

Οργανικές Αναδράσεις

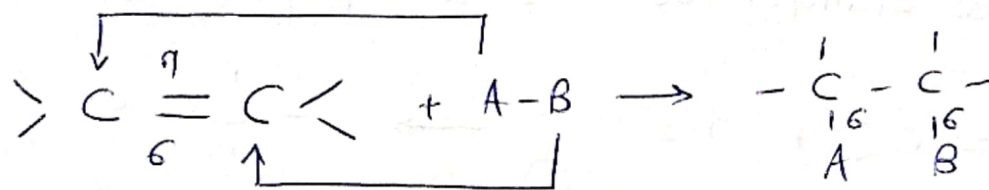
A. Αντιδράσεις προσθήκης

Είναι οι αναδράσεις κατά τις οποίες τα δύο τμήματα ενός ανυδραστηρίου (A-A ή B-B) προσκίδονται σε δύο άτομα που συνδέονται μεταξύ τους με διπλό ή τριπλό δεσμό (πολλαπλό)

Οι αναδράσεις προσθήκης είναι γενικά εξώθερμες αναδράσεις ($\Delta H < 0$)

Σε αυτές, ο διηλός δεξιός γίνεται αηλός δεξιός ενώ ο
τριηλός δεξιός μετατρέπεται αρχικά σε διηλίο δεξιό και στη
συνέχεια σε αηλό.

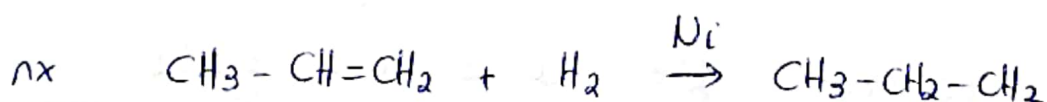
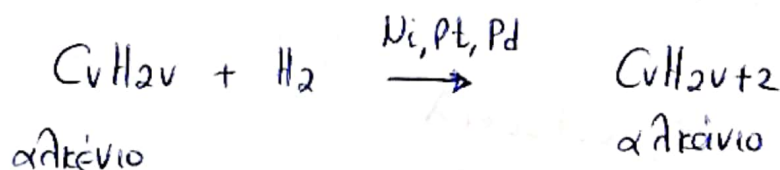
1. Προσθήκη στον διπλό δεσμό $C=C$



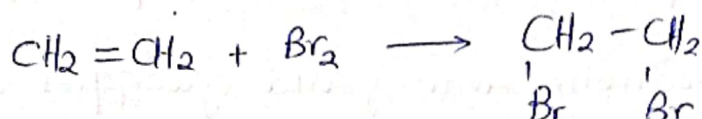
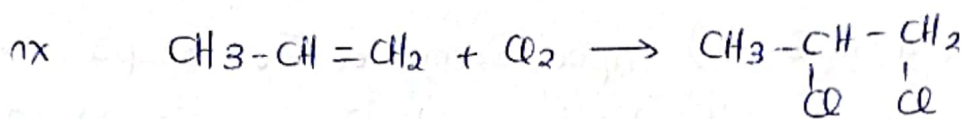
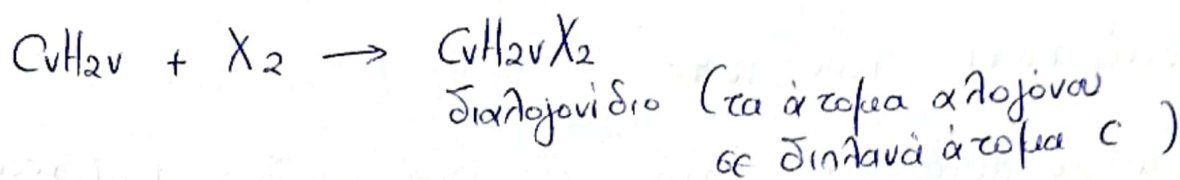
Διασπνται ο π δεσμός και σχηματίζονται κορεσμένες ενώσεις (ανόξωση του δ.δ.)

Μεταβάλλεται ο υβριδισμός των ατόμων C του δ.δ. από sp^2 ($C=C$) σε sp^3 ($C-C$)

$\alpha) \text{ H}_2 / \text{Ni in Pt in Pd}$

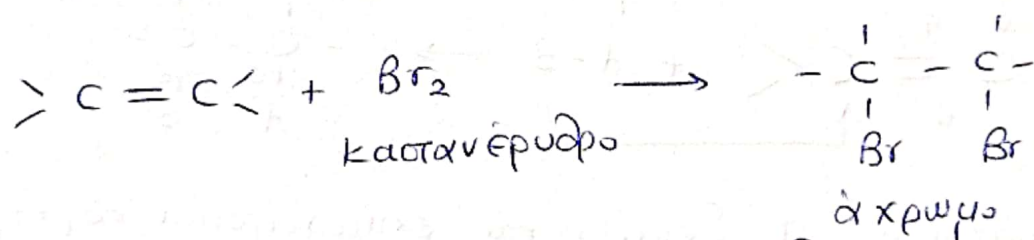


β) Προσθήκη αλογόνου (X_2 : Cl_2, Br_2)

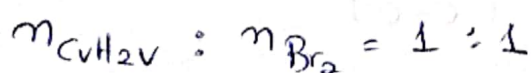


Προσοχή: Το Br_2 σε διαλυτή CCl_4 είναι καστανέρυθρο,
λόγω του Br_2 , ενώ το προϊόν είναι άχρωμο.

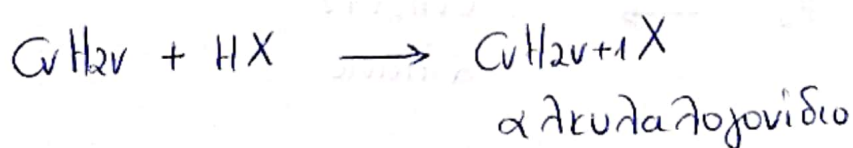
Έτσι, αν προσδώσουμε μια ακόρεστη ένωση (με δ.δ. ή τ.δ.)
σε διάλυμα Br_2/CCl_4 , και η ποσότητα του Br_2 αντιδράσει
πλήρως, το διάλυμα του Br_2 αποχρωματίζεται πλήρως.



Η αντίδραση αυτή είναι αντίδραση διάκρισης μιας
ακόρεστης από κορεσμένη ένωση



γ) Προσθήκη υδραλογόνου (HX : HCl, HBr, HI)

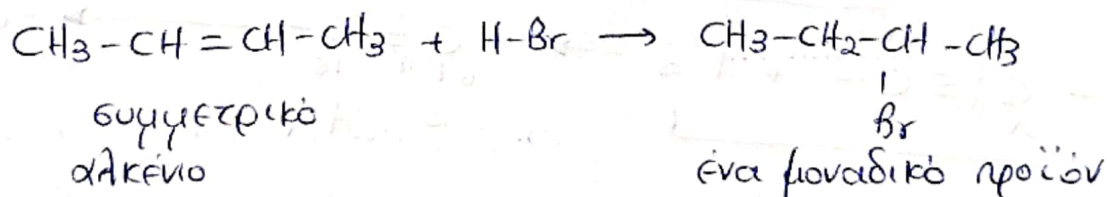
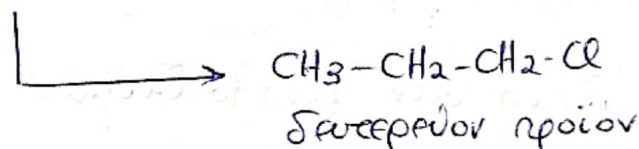
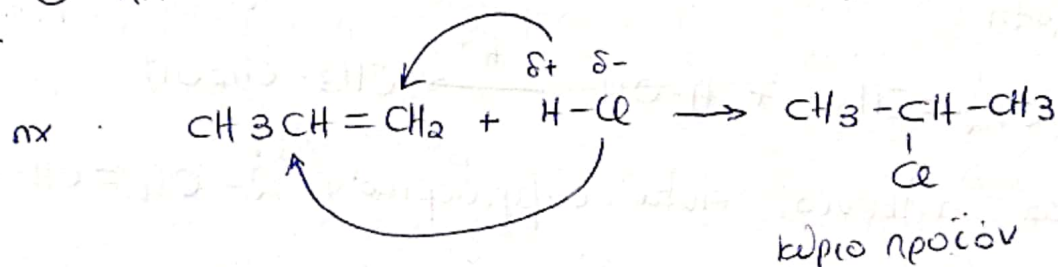


Ευκολία προσθήκης HX : $HCl < HBr < HI$

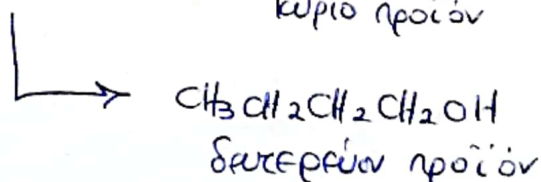
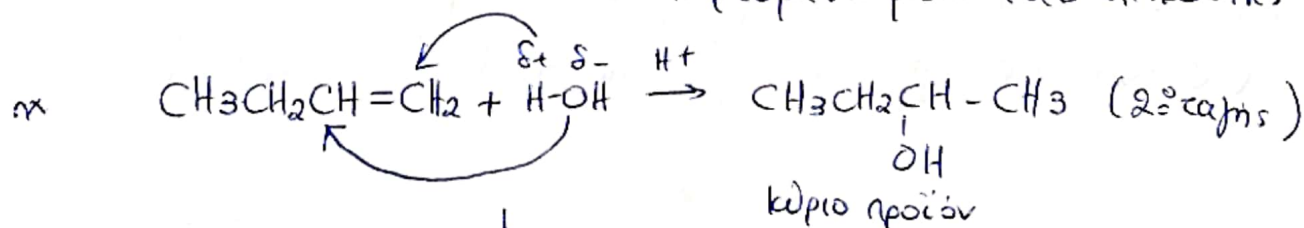
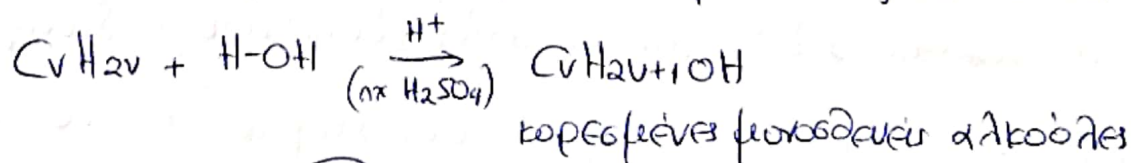
Κανόνες του Μαρκουνικον:

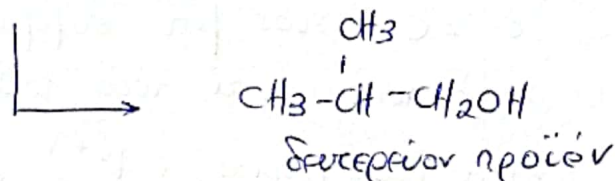
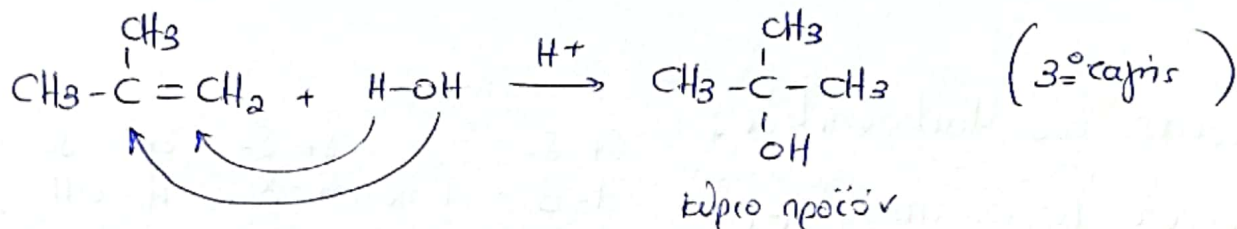
Όταν ένα μόριο της μορφής $A-B$ ($\delta^+ \delta^-$ (πχ. $H-X$, $H-OH$)) προστίθεται στο $\delta.\delta.$ $C=C$ ενός μη συμμετρικού αλκενίου, το κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι αυτό που προκύπτει όταν το θετικά φορτισμένο σμήμα του μορίου ($A^{\delta+}$) ενώνεται με τον αινθράκα του $\delta.\delta.$ που έχει τα περισσότερα άτομα H .

Επειδή το A^+ είναι συνήθως το H^+ τότε ενώνεται με το άτομο του C , κατά προτίμηση, που έχει τα περισσότερα υδρογόνα
(Ο πλουσιότερος $\rightarrow$ πλουσιότερος)



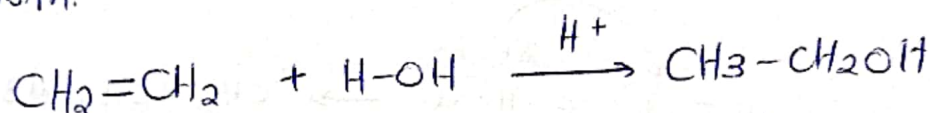
δ) Προσθήκη νερού H_2O / H^+ παρουσία οξέος (εξιδάτωση)





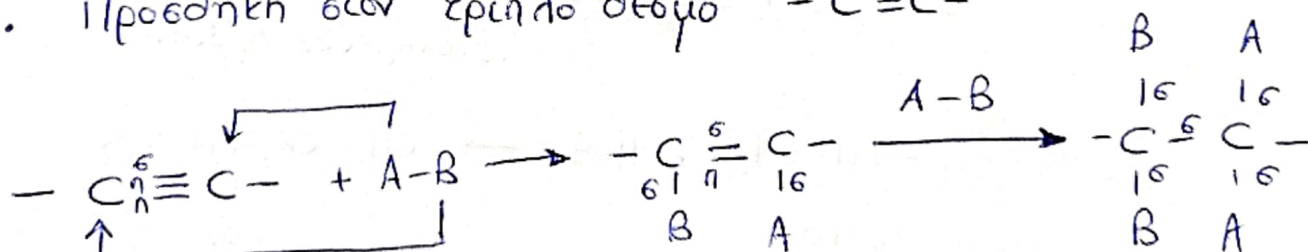
Προσοχή: 1// Από προσθήκη H_2O σε αλκένια ως κύριο προϊόν παράγεται δευτεροταγής ή τριτοταγής αλκοόλη.

Μόνο από το αιθένιο παράγεται πρωτοταγής αλκοόλη, η αιθανόλη.



2// Αν το αλκένιο είναι συμμετρικό ($\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$) παράγεται μόνο ένα προϊόν.

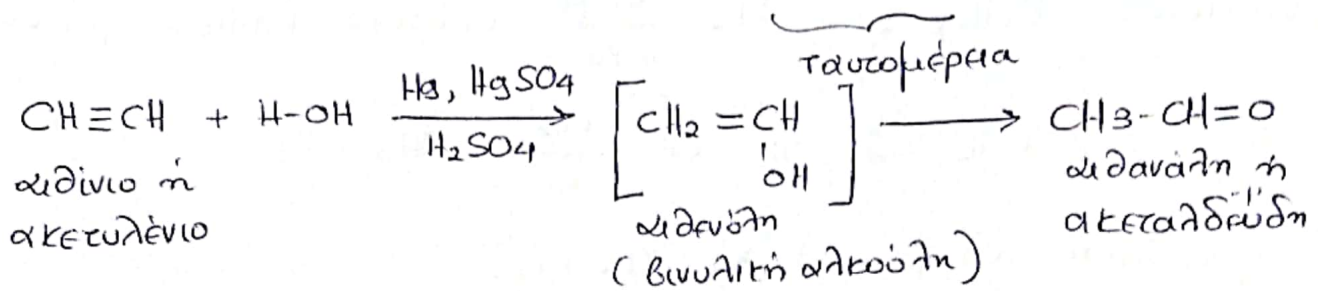
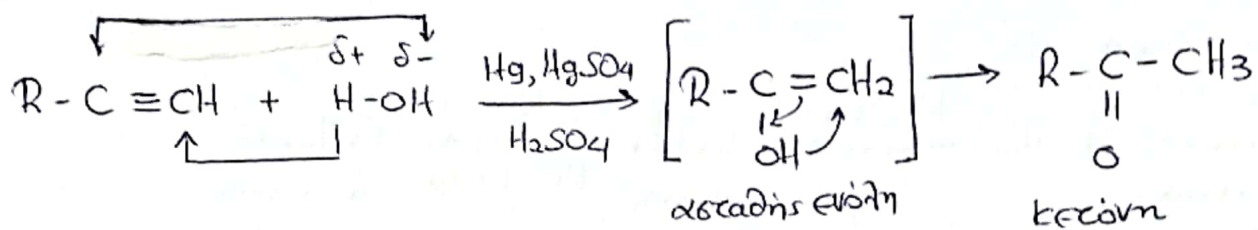
2. Προσθήκη στον τριπλό δεσμό $-\text{C}\equiv\text{C}-$



Αρχικά ο ε.δ. γίνεται δ.δ. (διασπάται ο 1η δεσμός) και

στη συνέχεια ο δ.δ. γίνεται απλός (διασπάται ο δεύτερος 1η δεσμός)

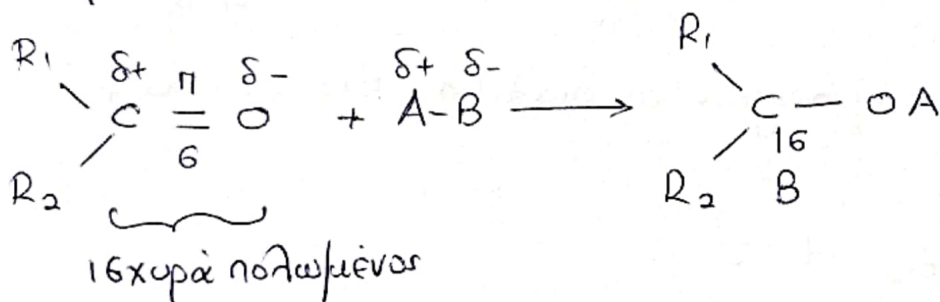
Μεταβάλλεται ο υβριδισμός των ατόμων C του ε.δ. από sp ($\text{C}\equiv\text{C}$) σε sp^2 ($\text{C}=\text{C}$) και τελικά σε sp^3 ($\text{C}-\text{C}$)



Με προσθήκη H_2O στα αλκίνα παράγονται κετόνες.

Μόνο από το αιθύνιο παράγεται αλδεΐδη, η αιθανάλη

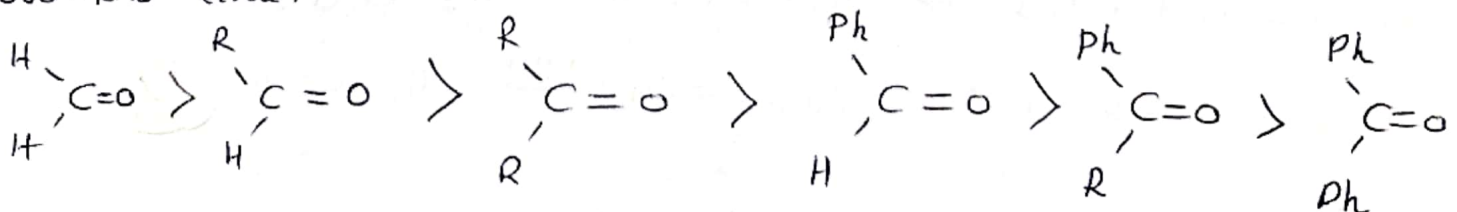
3. Προσθήκη στο καρβονύλιο αλδεΐδων και κετονών ($>C=O$)



Με την προσθήκη διασπάται ο π δεσμός

Ο υβριδισμός του καρβονυλικού άνθρακα αλλάζει από sp^2 σε sp^3 .

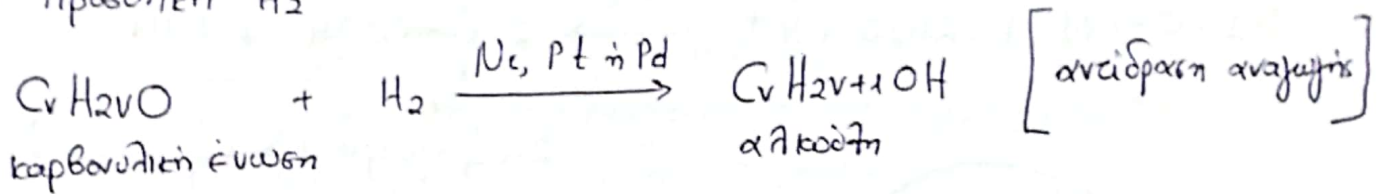
Η σειρά δραστηριότητας των καρβονυλικών ενώσεων στις αντιδράσεις προσθήκης είναι:



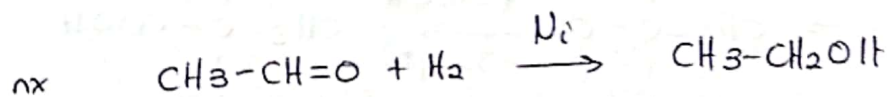
$R-$: αλκύλιο $C_nH_{2n+1}-$

$Ph-$: φαινύλιο C_6H_5-

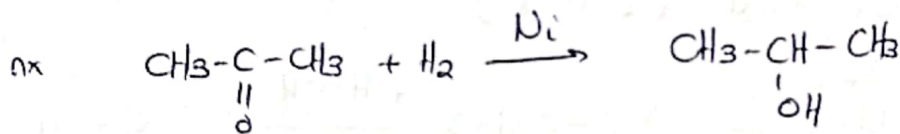
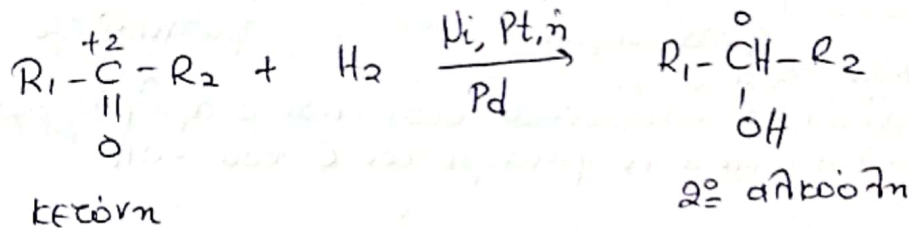
* Τα $R-$ μειώνουν την πολικότητα του $>C=O$



$$\begin{array}{ccc}
 \text{αλδεΐδες} & \longrightarrow & \text{Πρωτοταγής αλκοόλης} \\
 \text{R}-\overset{+1}{\text{CH}}=\text{O} + \text{H}_2 & \xrightarrow{\text{Ni, Pt \& Pd}} & \text{R}-\overset{-1}{\text{CH}_2}\text{OH} \\
 \text{αλδεΐδα} & & \text{1º αλκοόλη}
 \end{array}$$

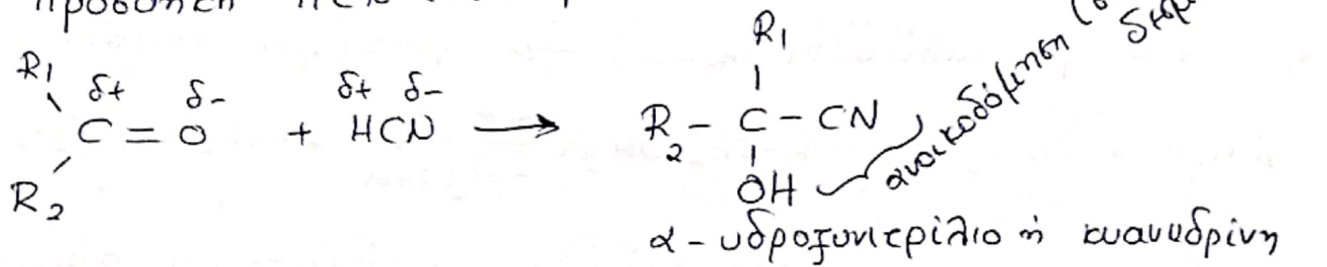


u) κερύκερ $\longrightarrow$ Δευτεροταγής αλκοόλης



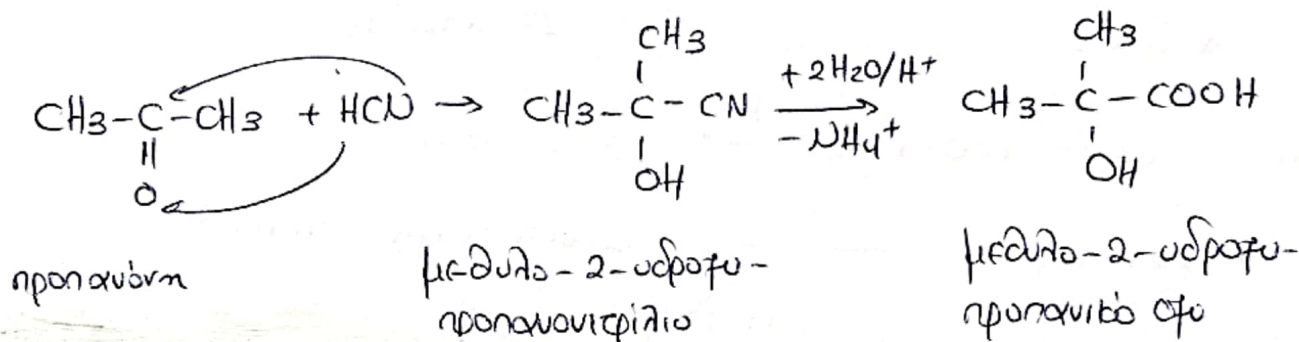
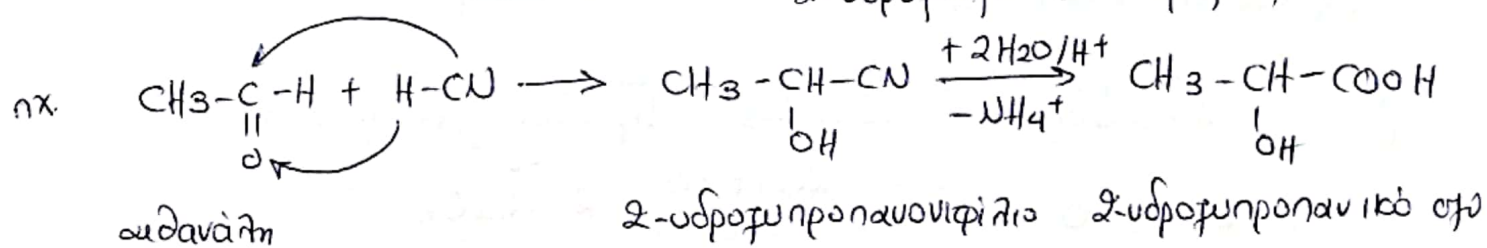
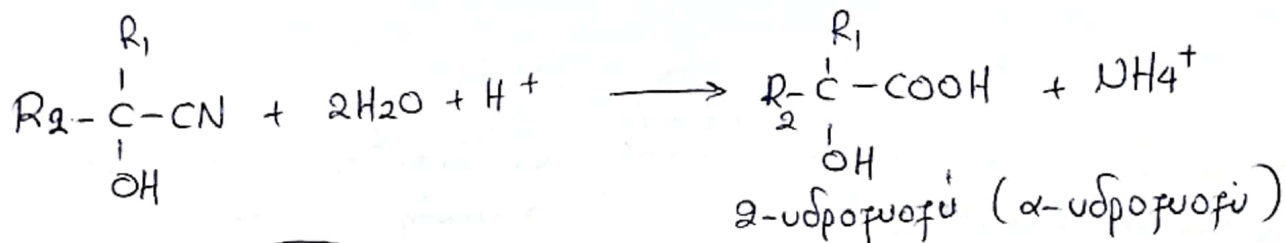
Προσοχή: Δεν παρασκευάζονται 3^ο αλκοόλες με προσθήκη H_2 σε καρβονίλικες

β) Προσθήκη HCN (κυανυδρική σύνδεση)

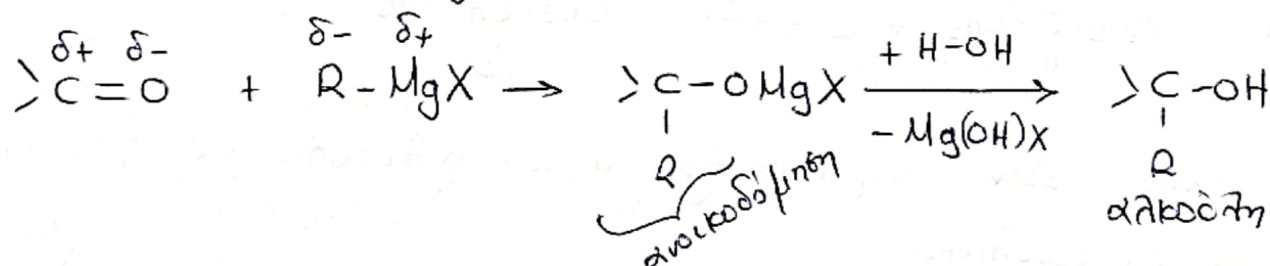


Οι κυανυδρίνες περιέχουν στο μόριό τους δύο παρατηρησιμείς ομάδες ($-CN$ και $-OH$).

Υδρολιούνται σε αραιό υδατικό διάλυμα οξέας (H^+ , πχ υδατικό διάλυμα H_2SO_4) και παράγουν α-υδροξυοξεία (ή 2-υδροξυοξεία).

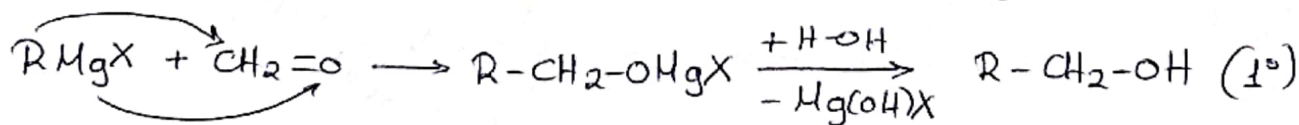


γ) Αναδραστική Grignard ($R-MgX$)

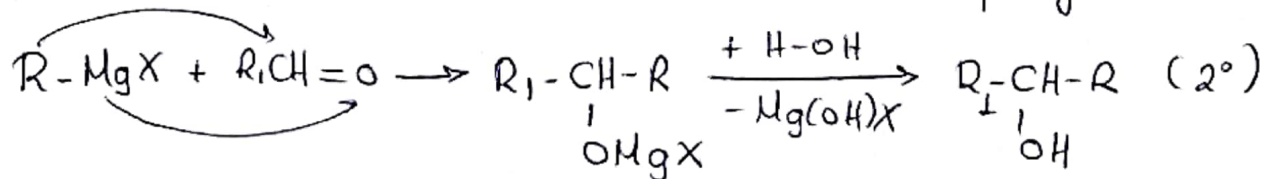


Ανάλογα με το είδος της καρβονυλικής ένωσης:

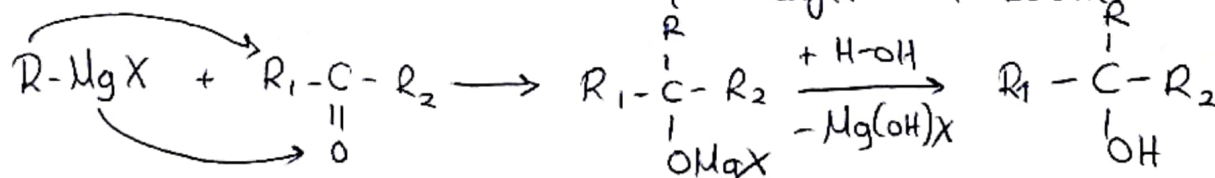
ι) Από φορμαλδεΰδη ($\text{CH}_2=\text{O}$) $\rightarrow$ πρωτοταγείς αλκοόλες

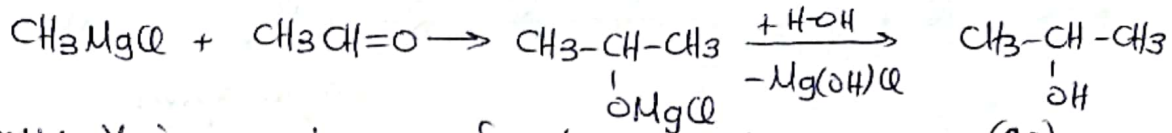
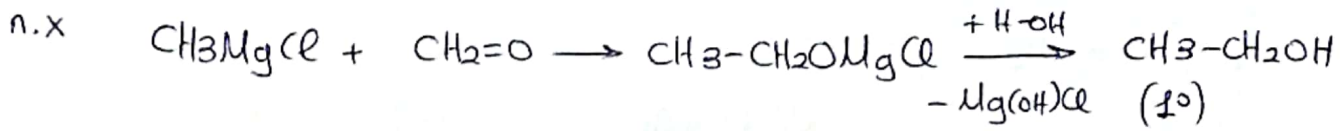


α). Από ομαδοποίηση άλλη αδελφίδα $\rightarrow$ δευτερογενής αλκοόλη



ω) Αν αυ κέρδους $\longrightarrow$ επιτοξήεις απ κοότης

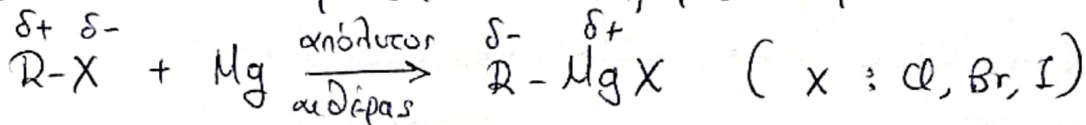




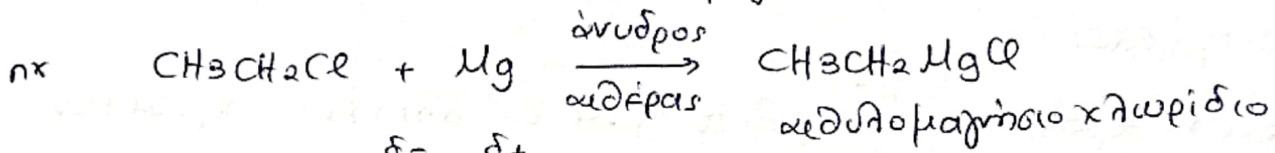
ΠΡΟΣΟΧΗ: Υπάρχουν τόσες συνδυασμοί ανυδρώντων όσοι (2°) είναι ο αριθμός των διαφορετικών αλκυλίων (R-) που είναι ενωμένα με τον C του -OH.

Αναδραστήρια Grignard

Αλλοίως οργανομαγνησιακές ενώσεις (RMgX) είναι οργανομεταλλικές ενώσεις και παρασκευάζονται με μεταλλικό Mg σε RX σε διαλυτή ανυδρο (απόλυτο ή φηρό) αιθέρα

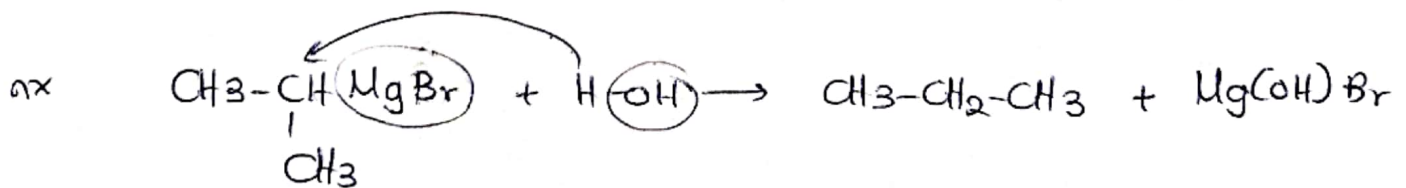
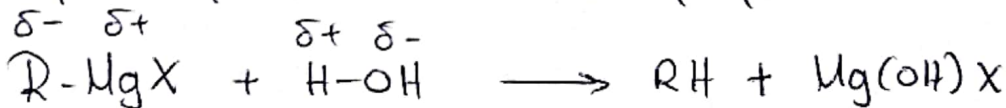


αλκυλομαγνησίου αλογονίδιο



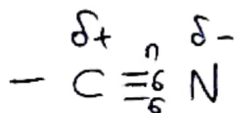
Ο δεσμός $\overset{\delta-}{\text{C}}-\overset{\delta+}{\text{Mg}}$ ομοιοπολικός, ισχυρά πολωμένος

Προσοχή: Τα αναδραστήρια Grignard αντιδρούν εύκολα με το νερό (υδρόλυση) και καταστρέφονται δίνοντας αλκάνια.

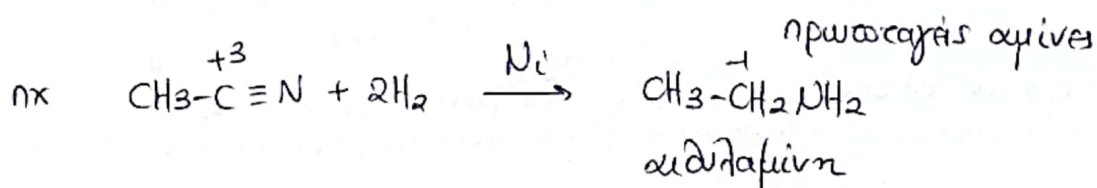
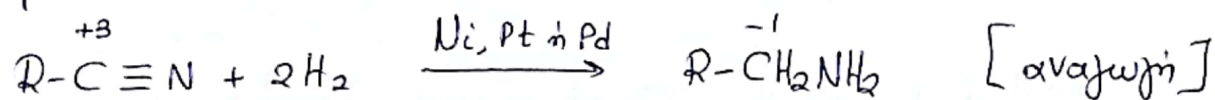


Γι' αυτό και πρέπει κατά την παρασκευή τους να είναι ο αιθέρας άνυδρος.

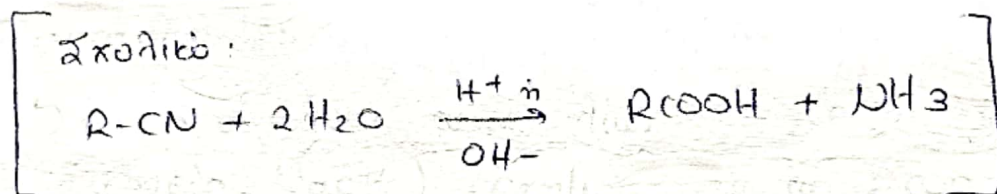
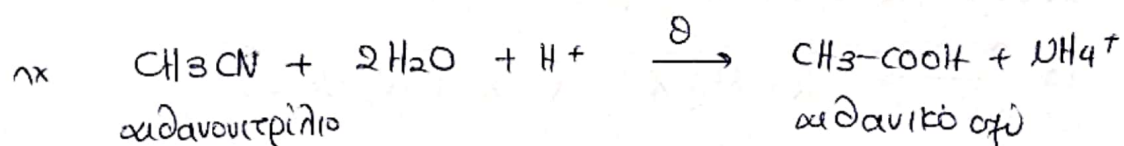
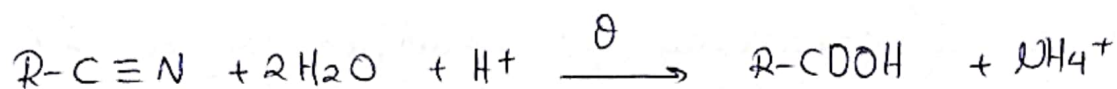
4. Προσθήκη στον τ.δ. $-\text{C}\equiv\text{N}$ (νιτριλίου)



a) Πρόσθεση H_2

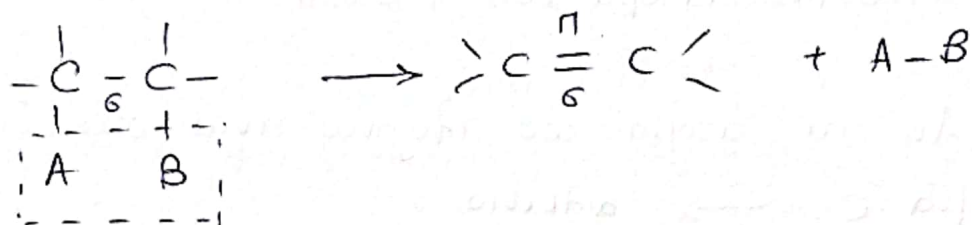


β) Πρόσθεση H_2O (υδρόλυση)



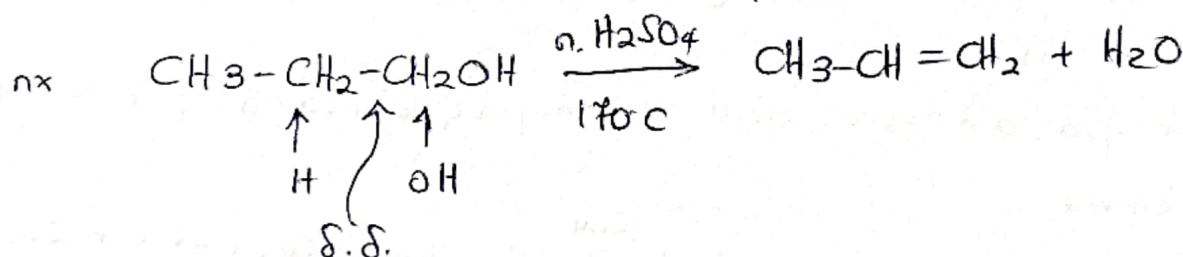
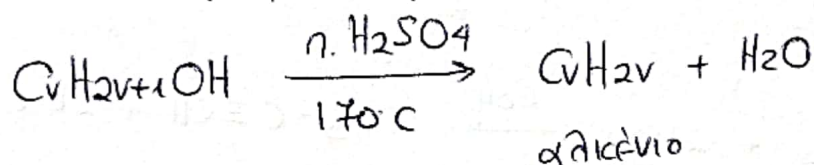
B Αντιδράσεις αποδόσεως

Είναι αυτές κατά τις οποίες από δύο χημικά άτομα ανήκοντα μιας ένωσης αποδοείται ένα ή περισσότερα μόρια ανόργανης ουσίας και έτσι μια κορεσμένη ένωση γίνεται ακόρεστη με δ.δ. ή τ.δ.

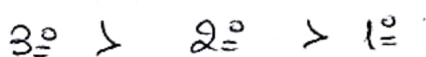


Οι αποδόσεις είναι ενδοθερμικές αντιδράσεις ($\Delta H > 0$)

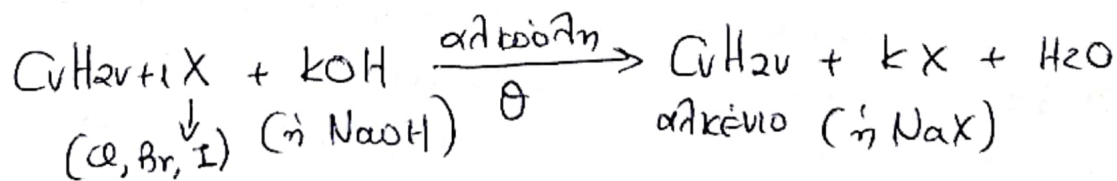
1. Αφυδάτωση κορεσμένων μονοαθενών αλκοολών



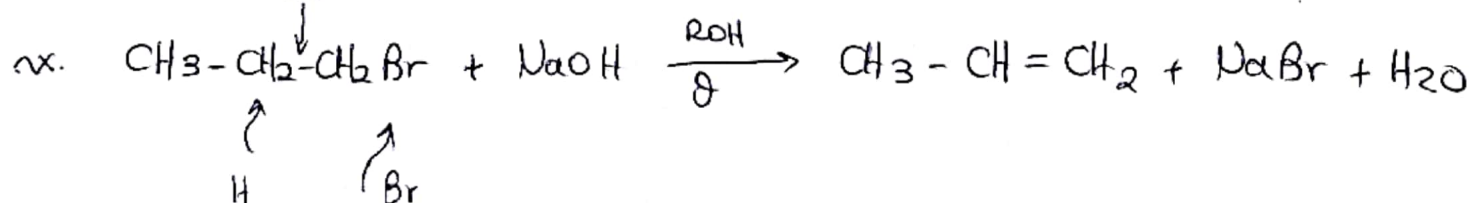
Η ευκολία αφυδάτωσης των αλκοολών είναι:



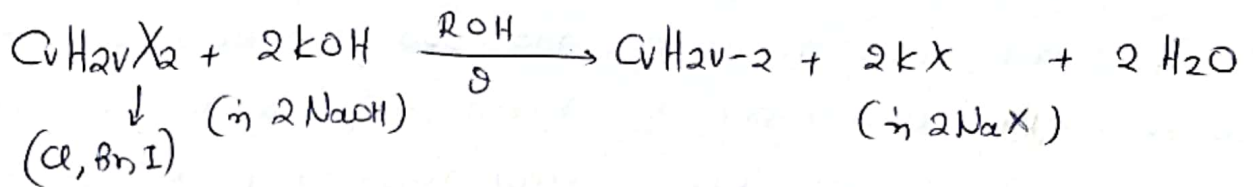
2. Αφυδραλογόνωση αλκυλαλογονιδίων



(Θέρμανση του αλκυλαλογονιδίου με αλκοολικό διάλυμα KOH ή NaOH)

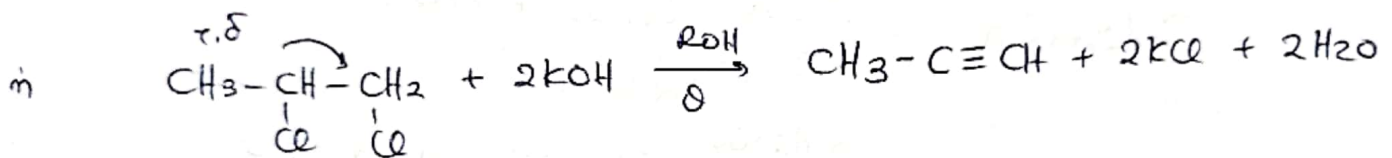
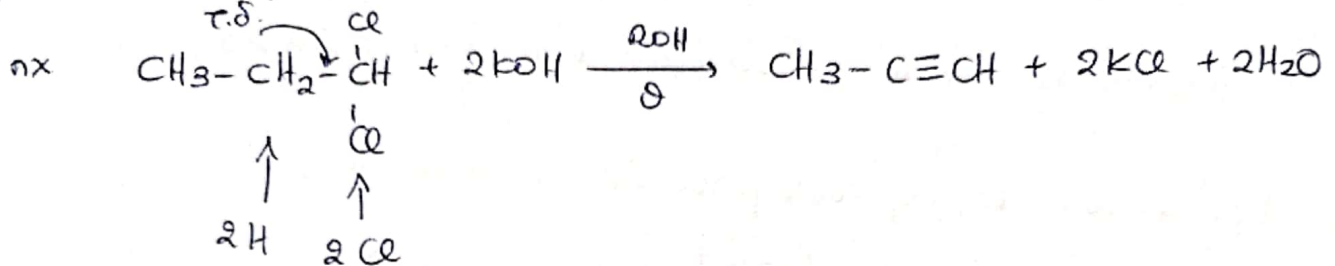


3. Αφυδραλογόνωση κορεσμένων διαλογονιδίων (-2 μόρια HX)

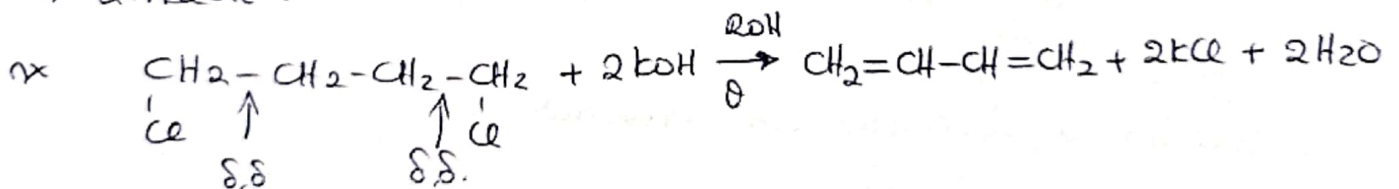


(θέρμανση με αλκοολικό διάλυμα KOH ή NaOH)

Προσοχή: Αν τα άτομα του αλογόνου είναι στο ίδιο ή γειτονικά άτομα C $\rightarrow$ αλκύνιο

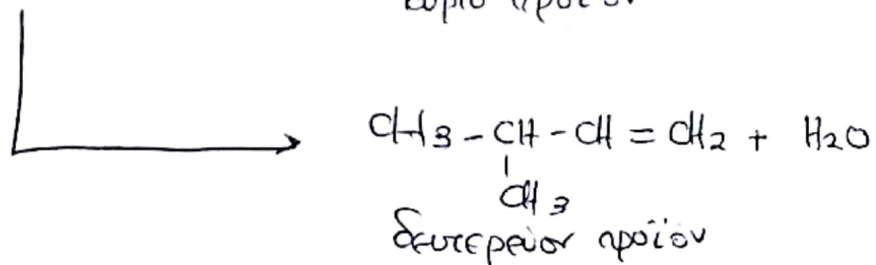
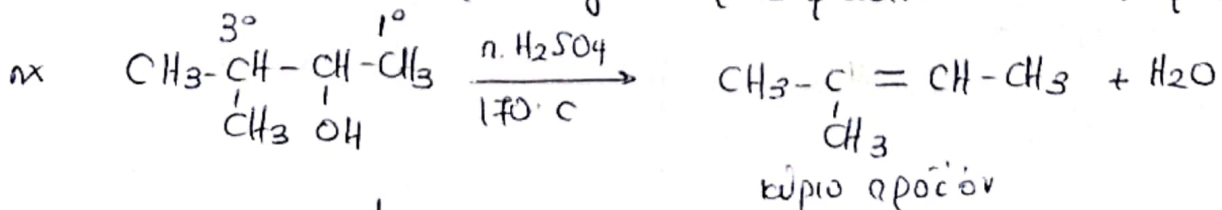


Αν τα άτομα αλογόνου είναι σε ανομακρυσμένα άτομα C $\rightarrow$ αλκαδιένιο



Κανόνας Saytzeff: κατά την απόσπαση μορίου της μορφής

HA από μια οργανική ένωση, το άτομο H αποσπάται ευκολότερα από το τριτοταγές άτομο C, λιγότερο εύκολα από το δευτεροταγές και πιο δύσκολα από το πρωτοταγές (ο φτωχός $\rightarrow$ φτωχότερος)

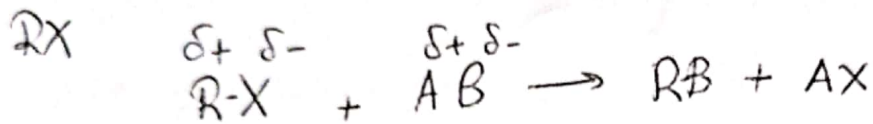


Γ. Αντιδράσεις υποκατάστασης:

Είναι οι οργανικές αντιδράσεις τύπου:

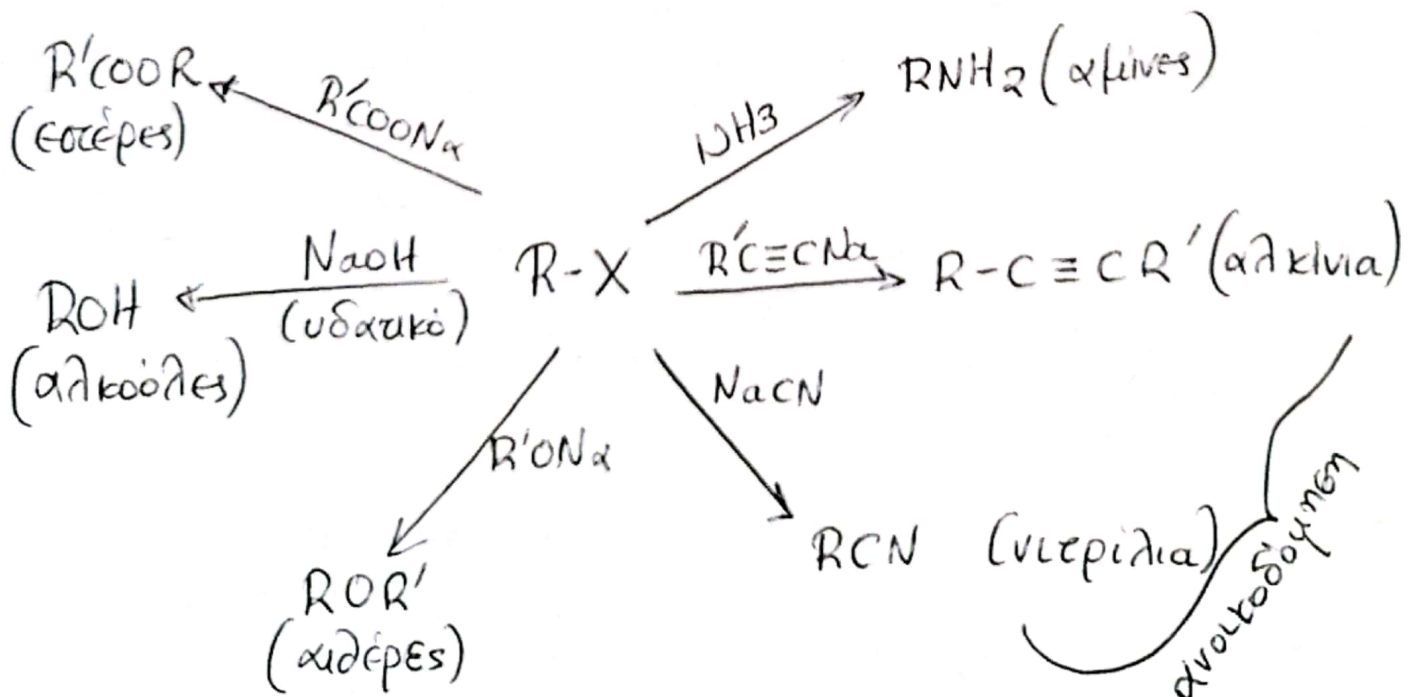
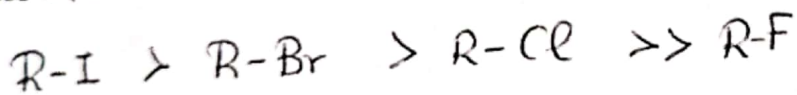


Ⓐ Υποκατάσταση του αλογόνου (X) στα αλκυλαλογονίδια

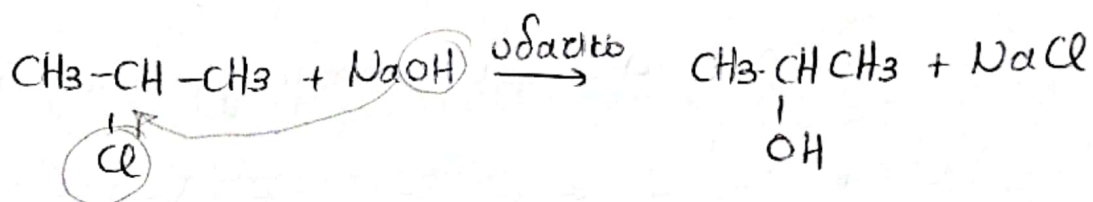
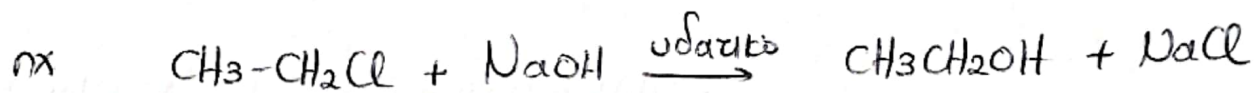
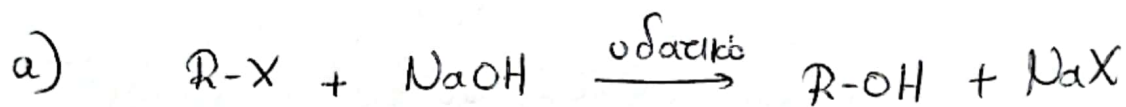


Τα αλκυλαλογονίδια είναι πολύ δραστικές ενώσεις λόγω της ισχυρής πόλωσης του δεσμού C-X.

Η δραστικότητά τους ακολουθεί τη σειρά:



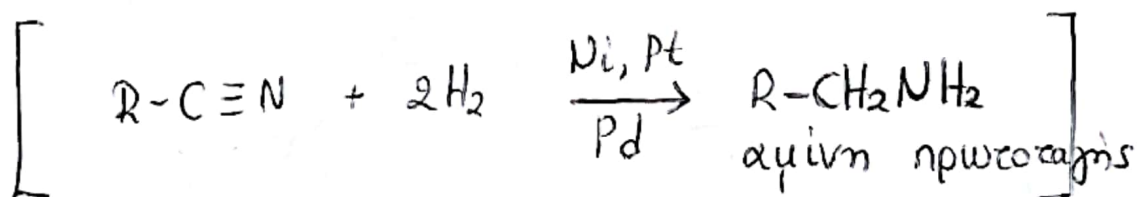
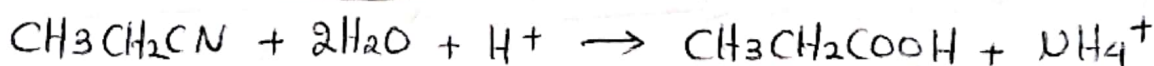
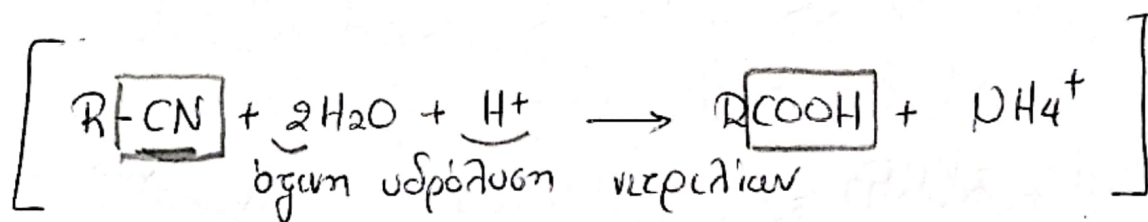
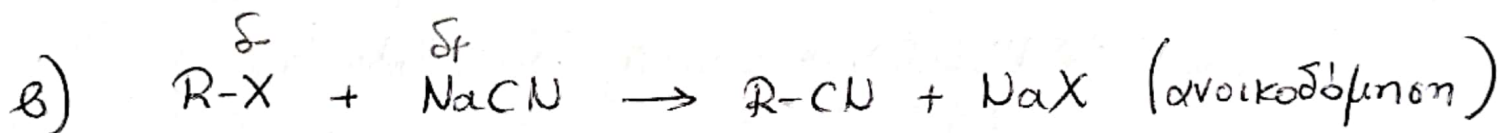
(2)

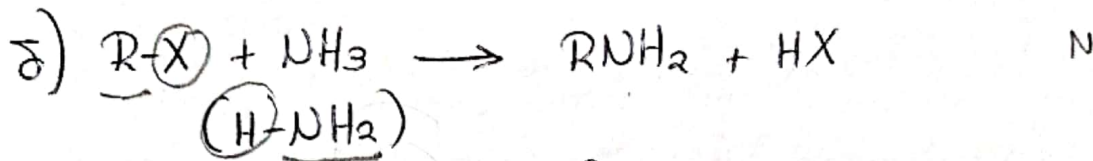
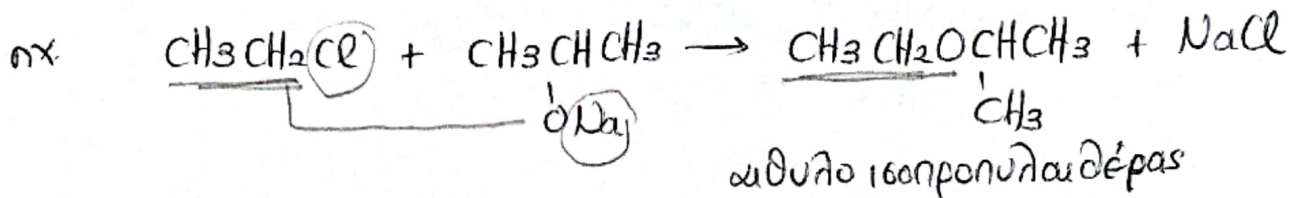
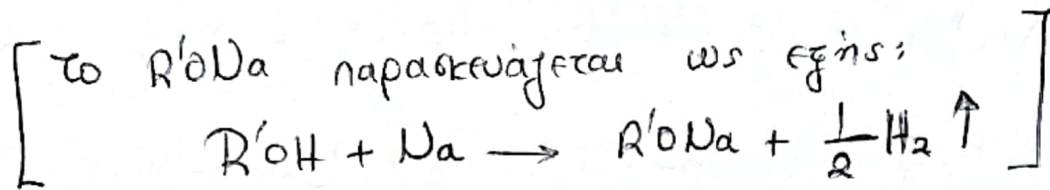
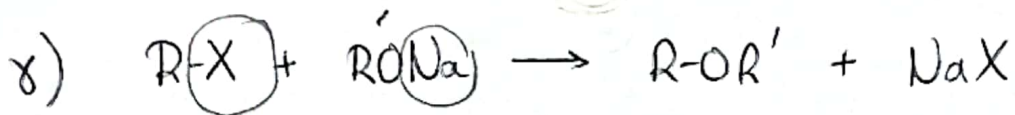


Παρατήρηση:

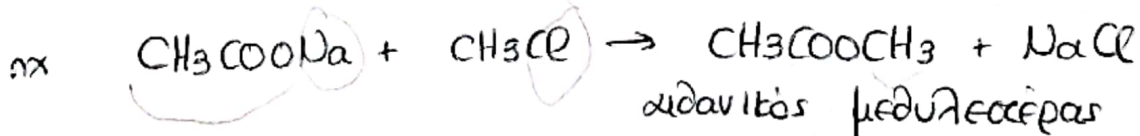
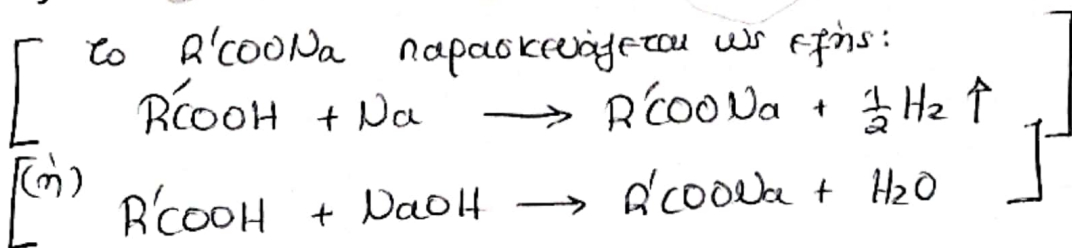
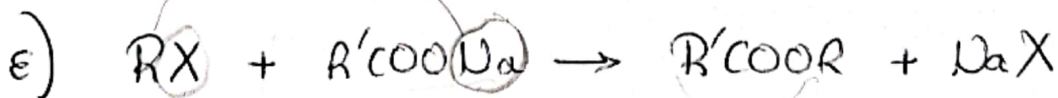
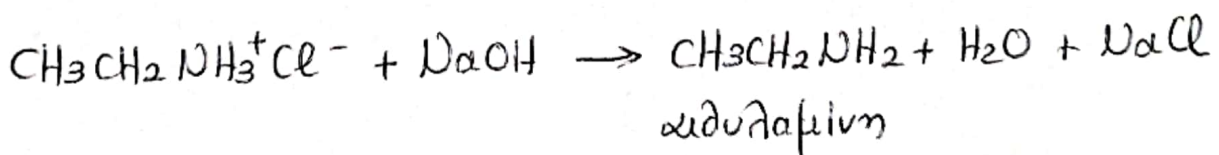
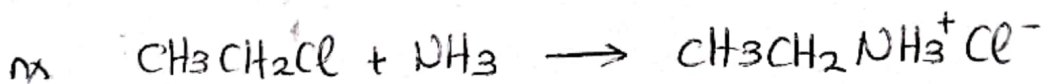
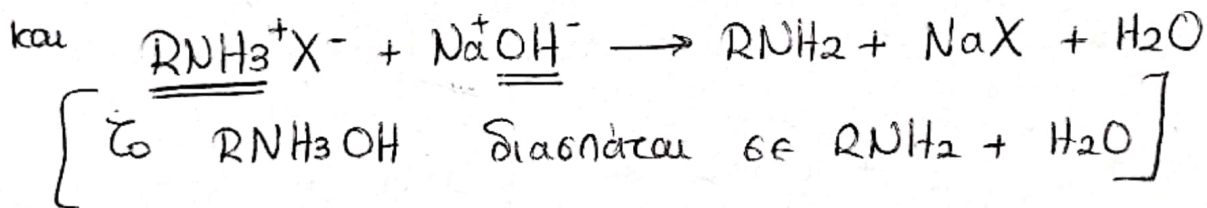
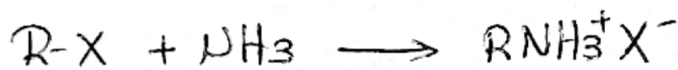
Με επίδραση υδατικού δ/τος NaOH σε αλκυλαλογονίδιο ($C_nH_{2n+1}X$) ευνοείται η αντίδραση υποκατάστασης και ο σχηματισμός αλκοόλης.

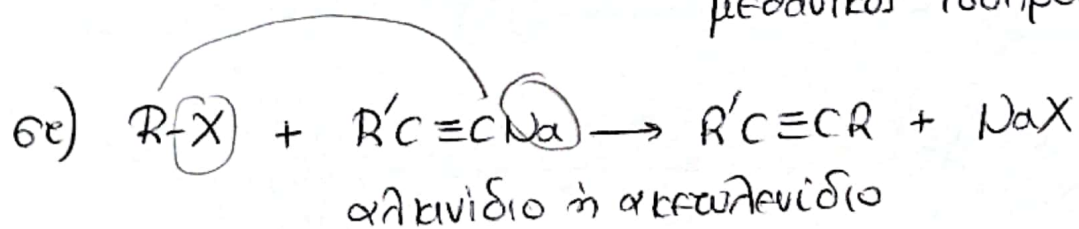
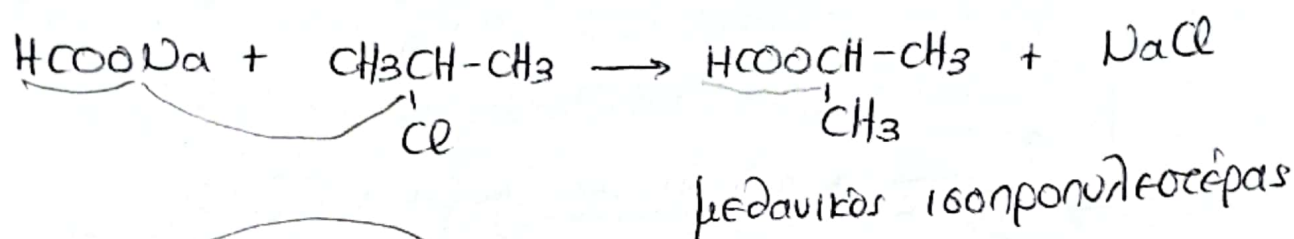
Με επίδραση αλκοολικού δ/τος NaOH σε αλκυλαλογονίδιο ευνοείται η αφυδραλογόνωση και ο σχηματισμός αλκενίου.



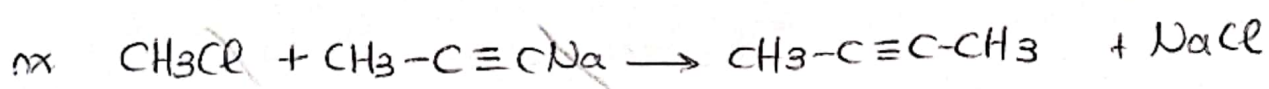
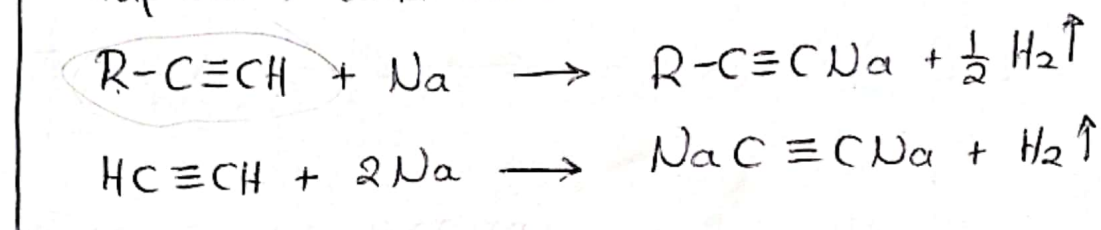


Στην πραγματικότητα: $(\text{RNH}_2 + \text{HX} \rightarrow \text{RNH}_3^+\text{X}^-)$

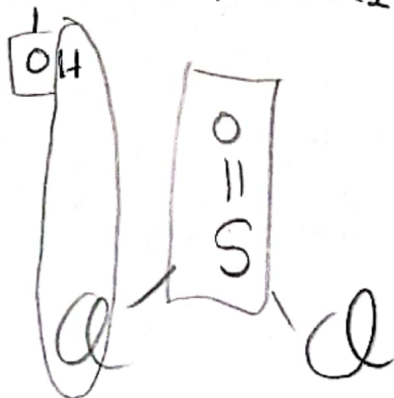
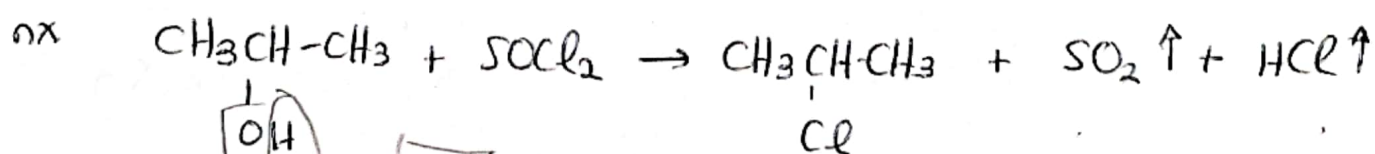
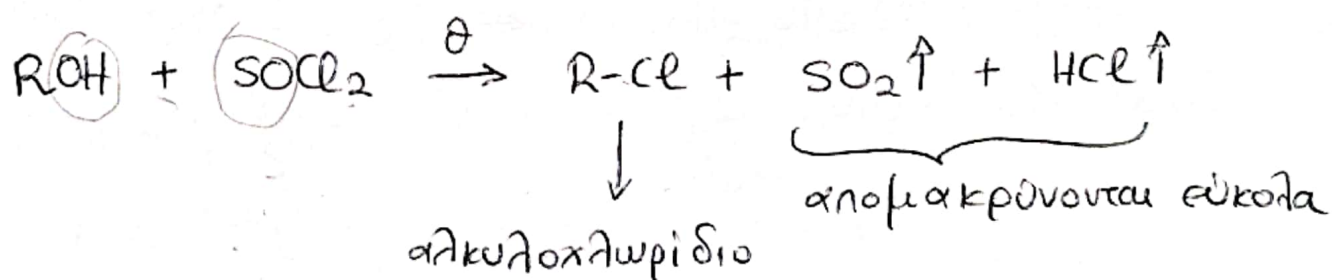




Παρασκευή αλκινιδίου:

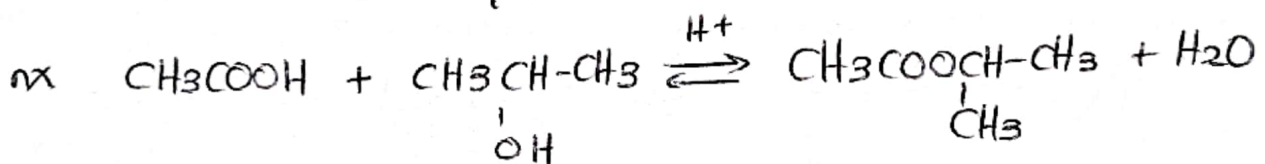
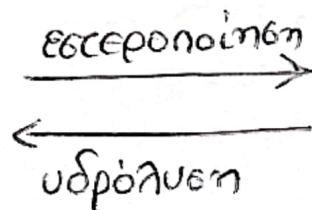
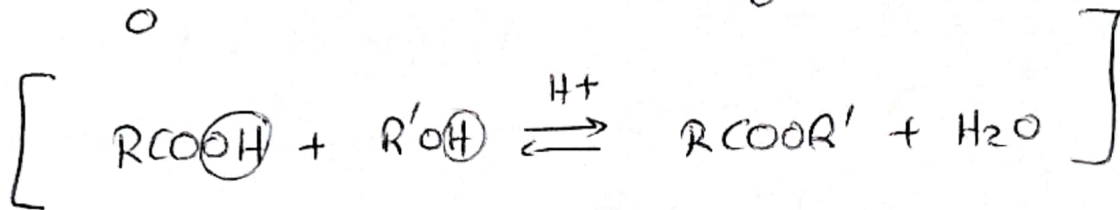
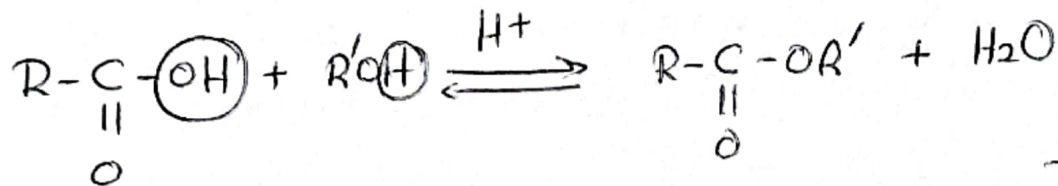


Ⓑ Υποκατάσταση του -OH στις αλκοόλες (ROH)



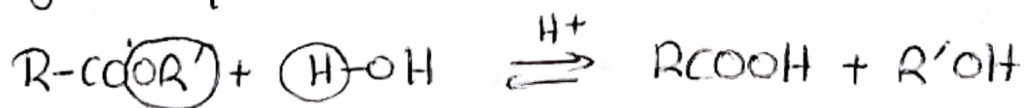
Γ) Υποκατάσταση στα καρβοξυλικά οξέα (RCOOH) και στους εστέρες (RCOOR').

α) Οξέα : Υποκατάσταση του $-\text{OH}$ (Εστεροποίηση)

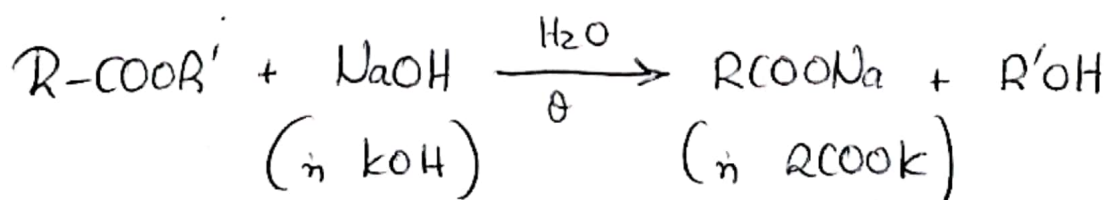


β) Υποκατάσταση του $-\text{OR}'$ στους εστέρες

λ) Όξινη υδρόλυση

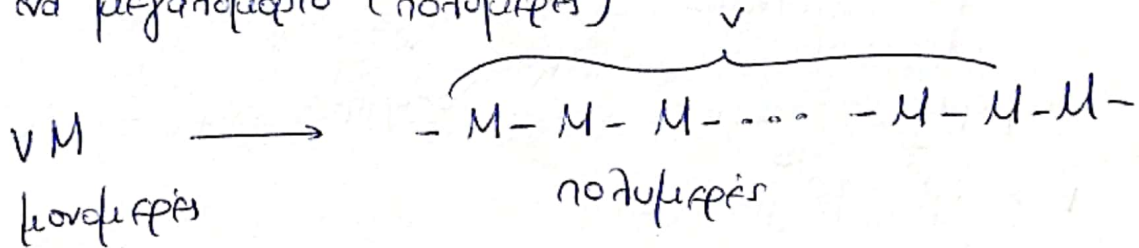


μ) Αλκαλική υδρόλυση ή σαπωνοποίηση :



Δ. Αντιδράσεις πολυμερισμού

Πολυμερισμός: είναι η αντίδραση κατά την οποία πολλά μικρά μόρια (μονομερή), συνενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν ένα μακρομόριο (πολυμερές)



Πολυμερισμός προσθήκης

Τα μονομερή είναι ακόρεστες ενώσεις που περιέχουν στο μόριό τους διπλό δεσμό (π.χ. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Το πολυμερές που προκύπτει ονομάζεται πολυμερές προσθήκης. Το πολυμερές έχει την ίδια εκατοστιαία σύσταση με το μονομερές και ισχύει:

$$M_r \text{ πολυμερούς} = \nu \cdot M_r \text{ μονομερούς}$$

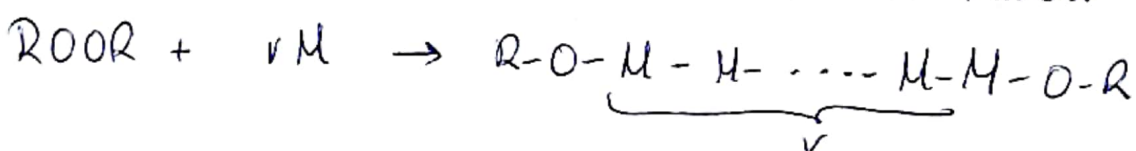
Μηχανισμός πολυμερισμού προσθήκης

Ο πολυμερισμός προσθήκης γίνεται σε κατάλληλες συνθήκες Ρ και Θ, παρουσία καταλυτών.

Ο πολυμερισμός του $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ και των παραγώγων του ($\text{CH}_2=\underset{\text{A}}{\text{CH}}$) ακολουθούν ένα αλυσιδωτό μηχανισμό μέσω

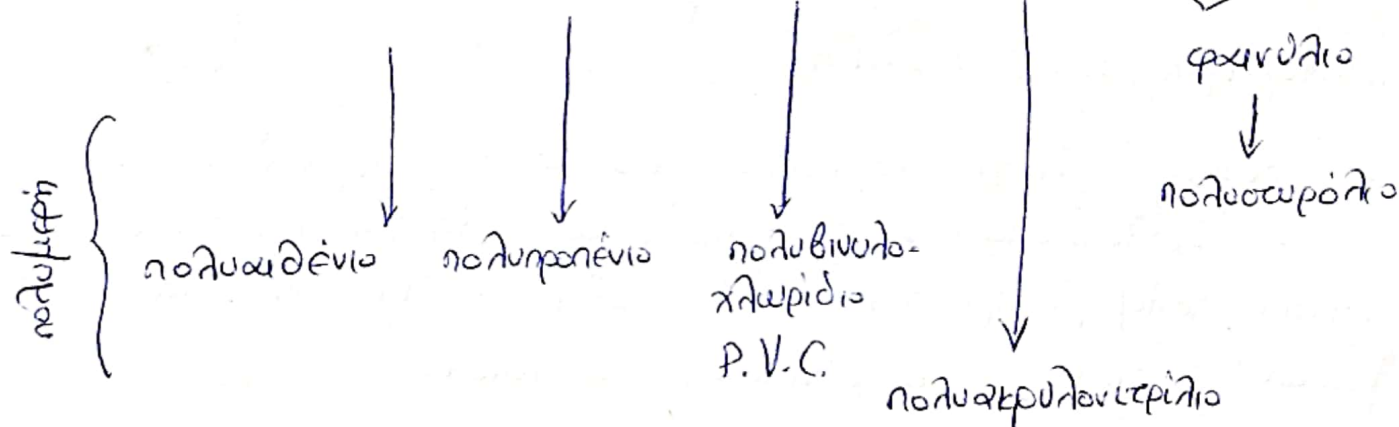
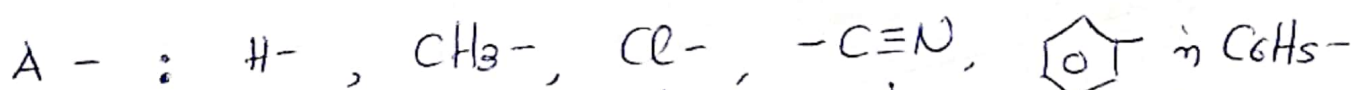
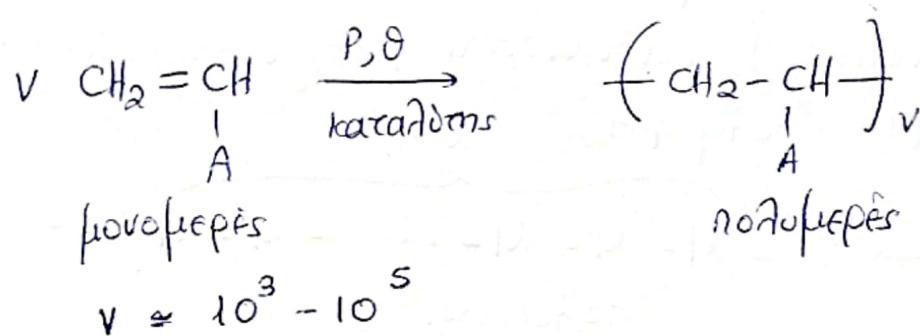
ριγών: (Στάδια) Έναρξη - Διάδοση - τερματισμός

Πολλές φορές ο πολυμερισμός γίνεται παρουσία ενώσεων του τύπου R-O-O-R που διασπώνται και κάνουν τις ρίζες $\text{RO}\cdot$.

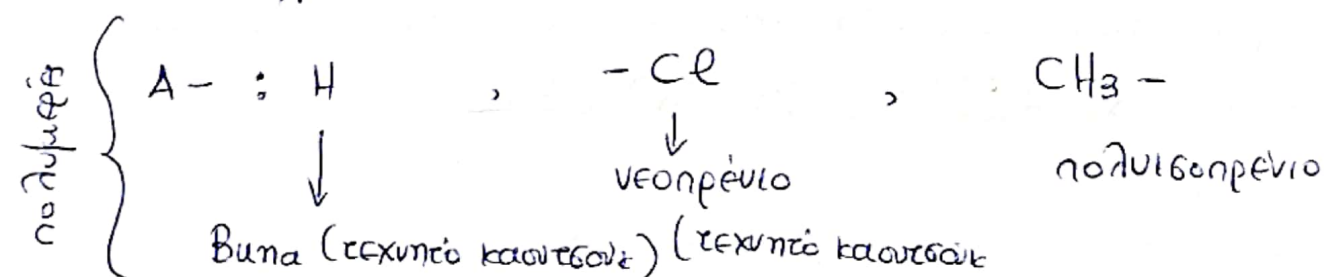
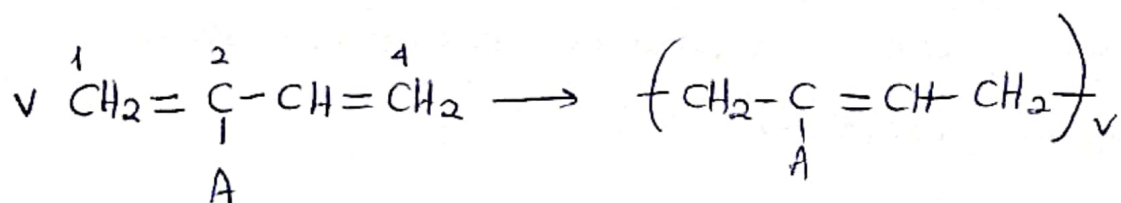
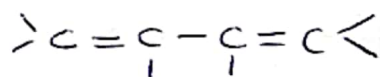


Αναδράσεις πολυμερισμού προσθήκης

α) Πολυμερισμός ενώσεων με τη ρίζα βινύλιο $\text{CH}_2=\text{CH}-$



β) Πολυμερισμός συζυγών αλκαδιενίων (πολυμερισμός 1,4)



Συμπολυμερισμός: Πραγματοποιείται ταυτόχρονα με 2 ή περισσότερα είδη μονομερών