουν τα ισοδύναμα άτομα H που υπερτερούν αριθμητικά.
- Δραστηκότητα του αλογόνου X: το  $\text{Cl}_2$  είναι πιο δραστηκό, οπότε το προϊόν επηρεάζεται σημαντικά από τον παράγοντα πιθανότητας. Το  $\text{Br}_2$  είναι λιγότερο δραστηκό, οπότε το προϊόν καθορίζεται κυρίως από το είδος του H που αντικαθίσταται.



↪ **ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ** (προκαλούν οξείδωση, τα ίδια ανάγονται) :

<p style="text-align: center;"><b>Ι Σ Χ Υ Ρ Α</b></p> <p>μεταβολή του χρώματος <u>αν</u> καταναλωθεί πλήρως η ποσότητα του οξειδωτικού περίσσεια οξειδωτικού → <u>όχι</u> μεταβολή χρώματος</p>	<p>Όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου  <math display="block">K\overset{+7}{Mn}O_4 / H_2\overset{+2}{SO}_4 \rightarrow \overset{+2}{Mn}SO_4 + K_2\overset{+2}{SO}_4</math>           ερυθροΐδες <span style="margin-left: 100px;">άχρωμο</span>  <b>ΙΣΧΥΡΟΤΕΡΟ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ</b>            (οξειδώνει τις 1<sup>ο</sup> αλκοόλες προς RCOOH)</p> <p>Όξινο διάλυμα διχρωμικού καλίου  <math display="block">K_2\overset{+6}{Cr}_2O_7 / H_2\overset{+3}{SO}_4 \rightarrow \overset{+3}{Cr}_2(SO_4)_3 + K_2\overset{+2}{SO}_4</math>           πορτοκαλί <span style="margin-left: 100px;">πράσινο</span></p>
<p style="text-align: center;"><b>Η Π Ι Α</b></p>	<p>Αντιδραστήριο Fehling  <math display="block">\overset{+2}{Cu}SO_4 / NaOH \rightarrow \overset{+1}{Cu}_2O \downarrow + Na_2\overset{+2}{SO}_4</math>           μπλε διάλυμα <span style="margin-left: 100px;">κεραμέρυθρο ίζημα</span></p> <p>Αντιδραστήριο Tollens  <math display="block">\overset{+1}{Ag}NO_3 / NH_3 \rightarrow \overset{0}{Ag} \downarrow + NH_4\overset{+1}{NO}_3</math>           κάτοπτρο</p>

↪ **ΑΝΑΓΩΓΙΚΑ** (προκαλούν αναγωγή, τα ίδια οξειδώνονται) :

1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> αλκοόλες, αλδεΐδες, HCOOH, HCOONa, (COOH)<sub>2</sub>, (COONa)<sub>2</sub>

↪ Οξείδωση οργανικής ένωσης

- ▶ αύξηση του Α. Ο. του C
- ▶ ελάττωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του C
- ▶ σχηματισμός δεσμών C – O, C – N, C – X
- ▶ διάσπαση δεσμών C – H

πρόσληψη ενός ατόμου O ⇒ αύξηση του Α.Ο. κατά 2  
 αποβολή ενός ατόμου H (ή Na ή K) ⇒ αύξηση του Α.Ο. κατά 1

↪ Αναγωγή οργανικής ένωσης

- ▶ ελάττωση του Α. Ο. του C
- ▶ αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του C
- ▶ σχηματισμός δεσμών C – H
- ▶ διάσπαση δεσμών C – O, C – N, C – X

**Για να βρω τον Α.Ο. του C στις οργανικές ενώσεις, αποδίδω τα κοινά ζεύγη ε στο ηλεκτρικότερο άτομο.**

CH<sub>3</sub>OH: 3 στάδια οξείδωσης (CH<sub>3</sub>OH → CH<sub>2</sub> = O → HCOOH → CO<sub>2</sub>)

1<sup>ο</sup> Αλκοόλες: 2 στάδια οξείδωσης (RCH<sub>2</sub>OH → RCH = O → RCOOH)

2<sup>ο</sup> Αλκοόλες: 1 στάδιο οξείδωσης (προς κετόνες)

3<sup>ο</sup> Αλκοόλες: ΔΕΝ ΟΞΕΙΔΩΝΟΝΤΑΙ (διάσπαση ανθρακικής αλυσίδας)

Οι αλκοόλες ΔΕΝ οξειδώνονται με ήπια οξειδωτικά (Tollens, Fehling)

Οι αλδεΐδες οξειδώνονται προς καρβοξυλικά οξέα και με ήπια και με ισχυρά οξειδωτικά

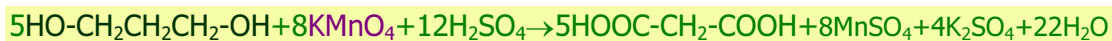
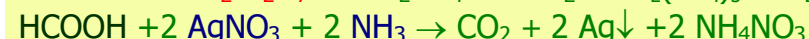
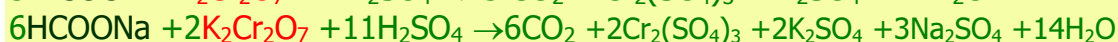
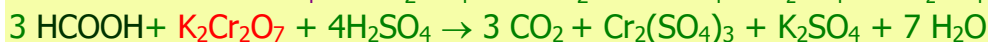
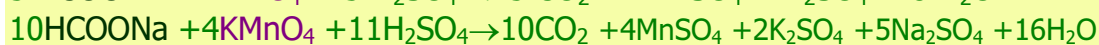
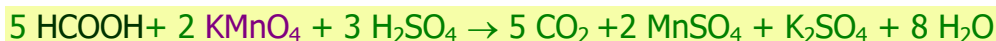
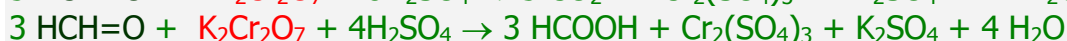
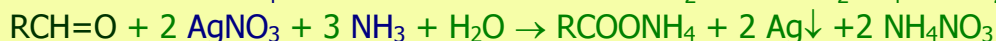
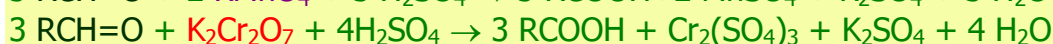
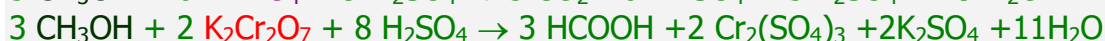
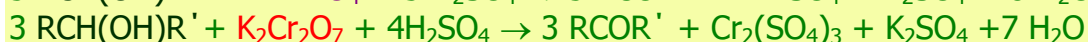
Οι κετόνες ΔΕΝ οξειδώνονται (διάσπαση)

Από RCOOH οξειδώνεται μόνο το HCOOH (με ισχυρά οξειδωτικά και Tollens)

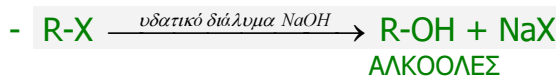
Από C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>(COOH)<sub>2</sub> οξειδώνεται μόνο το (COOH)<sub>2</sub> (με ισχυρά οξειδωτικά)

↳ Χημικές εξισώσεις αντιδράσεων οξειδωσης οργανικών ενώσεων

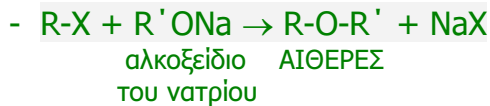
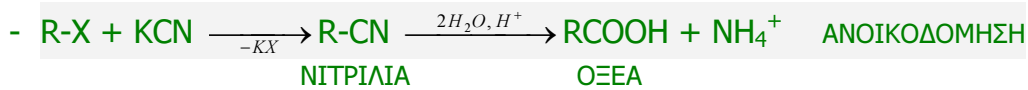
Η συνολική μεταβολή του Α.Ο. του αναγωγικού είναι ίση με τη συνολική μεταβολή του Α.Ο. του οξειδωτικού.



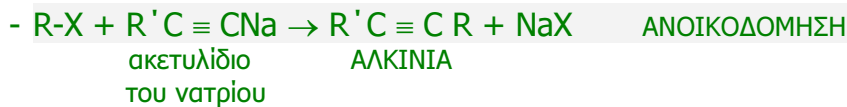
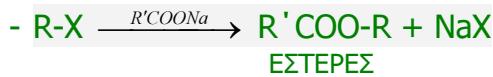
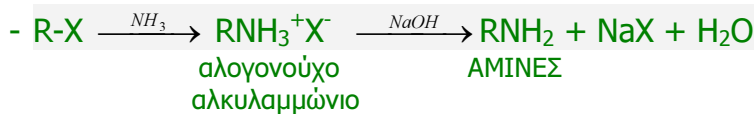
↳ Αντιδράσεις υποκατάστασης αλκυλαλογονιδίων (R - X)



ΠΡΟΣΟΧΗ: με αλκοολικό δ. NaOH ⇒ αλκένιο, λόγω απόσπασης HX)

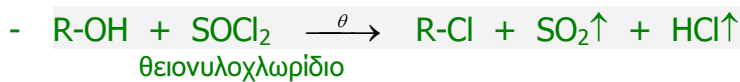


(για την παρασκευή μεικτού αιθέρα 2 διαφορετικοί συνδυασμοί αντιδρώντων)

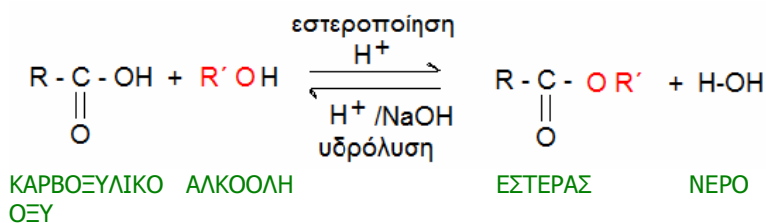


(όταν ο τριπλός δεσμός δεν είναι στην άκρη, 2 δυνατοί τρόποι παρασκευής)

↳ Υποκατάσταση του -OH στις αλκοόλες

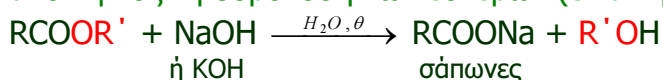


↳ Εστεροποίηση / υδρόλυση εστέρων (υποκατάσταση)

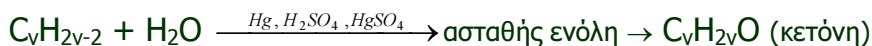
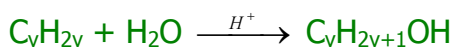
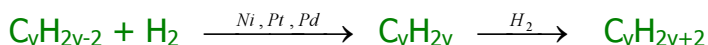


Η υδρόλυση των εστέρων μπορεί να είναι όξινη ή βασική.

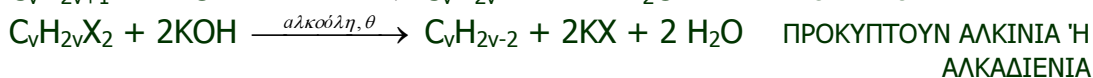
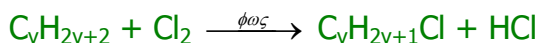
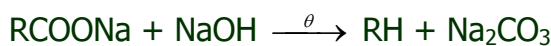
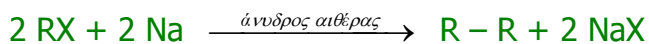
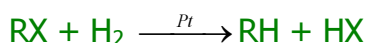
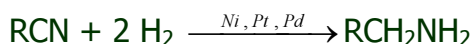
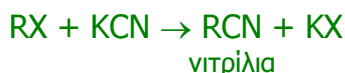
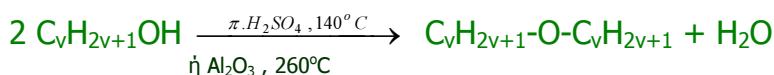
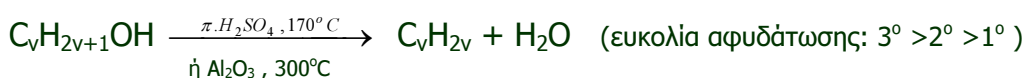
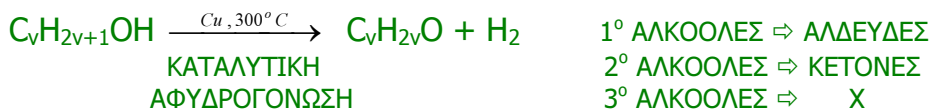
Η βασική υδρόλυση των εστέρων λέγεται σαπωνοποίηση και έχει μεγαλύτερη απόδοση από την όξινη υδρόλυση των εστέρων (είναι πρακτικά μονόδρομη):



(και τα καρβοξυλικά οξέα και οι εστέρες αντιδρούν με NaOH)



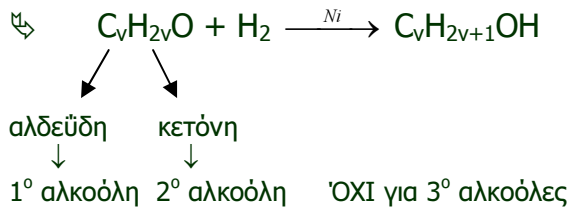
Η μοναδική αλδεΐδη που παράγεται είναι η  $CH_3CH=O$  από το  $HC \equiv CH$ .



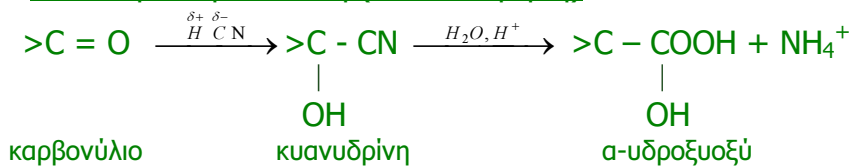
αποκλειστικά υποκατάσταση, γιατί το  $AgOH$  έχει ασθενή βασικό χαρακτήρα

Απόλυτος ή άνυδρος  
αιθέρας:  
Διαθουλαιθέρας  
Διαλύτης  
Πρέπει να είναι ξηρός,  
γιατί το Na και το  $RMgX$   
αντιδρούν με το νερό

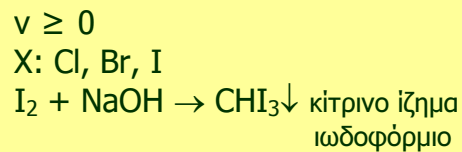
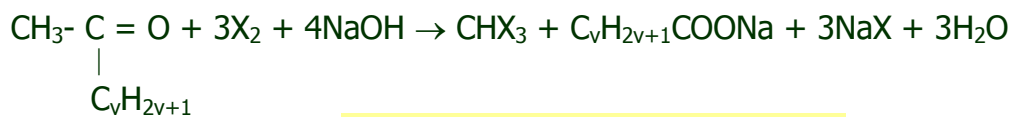
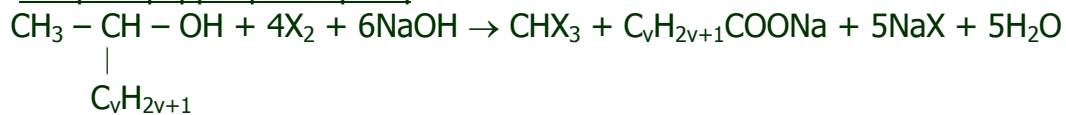




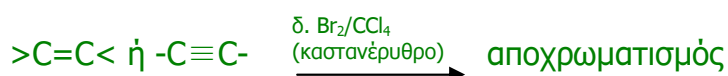
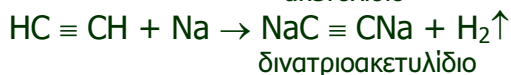
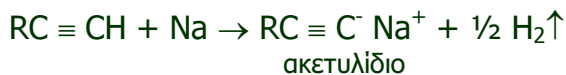
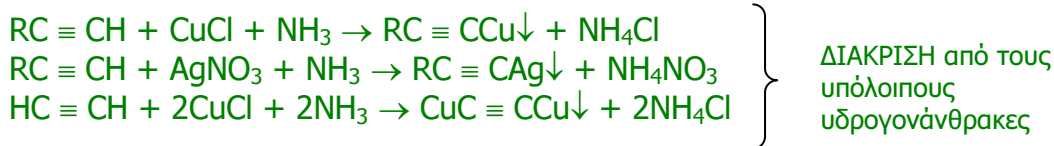
↪ Κυανυδρική σύνθεση (ανοικοδόμηση)



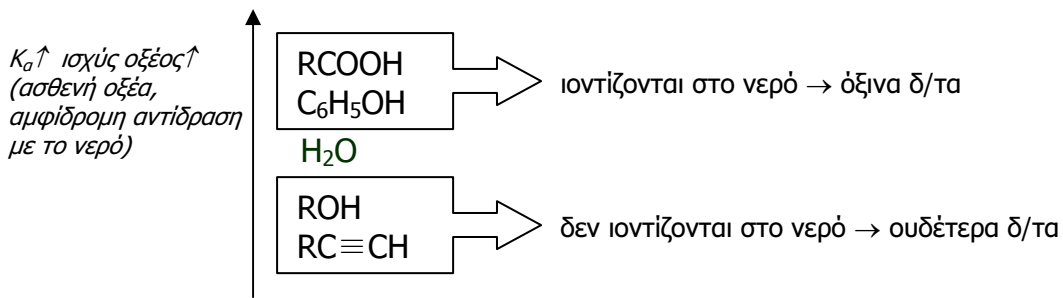
↪ Αλογονοφορμική αντίδραση



Η μοναδική αλδεΰδη που δίνει την αλογονοφορμική είναι η  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ .  
 Η μοναδική  $1^\circ$  αλκοόλη που δίνει την αλογονοφορμική είναι η  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .  
 Οι  $3^\circ$  αλκοόλες δεν δίνουν την αλογονοφορμική.



↳ Οργανικές ενώσεις που έχουν όξινο -H



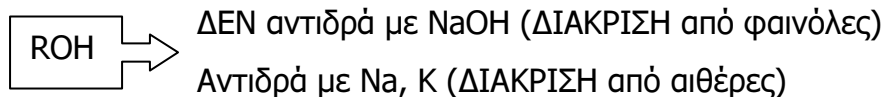
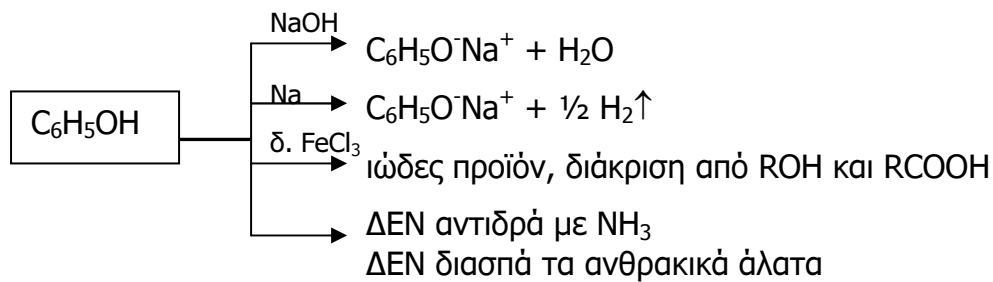
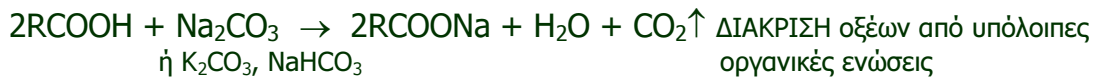
	H <sub>2</sub> O	Na, K	NaOH, KOH	NH <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub>	CuCl/NH <sub>3</sub>
RCOOH	+	+	+	+	+	-
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	+	+	+	-	-	-
ROH	-	+	-	-	-	-
RC≡CH	-	+	-	-	-	+



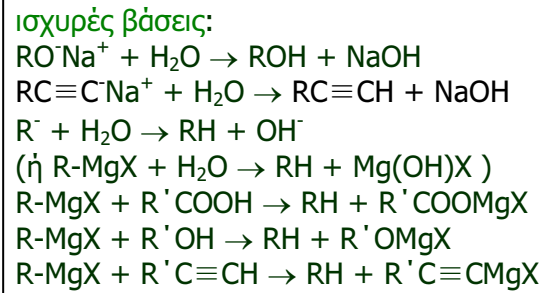
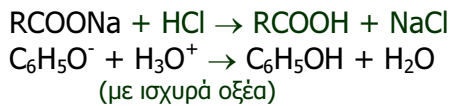
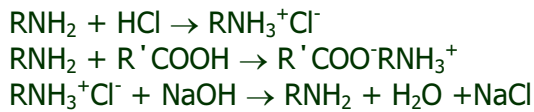
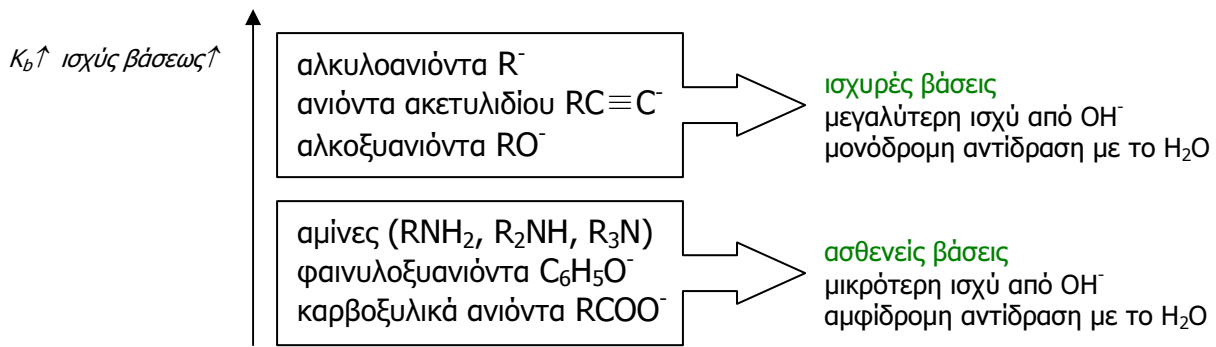
(ή KOH,  
Na<sub>2</sub>O, CaO)



(ή K ή γενικά  
μέταλλο δραστικότερο του H)



↳ Οργανικές ενώσεις που έχουν βασικές ιδιότητες (δέχονται H<sup>+</sup>)



	αλκοόλες	αλδεΐδες	κετόνες
Na	+	-	-
KMnO <sub>4</sub> /K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	+ (1 <sup>ο</sup> , 2 <sup>ο</sup> )	+	-
Tollens/Fehling	-	+	-
Πολυμερισμός	-	+	-
Προσθήκη(H <sub>2</sub> ,HCN...)	-	+	+
Εστεροποίηση/ Αφυδάτωση	+	-	-

ΑΛΚΑΝΙΑ ΟΧΙ προσθήκης ΝΑΙ υποκατάστασης ΟΧΙ πολυμερισμός	ΑΛΚΕΝΙΑ ΝΑΙ προσθήκης ΟΧΙ υποκατάστασης ΝΑΙ πολυμερισμός
---	---

ΑΙΘΕΝΙΟ $CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2OH$ ΟΧΙ υποκατάστασης	ΑΙΘΙΝΙΟ $HC\equiv CH + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4, HgSO_4} CH_3CH=O$ υποκατάσταση του H με μέταλλο
---	---