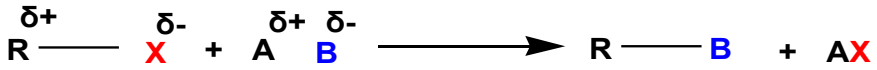
3. Αντιδράσεις υποκατάστασης (αντικατάστασης)

Στις αντιδράσεις αντικατάστασης μετέχουν πάντα δύο αντιδρώντα που ανταλλάσουν κάποιο τμήμα τους για να σχηματιστούν δύο νέα προϊόντα, σύμφωνα με το σχήμα:



Αντιδράσεις αντικατάστασης των αλκυλαλογονιδίων (RX: με X: Cl, Br, I)

Τα αλκυλαλογονίδια είναι πολύ δραστικές ενώσεις, και οδηγούν μέσω κατάλληλων αντιδράσεων, στο σχηματισμό πολλών κατηγοριών οργανικών ενώσεων. Αυτό οφείλεται στην ισχυρή πόλωση του δεσμού ομοιοπολικού δεμού άνθρακα – αλογόνου C-X που περιέχεται στο μόριό τους.

Η δραστικότητα των αλκυλαλογονιδίων ακολουθεί τη σειρά:

RI > RBr > RC l > RF.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΕ NaOH ΠΡΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΑΛΚΟΟΛΩΝ

$$R - X + NaOH \rightarrow R - OH + NaX$$

Παρατήρηση !!!

Για την αντίδραση χρησιμοποιείται ***υδατικό διάλυμα NaOH***. Αν χρησιμοποιηθεί ***αλκοολικό διάλυμα NaOH*** αντί για ***υδατικό*** διάλυμα NaOH τότε γίνεται ***απόσπαση*** αντί για ***αντικατάσταση.***

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΕ KCN ΠΡΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΝΙΤΡΙΛΙΩΝ

$$R - X + KCN \rightarrow R - CN + KX$$

Συνθήκες Αντίδρασης: Η αντίδραση γίνεται σε όξινο ή βασικό περιβάλλον

Ονοματολογία νιτριλίων: Τα νιτρίλια της μορφής RCN ονομάζονται με βάση ***το συνολικό αριθμό των ατόμων άνθρακα***, δηλαδή όλων των ατόμων άνθρακα του αλκιλίου R και του ατόμου άνθρακα της κυανομάδας –CN ***και τη κατάληξη –νιτρίλιο***. Για παράδειγμα το νιτρίλιο CH_3CN ονομάζεται ***αιθανονιτρίλιο.***

Παναγιώτης Αθανασόπουλος
Χημικός – Διδάκτωρ Πανεπιστημίου Πατρών

Παρατήρηση !!!

Η αντίδραση μπορεί να συνεχιστεί αν προσθέσω νερό, οπότε σχηματίζεται καρβοξυλικό οξύ:

$$R-CN + 2H_2O \longrightarrow R-COOH + NH_3$$

1.3 Αντίδραση με αλκοξείδιο του Νατρίου (RONα) προς σχηματισμό αιθέρα

$$R-X + RONα \rightarrow R-OR + NαX$$

Παρατήρηση !!!

Αν στα αντιδρώντα το αλκυλαλογονίδιο RX έχει διαφορετικό αλκύλιο από το αλκοξείδιο του νατρίου R΄ONa $(R \neq R')$, τότε σχηματίζεται μικτός αιθέρας. Για παράδειγμα:

$$CH_3Cl + CH_3CH_2ONa \rightarrow NaCl + CH_3OCH_2CH_3$$

1.4 Αντίδραση με αμμωνία (NH_3) οπότε παίρνουμε αμίνες

$$\overset{\delta+}{R}-\overset{\delta-}{X} + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{NH_2} \longrightarrow R-NH_2 + H-X$$

Παρατήρηση !!!

Στην παραπάνω αντίδραση, αν χρησιμοποιηθούν ***ισομοριακές ποσότητες αντιδρώντων***, η αμμωνία NH_3 αντιδρά με το υδροχλωρικό οξύ HCl και παράγει το αμμωνιακό άλας RNH_4^+. Αν χρησιμοποιηθεί περίσσεια αμίνης ή κάποια άλλη βάση τότε το αμμωνιακό άλας μετατρέπεται στην αμίνη:

$$\overset{\delta+}{R}-\overset{\delta-}{X} + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{NH_2} \longrightarrow R-NH_3^+X^- \xrightarrow{+\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{NH_2}} R\text{-}NH_2 + NH_4^+X^-$$

1.5 Με άλατα καρβοξυλικών οξέων προς σχηματισμό εστέρων

$$RCOONα + X - R \rightarrow RCOOR + NαX$$

Παναγιώτης Αθανασόπουλος
Χημικός – Διδάκτωρ Πανεπιστημίου Πατρών

1.6. Με ακετυλίδια προς σχηματισμό ανώτερων αλκινίων

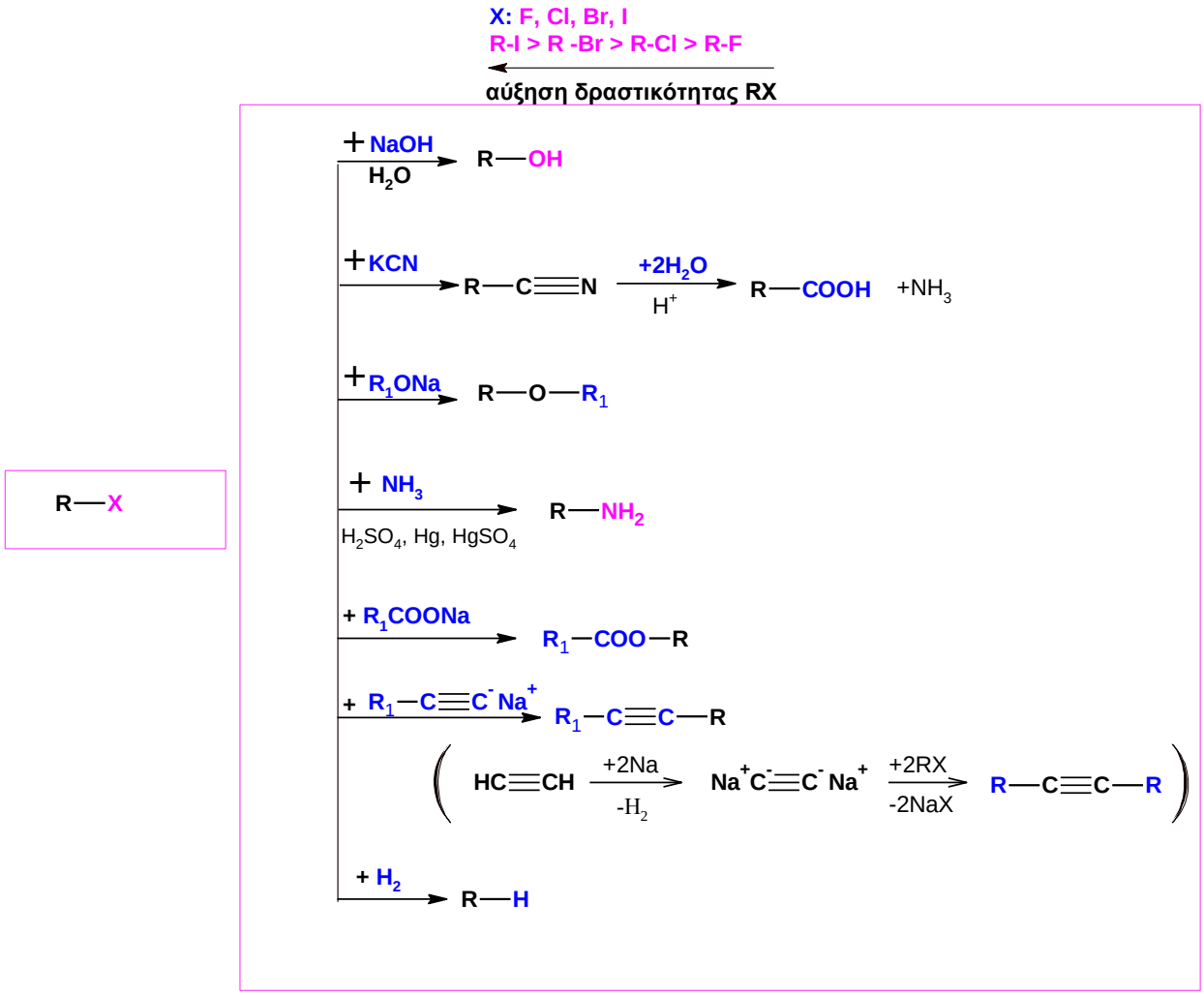
$$R-C\equiv CNa + X-R \rightarrow R-C\equiv C-R + NaX$$

ακετυλίδιο του Νατρίου

Παρατήρηση !!!

1. Τα **ακετυλίδια** είναι αλκίνια στα οποία ένας τουλάχιστον από τους δύο άνθρακες του τριπλού δεσμού συνδέεται με κάποιο αλκάλιο (λίθιο Li ή νάτριο Na)

Γενικό σχήμα αντιδράσεων αλκυλαλογονιδίων:



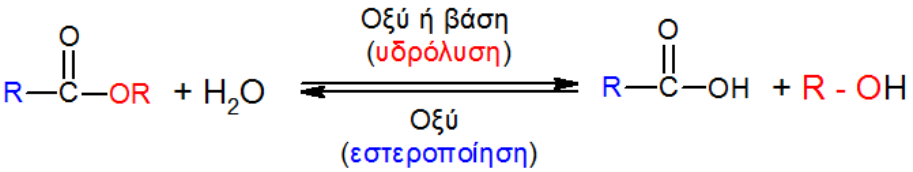
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΑΛΚΟΟΛΩΝ

$$R-OH + SOCl_2 \longrightarrow R-Cl + SO_2 + HCl$$

Παρατήρηση !!!

Με την παραπάνω αντίδραση παρασκευάζονται αλκυλοχλωρίδια εύκολα και με μεγάλη καθαρότητα γιατί το SO_2 και το HCl είναι αέρια και απομακρύνονται εύκολα από τα προϊόντα.

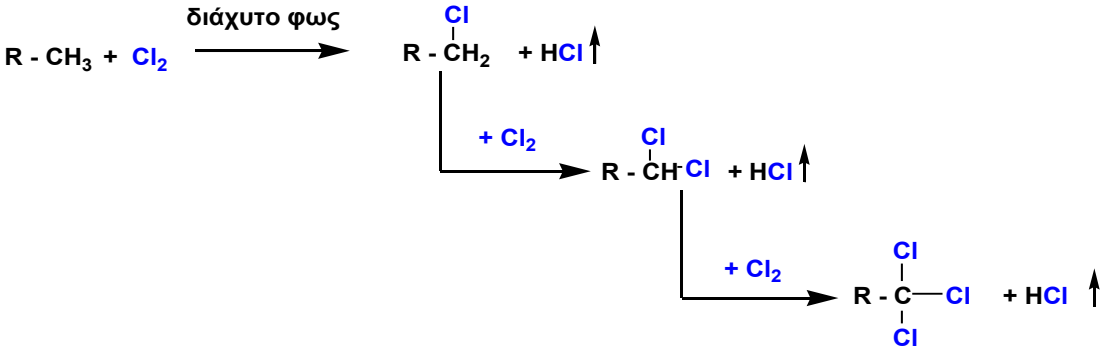
Παναγιώτης Αθανασόπουλος
Χημικός – Διδάκτωρ Πανεπιστημίου Πατρών



- Η προς τα δεξιά αντίδραση χαρακτηρίζεται **υδρόλυση** και γίνεται σε όξινο ή βασικό περιβάλλον, ενώ η προς τα αριστερά ονομάζεται **εστεροποίηση** και γίνεται σε όξινο περιβάλλον (π.χ. H_2SO_4).
- Οι αντιδράσεις αυτές είναι σε χημική ισορροπία, οπότε ανάλογα με τις συνθήκες η αντίδραση ωθείται προς τα δεξιά (υδρόλυση) ή προς τα αριστερά (εστεροποίηση).

Αλογόνωση Αλκανίων

Τα αλκάνια γενικά δεν είναι εμφανίζουν χημική δραστικότητα. Μία από τις λίγες αντιδράσεις που δίνουν είναι η ***φωτοχημική υποκατάσταση*** που γίνεται μέσω ριζών. Ένα παράδειγμα μιας τέτοιας αντίδρασης είναι η:



Η παραπάνω αντίδραση δεν σταματά στη λήψη του μονοπαραγώγου ($R\text{-}CH_2Cl$) αλλά σε μίγμα αλογονοπαραγώγων ($R\text{-}CH_2Cl$, $R\text{-}CHCl_2$, $R\text{-}CCl_3$, καθώς και άλλων στα οποία το χλώριο προσβάλει και άνθρακες του αλκυλίου R).

Παναγιώτης Αθανασόπουλος
Χημικός – Διδάκτωρ Πανεπιστημίου Πατρών

Ερωτήσεις κατανόησης

Αντιδράσεις

17-1. Να γραφούν τα προϊόντα της επίδρασης των παρακάτω αντιδραστηρίων στο αιθυλοχλωρίδιο:

1. Υδατικό διάλυμα NaOH.
2. Αιθανολικό νάτριο (CH_3CH_2ONa).
3. Προπανικό νάτριο (CH_3CH_2COONa).
4. NH_3.
5. KCN.
6. Μονονάτριο ακετυλενίδιο $(HC \equiv CNa)$.
7. Υδρογόνο (H_2) παρουσία καταλύτη.

17-2. Να γραφούν οι αντιδράσεις:

1. CH_3Cl + KOH (υδατικό διάλυμα) →

2. $CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_3 + NH_3 \rightarrow$

3. $CH_3CH_2CH_2CH_2I + HCOOK \rightarrow$

4. $CH_3Cl + CH_3-\underset{\underset{ONa}{|}}{CH}-CH_3 \rightarrow$

5. $CH_3CH_2CH_2Br + NaCN \rightarrow$ **6.** $CH_3Cl + CH_3CH_2C \equiv CNa \rightarrow$

17-3. Να γραφούν οι παρακάτω οργανικές αντιδράσεις:

1. Επίδραση αιθανικού (οξικού) νατρίου στο 2 - ιωδο προπάνιο.
2. Επίδραση αιθανολικού νατρίου στο μεθυ-λοχλωρίδιο.
3. Επίδραση υδατικού διαλύματος NaOH στο 2 - βρωμο προπάνιο.
4. Επίδραση Na στο προπίνιο και στη συνέχεια επίδραση ισοπροπυλοχλωρίδιου στο οργανικό προϊόν.
5. Επίδραση NH_3 στο αιθυλοχλωρίδιο.
6. Επίδραση κυανιούχου καλίου στο προπυλοβρωμίδιο.

17-4. Στις επόμενες αντιδράσεις να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων (Α), (Β), (Γ).

$$(A) + NaOH \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2OH + NaCl$$

$$(B) + CH_3CH_2Cl \rightarrow CH_3-O-CH_2CH_3 + NaCl$$

Παναγιώτης Αθανασόπουλος
Χημικός – Διδάκτωρ Πανεπιστημίου Πατρών

$$(\Gamma) + KCN \rightarrow CH_3-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-CH_3 + KCl$$

17-5. Να γραφούν οι αντιδράσεις:

1. $CH_3CH_2Cl + KOH$ (υδατικό διάλυμα) $\rightarrow$

2. $CH_3CH_2Cl + KOH$ (αιθανολικό διάλυμα) $\rightarrow$

17-6. Να γραφούν οι αντιδράσεις:

1. $CH_3CH_2CH_2Br + H_2 \xrightarrow{Pd}$

2. $CH_3CH(Cl)CH_3 + H_2 \xrightarrow{Pt}$

17-7. **α.** Με ποιο αντιδραστήριο μετατρέπουμε μια αλκοόλη (ROH) σε αλκυλοχλωρίδιο (RCI); Να γράψετε την αντίστοιχη χημική εξίσωση.

β. Να γραφούν οι αντιδράσεις:

1. Μεθανόλη + θειονυλοχλωρίδιο →.....

2. $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + SOCl_2 \rightarrow$

3. $CH_3OH + PCl_5 \rightarrow \ldots + POCl_3 + HCl$

17-8. **α.** Ποια αντίδραση ονομάζεται εστεροποίηση;

β. Τι προϋποθέσεις πρέπει να υπάρχουν, για να ευνοηθεί ο σχηματισμός του εστέρα;

γ. Πώς ονομάζεται η αντίστροφη πορεία της εστεροποίησης;

δ. Να γραφεί η αντίδραση μεταξύ αιθανικού (οξικού) οξέος και αιθανόλης.

17-9. **α.** Να γραφούν οι παρακάτω αντιδράσεις παρασκευής εστέρα:

1. $CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightleftarrows \ldots + \ldots$

2. $HCOOH + (CH_3)_2CHOH \rightleftarrows \ldots + \ldots$

3. $CH_3CH_2COONa + CH_3Cl \rightarrow \ldots + \ldots$

4. $\ldots + \ldots \rightleftarrows CH_3COOC(CH_3)_3 + H_2O$

5. $\ldots + \ldots \rightarrow CH_2=CHCOOCH_3 + NaCl$

β. Να ονομαστούν οι εστέρες που προέκυψαν.

17-10. α. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των παρακάτω εστέρων.

i. Βουτανικός βουτυλεστέρας.

ii. Μεθυλο προπανικός αιθυλεστέρας.

iii. Μεθανικός ισοβουτυλεστέρας.

β. Να παρασκευαστούν οι παραπάνω εστέρες μέσω της αντίδρασης εστεροποίησης και μέσω της επίδρασης RCOONa σε RCI. Να γραφούν οι σχετικές αντιδράσεις.

17-11. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των παρακάτω εστέρων.

i. Οξικός (αιθανικός) ισοπροπυλεστέρας.

Η. Προπανικός δευτ.βουτυλεστέρας.

Να γραφούν οι αντιδράσεις υδρόλυσης των παραπάνω εστέρων.

17-12. **α.** Ποια αντίδραση ονομάζεται αλογόνωση κορεσμένου υδρογονάνθρακα; Πώς πραγματοποιείται; Να γράψετε τη σχετική αντίδραση. β. Να γραφεί η επίδραση Cl_2 στο μεθάνιο, παρουσία διάχυτου φωτός. Να ονομάσετε τα προϊόντα της χλωρίωσης του μεθανίου.

17-13. Να γραφούν οι παρακάτω οργανικές αντιδράσεις:

1. Επίδραση SOCl στη 2 - μεθυλο - 1 - προπανόλη.
2. Επίδραση μεθανικού (μυρμηκικού) οξέος στη 2 - βουτανόλη.
3. Επίδραση υδατικού διαλύματος H_2S0_4 στον αιθανικό (οξικό) δευτεροταγή βουτυλεστέρα.
4. Επίδραση PCl_5 στη 2 - προπανόλη.

17-14. Να συμπληρωθούν οι επόμενες οργανικές αντιδράσεις:

1. $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-CH_2CH_3 + SOCl_2 \rightarrow A + \ldots + \ldots$

2. $CH_3CH_2Cl + \ldots \rightarrow CH_3CH_2OCH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}CH_3 + \ldots$

3. $\ldots + KCN \rightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CN + \ldots$

4. $\ldots + \ldots \rightarrow HCOOCH(CH_3)_2 + NaCl$

5. $CH_3CH_2Cl + NH_3 \rightarrow A$

$A + NaOH \rightarrow \ldots + \ldots + \ldots$

6. $CH_4 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{\varphi\omega\varsigma} \ldots \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} \ldots$

$\xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} \ldots \xrightarrow{+Cl_2} \ldots + HCl$

7. $HCOOCH_2CH_3 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} \ldots + \ldots$

8. $CH_2=CH-COONa + CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-Cl \rightarrow$

$\rightarrow \ldots + \ldots$

9. $\ldots + 2H_2O + H^+ \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + \ldots$

Παναγιώτης Αθανασόπουλος
Χημικός – Διδάκτωρ Πανεπιστημίου Πατρών

10. $CH_3OOC-C(CH_3)_3 + H_2O \rightleftharpoons A + B$

$A + SOCl_2 \rightarrow \ldots + \ldots + \ldots$

$B + SOCl_2 \rightarrow \ldots + \ldots + \ldots$

17-15. Να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων και να συμπληρωθούν οι παρακάτω οργανικές αντιδράσεις:

1. $CH_3CH_2CH_2Cl + NaOH \xrightarrow{H_2O} A + \ldots$

$A + Na \rightarrow B \xrightarrow{+CH_3CH_2Cl} \Gamma + \ldots$

2. $A + HBr \rightarrow B \xrightarrow[H_2O]{+NaOH} \Gamma \xrightarrow{+SOCl_2}$

$\rightarrow \Delta + \ldots + \ldots$

$\Delta + E \rightarrow$ προπανικός ισοπροπυλεστέρας $+ \ldots$

3. $CH_3CH_2CH(OH)CH_3 + SOCl_2 \rightarrow A + \ldots + \ldots$

i. $A + CH_3ONa \rightarrow B + \ldots$

ii. $A + HCOONa \rightarrow \Gamma + \ldots$

4. $CH_3CH_2CHO + H_2 \xrightarrow{Ni} A$

17-16. Να γραφούν οι αντιδράσεις:

1. $CH_3CH_2C\equiv CH + Na \rightarrow (A) + \ldots$

$CH_3Cl + (A) \rightarrow \ldots + NaCl$

2. $HC\equiv CH + Na \rightarrow (A) + \frac{1}{2} H_2$

$(A) + Na \rightarrow \ldots + \frac{1}{2} H_2$

3. $2CH_3Cl + NaC\equiv CNa \rightarrow \ldots + 2NaCl$

4. $CH_3Cl + HC\equiv CNa \rightarrow (A) + NaCl$

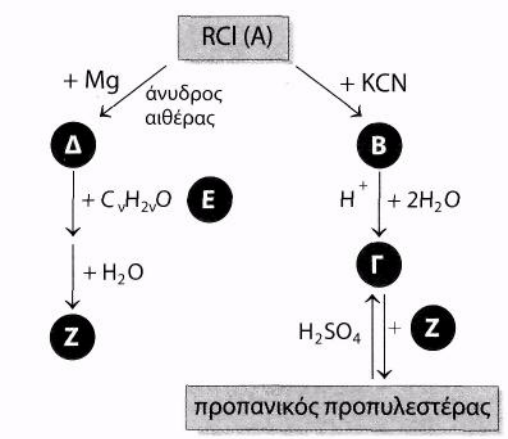
$(A) + Na \rightarrow (B) + \frac{1}{2} H_2$

$(B) + CH_3CH_2CH_2Cl \rightarrow \ldots + NaCl$

Δέντρα

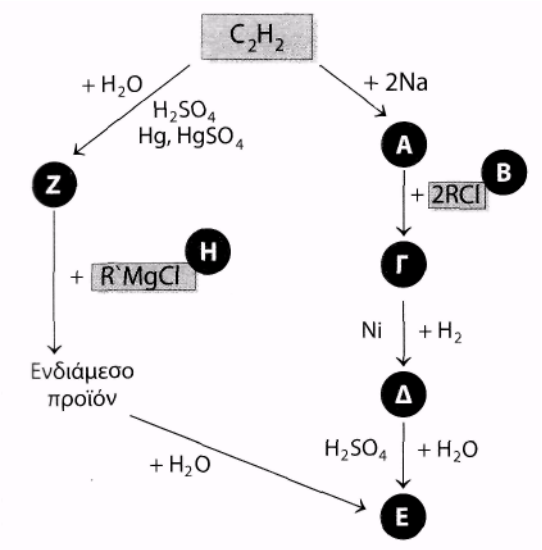
17-17. Ποσότητα αλκυλοχλωριδίου (Α) χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα:

Παναγιώτης Αθανασόπουλος
Χημικός – Διδάκτωρ Πανεπιστημίου Πατρών



Να μελετηθεί το διάγραμμα και να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων (Α), (Β), (Γ), (Δ), (Ε) και (Ζ). Να γραφούν όλες οι αντιδράσεις.

17-18. α. Οι παρακάτω διαδικασίες ξεκινούν από το ακετυλένιο (αιθίνιο) και καταλήγουν στην ίδια αλκοόλη (Ε).



Να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των παραπάνω οργανικών ενώσεων (Α), (Β), (Γ), (Δ), (Ε), (Ζ) και (Η).

β. Πόσα g ιζήματος θα προκύψουν, αν κατεργαστούν 10,4 g αιθινίου με περίσσεια αμμωνιακού διαλύματος CuCl;

Παναγιώτης Αθανασόπουλος
Χημικός – Διδάκτωρ Πανεπιστημίου Πατρών