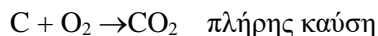


ΘΕΩΡΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ Β' Γ.Ε.Λ. ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

Το **φυσικό αέριο** είναι ένα μίγμα αέριων υδρογονανθράκων με κύριο συστατικό το μεθάνιο, CH_4 (μέχρι και 90%).

Καύση μιας ανόργανης ή οργανικής ουσίας είναι η αντίδραση αυτής με οξυγόνο (ή αέρα), όταν συνοδεύεται από παραγωγή φωτός και θερμότητας.

Κατά την καύση του C σχηματίζεται CO_2 , αν η καύση είναι πλήρης, και CO, αν είναι ατελής.



Αντίστοιχα, το H_2 δίνει H_2O



Κατά την πλήρη καύση υδρογονάνθρακα, π.χ. του προπανίου που περιέχεται στα «γκαζάκια», σχηματίζεται CO_2 και H_2O .

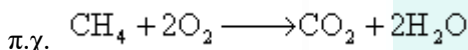
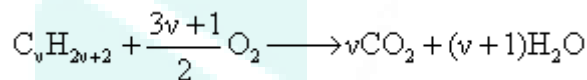
Σε όλες αυτές τις αντιδράσεις καύσης ελευθερώνεται θερμότητα (*εξώθερμες αντιδράσεις*).

Χημικές ιδιότητες αλκανίων

Το CH_4 και όλα τα **αλκάνια είναι αδρανείς ενώσεις**. Σε κατάλληλες όμως συνθήκες μπορούν να δώσουν ορισμένες αντιδράσεις, σημαντικότερες από τις οποίες είναι: η καύση, η πυρόλυση και η υποκατάσταση.

Καύση αλκανίων

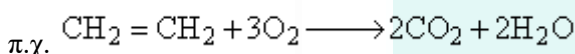
Τα αλκάνια καίγονται με περίσσεια οξυγόνου (ή αέρα) προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Για την έναρξη της αντίδρασης απαιτείται σπινθήρας, ο οποίος ενεργοποιεί τα αντιδρώντα.



Όταν η ποσότητα οξυγόνου δεν είναι επαρκής, η καύση είναι *ατελής*, οπότε σχηματίζονται διάφορα προϊόντα όπως C, CO.

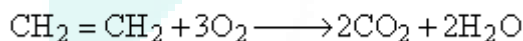
Καύση αλκενίων

Τα αλκένια όταν καίγονται πλήρως δίνουν CO_2 και H_2O .



Καύση αλκινίων

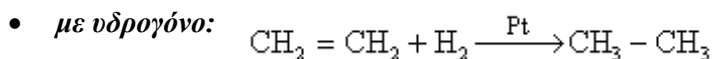
Η τέλεια καύση του C_2H_2 δημιουργεί γαλάζια φλόγα υψηλής θερμοκρασίας (3000°C), η οποία ονομάζεται **οξυακετυλενική φλόγα** και χρησιμοποιείται για την κόλληση και κόψιμο των μετάλλων.



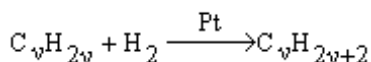
Αντιδράσεις προσθήκης:

Οι αντιδράσεις αυτές είναι της γενικής μορφής:

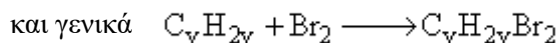
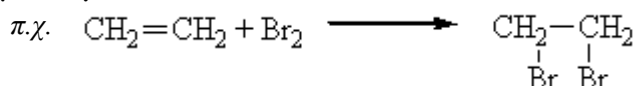
Όπου, X-Y μπορεί να είναι H-H, Br-Br, H-Cl, H-OH.



Η αντίδραση αυτή γίνεται παρουσία καταλύτη, συνήθως Pt και Pd, και ονομάζεται *υδρογόνωση*, και γενικά



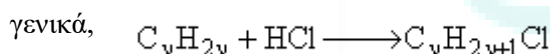
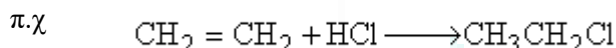
- **με αλογόνο:**



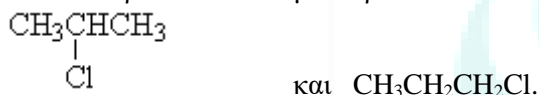
Αν προσθέσουμε αλκένιο σε διάλυμα Br_2 σε τετραχλωράνθρακα, τότε το αλκένιο αντιδρά με το Br_2 και το διάλυμα του Br_2 , από κόκκινο που είναι, αποχρωματίζεται. Την αντίδραση αυτή δεν τη δίνουν τα αλκάνια. Ανάλογες αντιδράσεις προσθήκης με Br_2 δίνουν και άλλοι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες.

Γενικότερα, η προσθήκη Br_2 αποτελεί ένα **απλό εργαστηριακό έλεγχο της ακορεστότητας**, καθώς η **άμεση εξάφάνιση του κόκκινης χροιάς του Br_2 σημαίνει ότι η ένωση είναι ακόρεστη**.

- **με υδραλογόνο**



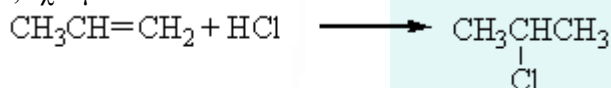
Αν αντιδράσει HCl με προπένιο $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$ είναι δυνατόν να σχηματιστούν δύο προϊόντα:



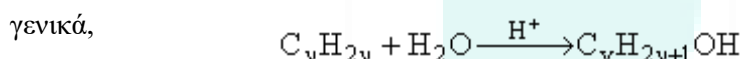
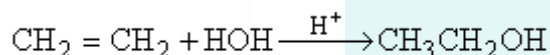
Το κύριο προϊόν της παραπάνω αντίδρασης μεταξύ του προπενίου και υδροχλωρίου προβλέπεται ως εξής:

Σύμφωνα με τον κανόνα του Μαρκοννικον, στις αντιδράσεις προσθήκης μορίων της μορφής HA σε αλκένια, το H προστίθεται κατά προτίμηση στο άτομο του C του διπλού δεσμού που έχει τα περισσότερα άτομα H .

Έτσι, έχουμε:



- **με νερό** (ενυδάτωση αλκενίων)



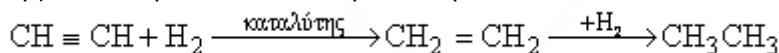
Η αντίδραση αυτή γίνεται παρουσία οξίνου καταλύτη (π.χ. H_2SO_4).

Αντιδράσεις προσθήκης σε αλκίνια

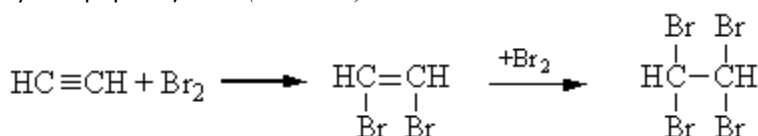
Η προσθήκη γίνεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο ο τριπλός δεσμός μετατρέπεται σε διπλό και στη συνέχεια ο διπλός ανορθώνεται σε απλό.

- **Προσθήκη υδρογόνου**

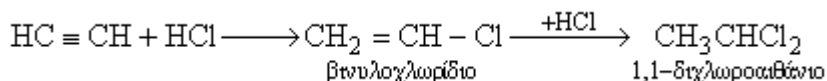
Αυτή γίνεται παρουσία καταλύτη Pt , Pd ή Ni .



- **Προσθήκη αλογόνου (Cl_2 , Br_2)**

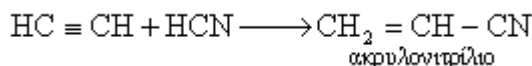


- Προσθήκη υδραλογόνου



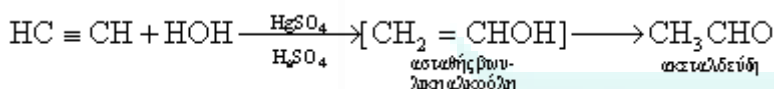
Το ενδιάμεσο προϊόν (βινυλοχλωρίδιο) μπορεί να απομονωθεί και να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή του πολυμερούς PVC.

- Προσθήκη HCN



Ο πολυμερισμός του ακρυλονιτριλίου δίνει προϊόν που χρησιμοποιείται ως τεχνητή υφάνσιμη ύλη (Orlon).

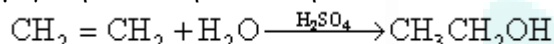
- Προσθήκη H₂O (ενυδάτωση αλκινίων)



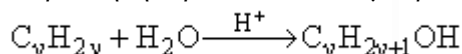
Η βινυλική αλκοόλη που σχηματίζεται αρχικά είναι ασταθής, επειδή στο ίδιο άτομο C υπάρχει και διπλός δεσμός και -OH ομάδα (ενόλη), και μετατρέπεται γρήγορα σε καρβονυλική ένωση.

Παρασκευές αλκοολών με προσθήκη νερού σε αλκένια

Μεγάλες ποσότητες αιθυλικής αλκοόλης παρασκευάζονται σε πετροχημικά εργοστάσια από το **αιθυλένιο** CH₂=CH₂. Το αιθυλένιο, όπως είδαμε, αντιδρά σε ειδικές συνθήκες με νερό παρουσία οξέων (π.χ. θειικό οξύ) και δίνει με μεγάλη απόδοση αιθανόλη.

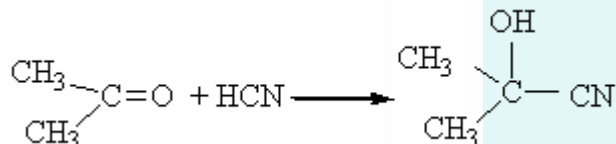


Η προσθήκη νερού σε αλκένια μπορεί να εφαρμοστεί γενικά για τις κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες.



Αντιδράσεις προσθήκης καρβονυλικές ενώσεις

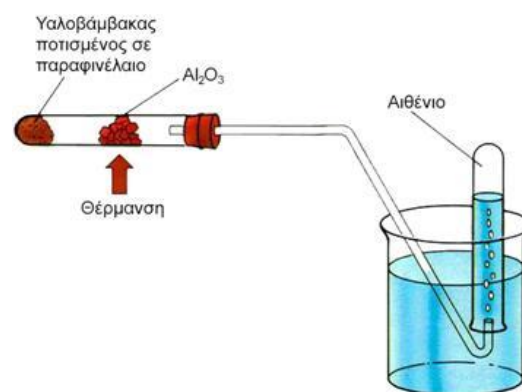
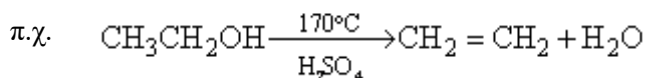
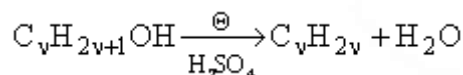
Στο διπλό δεσμό του καρβονυλίου μπορούν να προστεθούν διάφορα μόρια όπως H₂, HCN, κλπ



Παρασκευές αλκενίων

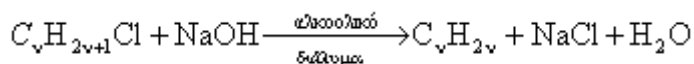
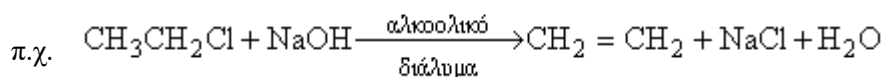
Στο εργαστήριο, με αντιδράσεις απόσπασης. Συνήθως αποσπούμε ένα μόριο νερού από κορεσμένη μονοσθενή αλκοόλη (αφυδάτωση) ή ένα μόριο υδροχλωρίου από αλκυλοχλωρίδια (αφυδραλογόνωση).

- Αφυδάτωση αλκοολών



• Αφυδραλογόνωση αλκυλογλωριδίων

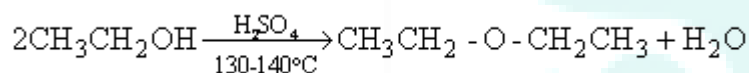
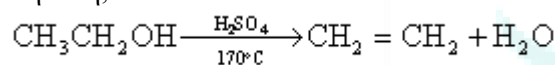
Η αφυδραλογόνωση γίνεται με αλκοολικό διάλυμα NaOH ή KOH.



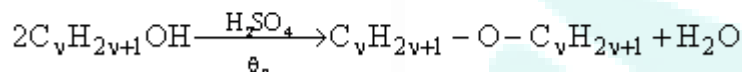
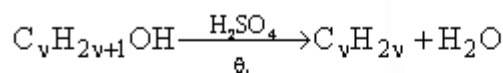
Αφυδάτωση αλκοολών

Οι κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες αφυδατώνονται, όταν θερμαίνονται παρουσία πυκνού H_2SO_4 ή Al_2O_3 , και ανάλογα με τις συνθήκες δίνουν αλκένιο ή αιθέρα.

Δηλαδή,



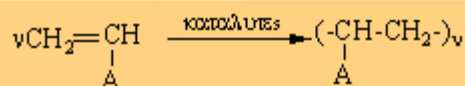
Γενικά:



Η θερμοκρασία αφυδάτωσης των αλκοολών δεν είναι πάντοτε η ίδια, γιατί οι τριτοταγείς αλκοόλες αφυδατώνονται ευκολότερα από τις δευτεροταγείς και αυτές ευκολότερα από τις πρωτοταγείς. Γενικός όμως ισχύει ότι η αφυδάτωση των αλκοολών προς αλκένια γίνεται σε υψηλότερη θερμοκρασία απ' ό,τι η αφυδάτωσή τους προς αιθέρες.

Πολυμερισμός

Πολυμερισμός ονομάζεται η συνένωση μικρών μορίων, που ονομάζονται μονομερή, προς σχηματισμό ενός μεγαλύτερου μορίου, που ονομάζεται πολυμερές. Η γενική αντίδραση πολυμερισμού μιας ένωσης με τύπο $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{A}$ είναι η εξής:



Ο πολυμερισμός αυτός ονομάζεται **πολυμερισμός προσθήκης**.

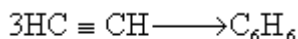
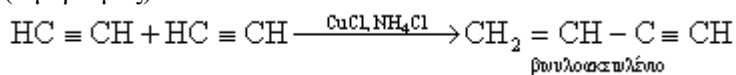
Χαρακτηριστικά παραδείγματα :

Μονομερές	Πολυμερές	Όνομα πολυμερούς	Χρήση
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ Αιθένιο	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_v$	πολυαιθυλένιο ή πολυαιθένιο	πλαστικές σακούλες, πλαστικά δοχεία
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$ Προπένιο	CH_3 $(-\text{CH}-\text{CH}_2-)_v$	πολυπροπυλένιο ή πολυπροπένιο	πλαστικά σχοινιά, αδιάβροχα
$\text{Cl}-\text{CH} = \text{CH}_2$ Βινυλογλωρίδιο	Cl $(-\text{CH}-\text{CH}_2-)_v$	πολυβινυλογλωρίδιο	δίσκοι γραμμοφώνου, πλαστικοί σωλήνες
$\text{CN}-\text{CH} = \text{CH}_2$ Ακρυλονιτρίλιο	CN $(-\text{CH}-\text{CH}_2-)_v$	πολυακρυλονιτρίλιο	τεχνητό μαλλί (orlon)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}_2$ Στυρόλιο	C_6H_5 $(-\text{CH}-\text{CH}_2-)_v$	πολυστυρόλιο	διογκωμένα πλαστικά για μόνωση



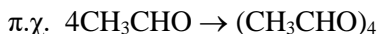
Πολυμερισμός ακετυλενίου

Το HCCH μπορεί να πολυμεριστεί σε κατάλληλες συνθήκες σε βενζόλιο (τριμερισμός) ή σε βινυλοακετυλένιο (διμερισμός).



Αντιδράσεις πολυμερισμού αλδεϋδών

Οι αλδεϋδες πολυμερίζονται σε όξινο περιβάλλον, ενώ οι κετόνες όχι.

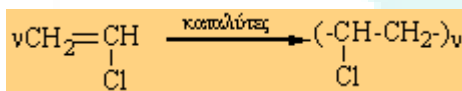


Η ένωση $(\text{CH}_3\text{CHO})_4$ ονομάζεται μεταλδεϋδη ή στερεό οινόπνευμα.

Πολυμερή προσθήκης

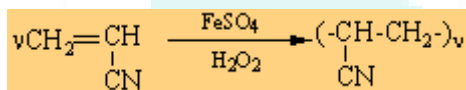
Από το μηχανισμό της αντίδρασης πολυμερισμού προσθήκης φαίνεται ότι οι καλύτερες πρώτες ύλες (μονομερή) είναι τα αλκένια. Έτσι πράγματι τα πρώτα και πολύ σπουδαία πολυμερή προέκυψαν από το $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ και $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (πολυαιθυλένιο και πολυπροπυλένιο αντίστοιχα).

Το χλωροαιθένιο ή βινυλοχλωρίδιο, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, πολυμεριζόμενο δίνει ένα πολυμερές γνωστό ως PVC (ΠολυΒινυλοΧλωρίδιο) :



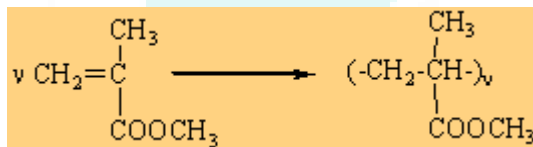
Το PVC έχει μέση σχετική μοριακή μάζα 1 500 000 και είναι ένα σκληρό και ανθεκτικό υλικό. Με την μορφή αυτή χρησιμοποιείται για την παρασκευή σωλήνων, δίσκων φωνογράφου (pick-up) κ.λ.π. Αν αναμιχθεί με εστέρες, μπορεί να γίνει πιο μαλακό (για το λόγο αυτό οι εστέρες λέμε ότι δρουν σαν πλαστικοποιητές). Το πλαστικοποιημένο PVC χρησιμοποιείται για την παρασκευή δέρματος βινυλικού από το οποίο κατασκευάζονται πλαστικά αδιάβροχα, πετάσματα μπάνιου (κουρτίνες) κλπ.

Πολυμερισμός του *ακρυλονιτριλίου*, $\text{CH}_2=\text{CHCN}$, δίνει το πολυακρυλονιτρίλιο το οποίο διαλυόμενο σε κατάλληλο διαλύτη (το διμεθυλοφορμαμίδιο) μπορεί να δώσει συνθετικές υφάνσιμες ίνες (Orlon).

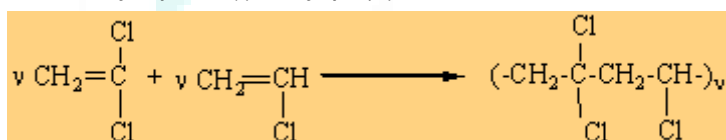


Το Teflon παράγεται από τον πολυμερισμό του τετραφθοροαιθυλενίου, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ παρουσία Fe^{2+} , H_2O_2 και H_2O . Το Teflon έχει σημείο τήξης 327 °C που είναι ασυνήθιστα υψηλό για πολυμερές προσθήκης. Είναι αδρανές στα χημικά αντιδραστήρια και έχει πολύ μικρό συντελεστή τριβής .

Ένα πολυμερές με εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες παράγεται από τον πολυμερισμό του μεθακρυλικού μεθυλίου, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$.



Από τον συμπολυμερισμό βινυλοχλωριδίου και 1,1-διχλωροαιθυλενίου (βινυλιδενχλωρίδιο) παράγεται το κυριότερο υλικό κατασκευής ειδών συσκευασίας περιτυλίγματος τροφίμων:



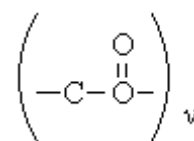
Οι ιδιότητες των πολυμερών προσθήκης όπως, η κρυσταλλική ή όχι δομή τους, το σημείο τήξης ή καλύτερα μαλάκυνσής τους, η πυκνότητα και οι μηχανικές τους ιδιότητες εξαρτώνται σε μέγιστο βαθμό από τις συνθήκες παραγωγής τους. Αυτές τελικά διαμορφώνουν την στερεοχημεία του πολυμερούς. Με τη χρήση των λεγομένων καταλυτών Ziegler-Natta είναι πλέον δυνατός ο στερεοχημικός έλεγχος του παραγόμενου πολυμερούς.

Πολυμερή συμπύκνωσης

Εκτός από τις πρωτεΐνες που αναφέρθηκαν σε προηγούμενη παράγραφο, τα πλέον σημαντικά πολυμερή συμπύκνωσης είναι τα *πολυαμίδια*, οι *πολυεστέρες* και οι *ρητίνες της φορμαλδεΐδης*.

Τα πολυαμίδια (–NH–CO–)_n

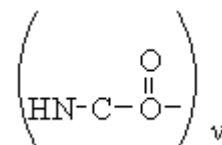
Η έρευνα για ένα συνθετικό υλικό με ιδιότητες ανάλογες με εκείνες του *μεταξιού* οδήγησαν στην ανακάλυψη μιας ολόκληρης οικογένειας **συνθετικών πολυαμιδίων** γνωστών με το γενικό όνομα Nylon. Ένα από τα πιο σημαντικά Nylon είναι το Nylon 6,6. Αυτό μπορεί να παρασκευαστεί από ένα δικαρβονικό οξύ με έξι άτομα άνθρακα (το πρώτο 6 στην ονομασία), το *αδιπικό οξύ* και από μία *διαμίνη* με έξι άτομα άνθρακα (το δεύτερο 6...), την *εξαμεθυλενοδιαμίνη*. Στη βιομηχανική παραγωγή αυτές οι δύο ενώσεις αντιδρούν σε ισομοριακές αναλογίες ώστε να δώσουν ένα 1:1 άλας. Στη συνέχεια το άλας αυτό (λέγεται και *άλας του Nylon*) θερμαίνεται στους 270 °C και σε πίεση » 17 atm, οπότε πολυμερίζεται προς το πολυαμίδιο (Nylon).



Το Nylon 6,6 το οποίο παράγεται με αυτές τις συνθήκες έχει σχετική μοριακή μάζα περίπου 10 000 και σημείο τήξης κοντά στους 250 °C. Όταν τακεί μπορεί να μορφοποιηθεί σε ίνες οι οποίες στη συνέχεια επιμηκύνονται μηχανικά σε μήκος 4ιο του αρχικού τους. Αυτή η επεξεργασία αυξάνει πολύ της μηχανικές του ιδιότητες.

Πολυεστέρες

Ένας από τους σπουδαιότερους πολυεστέρες είναι και ο *πολυαιθυλένοτερεφθαλικός*, ο οποίος δόθηκε ως παράδειγμα πολυμερούς συμπύκνωσης. Εκτός από την παραπάνω αντίδραση, ο πολυεστέρας αυτός μπορεί να παρασκευαστεί και με αντίδραση *μετεστεροποίησης* και μετά πολυμερισμό του νέου εστέρα. Έτσι, αρχικά θερμαίνεται (» 200 °C) διμέθυλο τερεφθαλικός εστέρας με περίσσεια *αιθυλένο γλυκόλης* (το γνωστό και ως αντιψυκτικό στα ψυγεία των αυτοκινήτων). Έτσι προκύπτει ο νέος εστέρας, ο οποίος στη συνέχεια πολυμερίζεται προς τον πολυαιθυλένοτερεφθαλικό πολυεστέρα. Με μορφή υφανσίμων, συνθετικών ινών είναι γνωστός με τα ονόματα Dacron και Terylene.



Πολυουρεθάνες

Μία ουρεθάνη παράγεται από την αντίδραση μιας αλκοόλης με ένα *ισοκυανικό ομόλογο*:

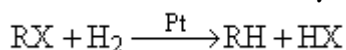
$\text{R}-\text{OH} + \text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}' \rightarrow \text{R}-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}'$ (ουρεθάνη). Οι πολυουρεθάνες συνήθως παράγονται με αντίδραση μιας *διόλης* (πολυμερές με πρωτοταγείς –OH με ένα *δισοκυανικό παράγωγο*, το οποίο συνήθως είναι το *τολουολο-2,4-δισοκυανικό*. Προσθήκη μικρής ποσότητας νερού στο μίγμα που πολυμερίζεται προκαλεί μερική υδρόλυση του $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ προς CO_2 . Αυτό δημιουργεί τον *αφρό της πολυουρεθάνης*.

Πολυμερή φορμαλδεΐδης- φαινόλης .

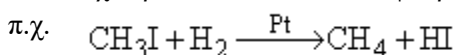
Ένα από τα πρώτα συνθετικά πολυμερή τα οποία παρήχθησαν ήταν και ένα πολυμερές (ή ρητίνη) γνωστό ως *βακελίτης*. Αυτός παράγεται με αντίδραση συμπύκνωσης μεταξύ φαινόλης, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ και $\text{HCH}=\text{O}$ με καταλύτες οξέα ή βάσεις. Το παραγόμενο πολυμερές έχει πολύ υψηλό σημείο τήξης και είναι μονωτικό του ηλεκτρισμού.

Γενικές παρασκευές αλκανίων με υποκατάσταση ή αντικατάσταση κάποιων ομάδων από άλλες

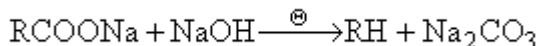
- Από τα *αλκυλαλογονίδια RX* με *αντικατάσταση του αλογόνου από υδρογόνο*.



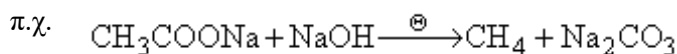
Από τα αλκυλαλογονίδια δραστικότερα είναι τα αλκυλοϊωδίδια, ακολουθούν τα αλκυλοβρωμίδια και αλκυλογλωρίδια, ενώ τα αλκυλοφθορίδια είναι τελείως αδρανή.



- Με θέρμανση των με νάτριο ή κάλιο αλάτων κορεσμένων μονοκαρβοξυλικών οξέων ($RCOONa$ ή $RCOOK$) με στερεό $NaOH$ ή KOH .

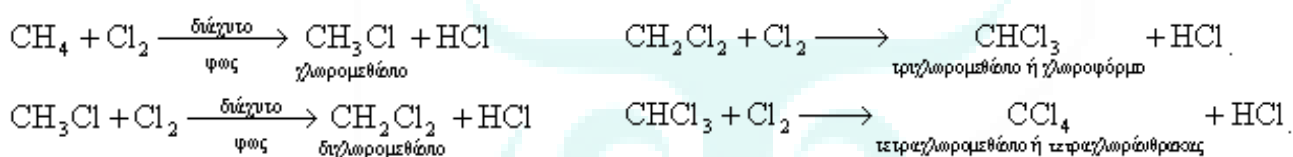


Η μέθοδος αυτή ονομάζεται **αποκαρβοξυλίωση** και το αλκάνιο που προκύπτει έχει 1 άτομο C λιγότερο από το άλας.



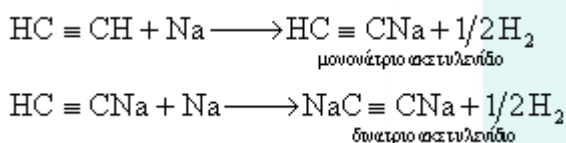
Υποκατάσταση Η αλκανίων

Σε ορισμένες συνθήκες είναι δυνατό να υποκατασταθούν ένα ή περισσότερα υδρογόνα ενός αλκανίου από άλλα στοιχεία ή ομάδες στοιχείων. Από όλες αυτές τις αντιδράσεις ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η **αλογόνωση** (και ειδικότερα η χλωρίωση), η οποία είναι μια **φωτοχημική αντίδραση**, δηλαδή γίνεται παρουσία φωτός. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αλογόνωσης είναι η χλωρίωση του μεθανίου. Στο διάχυτο φως γίνεται σταδιακή υποκατάσταση των ατόμων υδρογόνου του μεθανίου από άτομα χλωρίου.

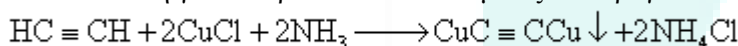


Αντιδράσεις όξινου υδρογόνου αλκινίων

Τα υδρογόνα του $HCCH$, και γενικότερα τα υδρογόνα που είναι συνδεδεμένα με τον C του τριπλού δεσμού, είναι ευκίνητα (όξινα H) και εύκολα μπορούν να αντικατασταθούν από άτομα μετάλλων. Τα προϊόντα αυτής της αντικατάστασης ονομάζονται **ακετυλενίδια**. Απ' αυτά σημαντικότερο είναι το ανθρακασβέστιο (CaC_2). Άλλα χαρακτηριστικά παραδείγματα ακετυλενιδίων είναι αυτά του Na ή K

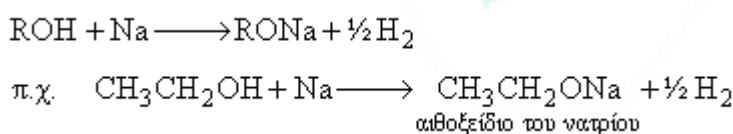


Τέλος, ο σχηματισμός του χαλκοακετυλενιδίου (καστανέρυθρο ίζημα) χρησιμοποιείται για την ανίχνευση του ακετυλενίου ή γενικότερα των αλκινίων με όξινο υδρογόνο.



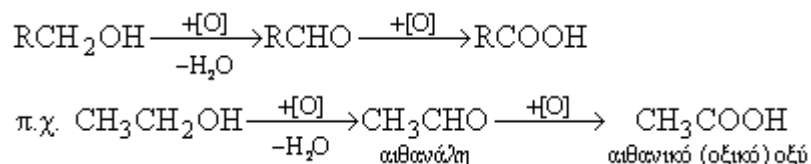
Αντίδραση με δραστικά μέταλλα του Η του OH των αλκοολών

Το υδρογόνο του υδροξυλίου των αλκοολών μπορεί να αντικατασταθεί από δραστικό μέταλλο, συνήθως Na ή K, οπότε σχηματίζονται οργανικές ενώσεις που ονομάζονται **αλκοξειδία**. Οι αντιδράσεις αυτές αποδεικνύουν τον όξινο χαρακτήρα που έχουν οι αλκοόλες

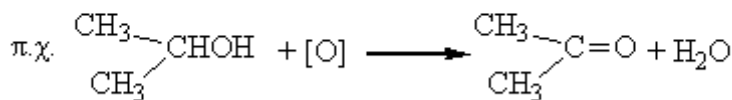
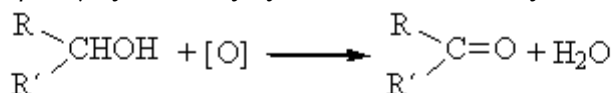


Οξειδωση αλκοολών

Οι πρωτοταγείς αλκοόλες οξειδώνονται σε αλδεύδες και οι αλδεύδες σε οξέα:



Οι δευτεροταγείς αλκοόλες οξειδώνονται σε κετόνες.



προπανόνη ή διμεθυλοκετόνη ή ακετόνη

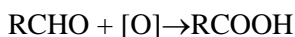


Οι κετόνες και οι τριτοταγείς αλκοόλες δεν οξειδώνονται παρά κάτω από πολύ έντονες οξειδωτικές συνθήκες, οπότε διασπώνται.

Για την οξείδωση των αλκοολών στο εργαστήριο χρησιμοποιούμε συνήθως διάλυμα KMnO_4 (υπερμαγγανικού καλίου) ή διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (διχρωμικού καλίου) παρουσία οξέος. Στις αντιδράσεις που αναφέραμε το οξειδωτικό το συμβολίζουμε με $[\text{O}]$, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι γίνεται η οξείδωση με αέριο οξυγόνο O_2 . Στη βιομηχανία η οξείδωση των αλκοολών επιτυγχάνεται με αέριο O_2 (αέρα) παρουσία ειδικών καταλυτών. Αλκοτέστ εξάλλου μπορεί να γίνει με βάση την αλλαγή χρώματος που προκαλεί η οξείδωση της αλκοόλης σε οξιμισμένο $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (από πορτοκαλί σε πράσινο).

Αντιδράσεις οξείδωσης αλδευδών

Όπως είδαμε, οι αλδεύδες οξειδώνονται εύκολα σε οξέα.



Αντίθετα, οι κετόνες οξειδώνονται πολύ δύσκολα και δίνουν κάτω από έντονες συνθήκες οξείδωσης συνήθως μίγματα οργανικών οξέων με λιγότερα άτομα άνθρακα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η οξείδωση αλδευδών από **ήπια οξειδωτικά μέσα**, όπως είναι:

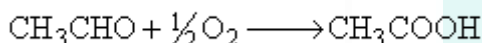
- το αντιδραστήριο Fehling (Φελίγγειο υγρό), που είναι αλκαλικό διάλυμα ιόντων Cu^{2+} και το οποίο οδηγεί σε ερυθρό ίζημα Cu_2O .
- το αντιδραστήριο Tollens, που είναι αμμωνιακό διάλυμα AgNO_3 και το οποίο δίνει κάτοπτρο Ag .

Οι δύο παραπάνω αντιδράσεις χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση των αλδευδών.

Βιομηχανική παρασκευή οξικού οξέος

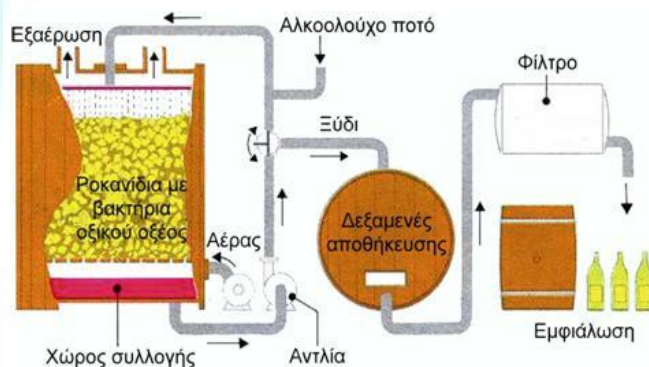
Το «βιομηχανικό» οξικό οξύ, που αποβλέπει στη σύνθεση άλλων προϊόντων, όπως π.χ. του πολυοξικού βινυλεστέρα παρασκευάζεται

α. με καταλυτική οξείδωση αλκανίων (π.χ. βουτάνιο C_4H_{10})



β. με καταλυτική οξείδωση ακεταλδεύδης.

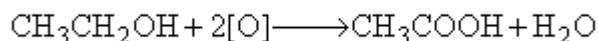
γ. από μεθανόλη με επίδραση CO παρουσία καταλυτών

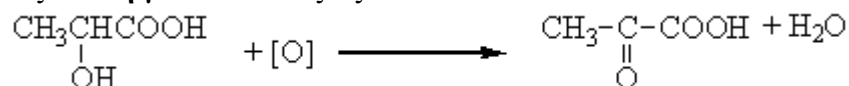


Το ζίδι είναι διάλυμα οξικού οξέος, το οποίο παρασκευάζεται από τη ζύμωση κρασιού ή άλλου αλκοολούχου ποτού μικρής περιεκτικότητας σε οινόπνευμα (περίπου 5%-8%). Κατά τη διεργασία αυτή λαμβάνει χώρα οξείδωση της αιθυλικής αλκοόλης προς οξικό οξύ παρουσία του ενζύμου αλκοολοξειδάση.

Εργαστηριακή παρασκευή οξικού οξέος

Με οξείδωση της αιθυλικής αλκοόλης με τα κατάλληλα οξειδωτικά μέσα.



Οξείδωση γαλακτικού οξέος

Το γαλακτικό οξύ, ως δευτεροταγής αλκοόλη, οξειδώνεται προς *πυροσταφυλικό οξύ*, το οποίο είναι ένα κετονοξύ με μεγάλη βιολογική σημασία.

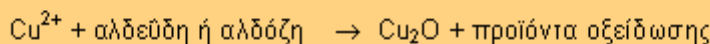
Αναγωγικές ιδιότητες των μονοσακχαριτών.

Από χημική σκοπιά, η κύρια ιδιότητα των μονοσακχαριτών είναι ο *αναγωγικός* χαρακτήρας τους. Αυτός οφείλεται στην παρουσία χαρακτηριστικών ομάδων που είναι γνωστές για τις αναγωγικές τους ιδιότητες, όπως π.χ. η αλδεϋδομάδα -CH=O .

Έτσι ένας αριθμός οξειδωτικών μέσων χρησιμοποιήθηκαν για την **ταυτοποίηση** των χαρακτηριστικών ομάδων των υδατανθράκων. Αυτά τα μέσα συνέβαλαν στην αποκάλυψη της δομής τους αλλά και στην **σύνθεσή** τους στο εργαστήριο. Μεταξύ αυτών σημαντικά είναι τα αντιδραστήρια των Fehling και Benedict (το οποίο είναι μία παραλλαγή του αντιδραστήριου του Fehling) καθώς και του Tollens. Τα αντιδραστήρια αυτά οξειδώνουν και συνεπώς δίνουν, κατά την κλασική έκφραση, θετική αντίδραση (ή θετική δοκιμασία, test) με τις **αλδεϋδες** και τις **α-υδροξυκετόνες**. Συνεπώς, από τους υδατάνθρακες, αντιδρούν θετικά μόνο οι **αλδόζες** και οι **α-υδροξυκετόζες** (βλέπε κεφάλαιο 3).

Τα αντιδραστήρια *Fehling* και *Benedict* ανάγονται προς ένα κεραμέρυθρο ίζημα από Cu_2O ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$), όταν οξειδώνουν αλδεϋδες σε αλκαλικά διαλύματα. Οι α-υδροξυ-κετόνες σε αλκαλικά διαλύματα μετατρέπονται σε αλδεϋδες και συνεπώς αντιδρούν και αυτές θετικά.

Σχηματικά η αντίδραση είναι :



Η δημιουργία λοιπόν του κεραμέρυθρου ιζήματος είναι μία αδιάψευστη ένδειξη θετικής αντίδρασης. Στην περίπτωση του αντιδραστήριου του Tollens σχηματίζεται το λεγόμενο *κάτοπτρο αργύρου*.

Υδατάνθρακες οι οποίοι αντιδρούν θετικά με τα παραπάνω αντιδραστήρια λέγονται και *αναγωγικά σάκχαρα* (ή ανάγοντα σάκχαρα). Τέτοια είναι όσα στην δομή τους περιέχουν αλδεϋδομάδα ή α-υδροξυ-κετοομάδα. Υδατάνθρακες οι οποίοι δεν αντιδρούν με αυτά λέγονται *μη αναγωγικά σάκχαρα* και δεν περιέχουν τις παραπάνω ομάδες. Τα παραπάνω επώνυμα αντιδραστήρια έχουν σημαντική διαγνωστική αξία. Μάλιστα το αντιδραστήριο του Benedict χρησιμοποιείται και για ποσοτικούς προσδιορισμούς της γλυκόζης στο αίμα και στα ούρα. Αναγωγικές ιδιότητες παρουσιάζουν τα απλά σάκχαρα και από τους ολιγοσακχαρίτες μόνο εκείνοι οι οποίοι έχουν ελεύθερο καρβονύλιο. Το καλαμοσάκχαρο π.χ. δεν είναι *αναγόμενο σάκχαρο*. Οι πολυσακχαρίτες δεν εμφανίζουν αναγωγικές ιδιότητες.

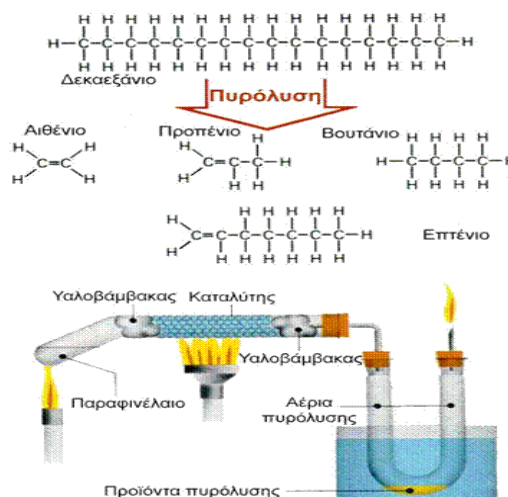
Διάφορες αντιδράσεις αναφέρονται στα σχολικά βιβλία που δεν υπάγονται σε καμιά από τις παραπάνω κατηγορίες όπως:

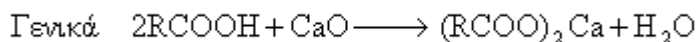
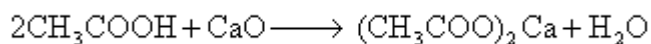
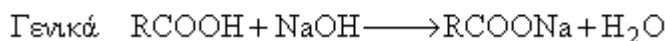
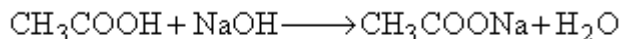
Πυρόλυση αλκανίων.

Πυρόλυση αλκανίων είναι η θερμική διάσπαση *απουσία* αέρα κάτω από πίεση, με ή χωρίς καταλύτη, που οδηγεί σε μίγματα κορεσμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων με μικρότερη σχετική μοριακή μάζα ή σε ισομερείς με διακλαδισμένη αλυσίδα

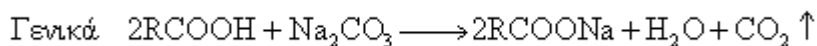
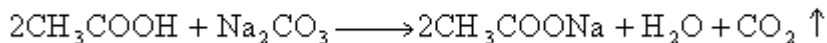
Όξινος χαρακτήρας. Αυτός εκφράζει το σύνολο των ιδιοτήτων που οφείλονται στην ικανότητα των οξέων να δημιουργούν σε υδατικά διαλύματα κατιόντα H^+ . Οι ιδιότητες αυτές των οξέων είναι :

- Έχουν ξινή γεύση και αλλάζουν το χρώμα των δεικτών.
- Αντιδρούν με βάσεις και βασικά οξειδία.

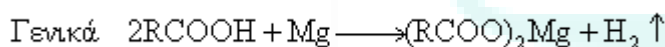
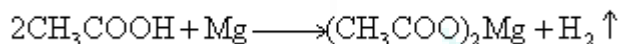




- Διασπούν τα ανθρακικά άλατα και ελευθερώνουν CO_2 (ανίχνευση οξέων).

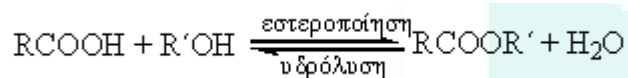
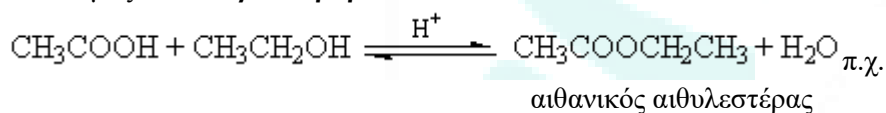


- Αντιδρούν με μέταλλα δραστικότερα από το H.



Εστεροποίηση

Οι αλκοόλες δε δημιουργούν ιοντικά διαλύματα και επομένως δε θεωρούνται βάσεις. Οι αλκοόλες όμως αντιδρούν με οξέα και, ενώ η αντίδραση επιφανειακά μοιάζει με την εξουδετέρωση, ουσιαστικά είναι τελείως διαφορετική απ' αυτή και ονομάζεται *εστεροποίηση*.



Γενικά η εστεροποίηση μεταξύ κορεσμένου μονοκαρβοξυλικού οξέος και κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης δίνεται από τη χημική εξίσωση