

Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

A) αντιδράσεις προσθήκης π.χ.

$\overset{-2}{C}H_2 = \overset{-2}{C}H_2 + \overset{0}{H}_2 \xrightarrow{Pt} \overset{-3}{C}H_3 - \overset{-3}{C}H_3$ στη συγκεκριμένη αντίδραση ο άνθρακας του αιθυλενίου ανάγεται καθώς το υδρογόνο που προστίθεται οξειδώνεται.

Επιπλέον **οι αντιδράσεις προσθήκης είναι εξώθερμες αντιδράσεις** γιατί το σύστημα γίνεται σταθερότερο άρα πάει σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη με τους σίγμα αντί του πι δεσμού, αφού ο πι δεσμός είναι ασθενέστερος από τον σίγμα.

Μεγαλύτερος βαθμός επικάλυψης υπάρχει μεταξύ του 1s ατομικού τροχιακού του υδρογόνου και του sp^3 υβριδισμένου τροχιακού του άνθρακα με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός σίγμα δεσμού μεταξύ τους στο αιθάνιο αντί της πλευρικής επικάλυψης των p_z ατομικών τροχιακών των ανθράκων στο αιθένιο με αποτέλεσμα την ανάπτυξη του πι δεσμού μεταξύ τους.

B) αντιδράσεις απόσπασης π.χ.

$\overset{-3}{C}H_3 - \overset{-3}{C}H_3 \rightarrow \overset{-2}{C}H_2 = \overset{-2}{C}H_2 + \overset{0}{H}_2$ στη συγκεκριμένη αντίδραση ο άνθρακας του αιθανίου οξειδώνεται καθώς το υδρογόνο που αποσπάται ανάγεται.

Επιπλέον θα λέγαμε ότι **οι αντιδράσεις απόσπασης είναι ενδόθερμες αντιδράσεις** γιατί αυξάνει η ενέργεια του συστήματος μιας και πάμε από τους σίγμα δεσμούς του αιθανίου στον πι δεσμό του αιθενίου, δηλαδή από τους ισχυρότερους δεσμούς άρα σταθερότερο σύστημα άρα σύστημα με μικρότερη ενέργεια σε ασταθέστερο δεσμό τον πι άρα σύστημα με μεγαλύτερη ενέργεια.

Γ) αντιδράσεις υποκατάστασης

Αναλόγως μπορεί να είναι αντιδράσεις οξείδωσης για την οργανική ένωση η αναγωγής, αν γίνει σε κάποιο άτομο άνθρακα υποκατάσταση ενός ηλεκτραρνητικότερου ή ηλεκτροθετικότερου υποκαταστάτη.

Δ) οξείδωσης αλκοολών

Με το τέλος της διδακτικής ενότητας αυτής ο μαθητής θα πρέπει είναι σε θέση να συμπληρώνει αντιδράσεις οξείδωσης πρωτοταγών και δευτεροταγών αλκοολών με τα ακόλουθα οξειδωτικά:

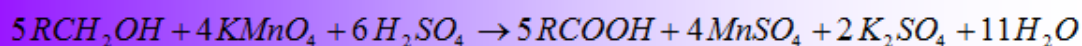
- $KMnO_4 / H^+$ (όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου)
- $K_2Cr_2O_7 / H^+$ (όξινο διάλυμα διχρωμικού καλίου)
- Cu/θ (καταλυτική αφυδρογόνωση κατόπιν θέρμανσης παρουσίας χαλκού)
- CuO (οξείδιο δισθενούς χαλκού)

και να εξηγήει τι συμβαίνει με τις τριτοταγείς αλκοόλες

α) Οξείδωση πρωτοταγών αλκοολών:

Οι πρωτοταγείς αλκοόλες μπορεί να οξειδωθούν σε αλδεΐδες ή στα αντίστοιχα καρβοξυλικά οξέα, αναλόγως την περίπτωση.

- Οξείδωση από όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου. Το υπερμαγγανικό κάλιο είναι αρχικά μωβ και καθώς προχωράει η αντίδραση αποχρωματίζεται:



[Ctrl + κλικ για βίντεο στις "Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής"](#)

Το μαγγάνιο ανάγεται μεταβάλλοντας τον αριθμό οξειδωσής του κατά 5 μονάδες (από +7 πάει στο +2), γι' αυτό και ο συντελεστής 5 στην αλκοόλη.

Η δε αλκοόλη χάνει 2 υδρογόνα και κερδίζει ένα οξυγόνο οπότε μεταβολή του αριθμού οξειδωσής κατά 4, γι' αυτό και ο συντελεστής 4 στο υπερμαγγανικό κάλιο.

- Οξείδωση από όξινο διάλυμα διχρωμικού καλίου. Το διχρωμικό κάλιο είναι αρχικά πορτοκαλί και καθώς προχωράει η αντίδραση πρασινίζει:



Το χρώμιο ανάγεται μεταβάλλοντας τον αριθμό οξειδωσής τους κατά 3 μονάδες (από +6 πάει στο +3), γι' αυτό και ο συντελεστής 3 στην αλκοόλη.

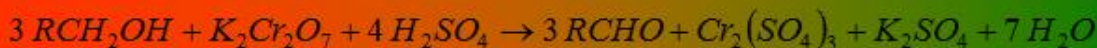
Η δε αλκοόλη χάνει 2 υδρογόνα και κερδίζει ένα οξυγόνο οπότε μεταβολή του αριθμού οξειδωσής κατά 4, γι' αυτό και ο συντελεστής 4 στο διχρωμικό κάλιο.



Για να δείτε το σχετικό βίντεο CTRL + κλικ  στον παρακάτω σύνδεσμο:

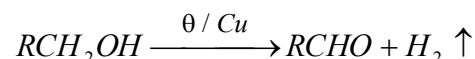
[Οξείδωση αιθανόλης από όξινο διάλυμα \$KMnO_4\$ και \$K_2Cr_2O_7\$](#)

Το διχρωμικό κάλιο δεν είναι τόσο ισχυρό οξειδωτικό όσο το υπερμαγγανικό κάλιο, γι' αυτό αν θέλουμε να οξειδώσουμε μια πρωτοταγή αλκοόλη μέχρι το στάδιο της αλδεΐδης χρησιμοποιούμε όξινο διάλυμα διχρωμικού καλίου:

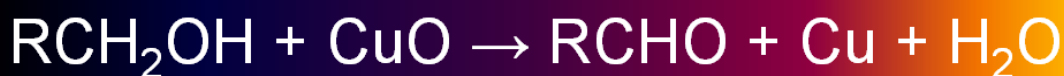


Το χρώμιο μεταβάλλει τον αριθμό οξειδωσής του κατά 3 μονάδες γι' αυτό και ο συντελεστής 3 στην αλκοόλη ενώ η αλκοόλη χάνει δύο υδρογόνα γι' αυτό και ο συντελεστής 2 στο διχρωμικό, αλλά επειδή έχει ήδη δείκτη 2 το χρώμιο, οπότε $2/2=1$.

- Καταλυτική αφυδρογόνωση. Με θέρμανση παρουσία χαλκού οι πρωτοταγείς αλκοόλες οξειδώνονται προς αλδεΐδες:



- Οξείδωση από CuO . Πυρώνουμε ένα χάλκινο σύρμα και οξειδώνεται ο χαλκός σε CuO αποκτώντας μαύρο χρώμα και το βυθίζουμε σε μια πρωτοταγή αλκοόλη. Οπότε ξεκινάει η αντίδραση κατά την οποία ανάγεται ο χαλκός ανακτώντας το κιτρινοκόκκινο του χρώμα ενώ η δε αλκοόλη οξειδώνεται σε αλδεΐδη:



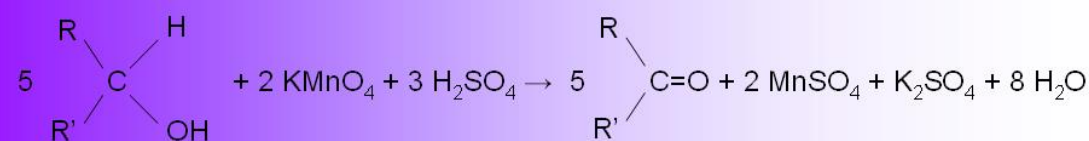
Για να δείτε το σχετικό βίντεο CTRL + κλικ  στον παρακάτω σύνδεσμο:

[Οξείδωση αιθανόλης από \$CuO\$](#)

β) Οξείδωση δευτεροταγών αλκοολών:

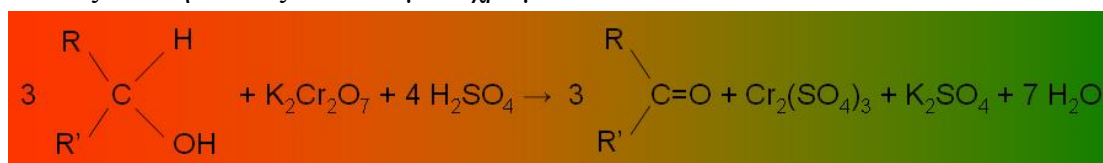
Οι δευτεροταγείς αλκοόλες οξειδώνονται προς τις αντίστοιχες κετόνες.

- Οξείδωση από όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου.



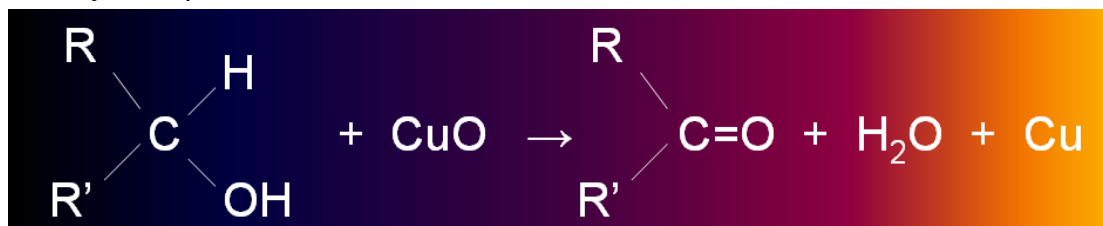
Τώρα η αλκοόλη χάνει όλο κι όλο 2 υδρογόνα οπότε μεταβολή του αριθμού οξειδωσής κατά 2, γι' αυτό και ο συντελεστής 2 στο υπερμαγγανικό.

- Οξείδωση από όξινο διάλυμα διχρωμικού καλίου.

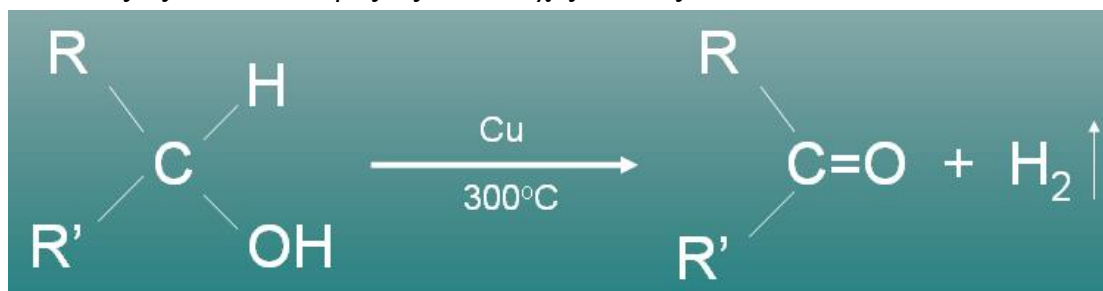


Η αλκοόλη χάνει 2 υδρογόνα (μεταβολή του αριθμού οξείδωσης κατά 2) αλλά στο διχρωμικό δεν βάλαμε συντελεστή επειδή έχει το χρώμιο δείκτη 2, οπότε $2/2=1$ συντελεστής.

- Οξείδωση από CuO.



- Καταλυτική αφυδρογόνωση. Με θέρμανση παρουσία χαλκού οι δευτεροταγείς αλκοόλες οξειδώνονται προς τις αντίστοιχες κετόνες:



γ) Οξείδωση τριτοταγών αλκοολών:

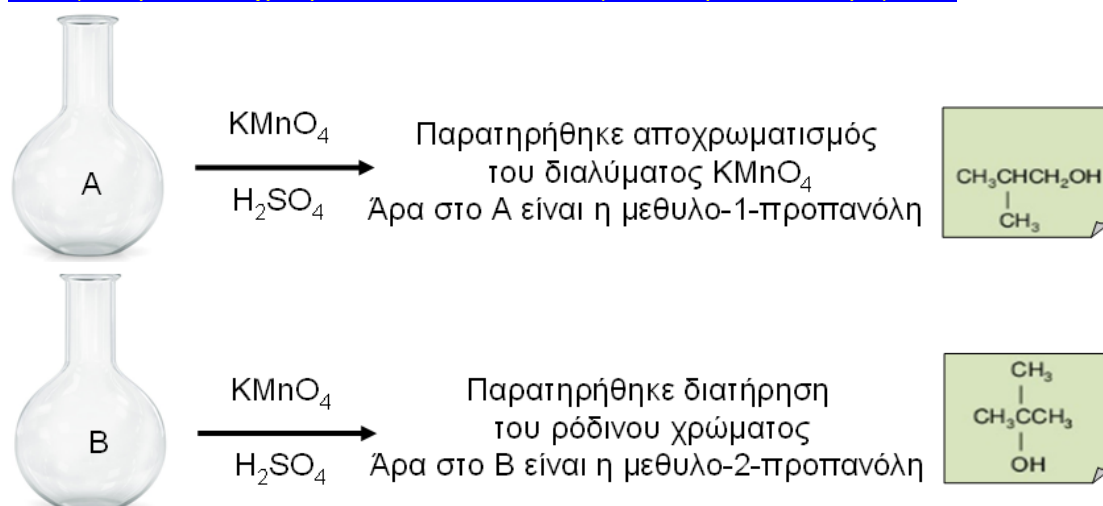
Οι τριτοταγείς αλκοόλες δεν οξειδώνονται με τα παραπάνω οξειδωτικά, παρά μονάχα με πολύ δραστικές οξειδωτικές συνθήκες που οδηγούν σε διάσπαση των μορίων τους.



Έτσι μπορούμε να διακρίνουμε μια τριτοταγή αλκοόλη από τα άλλα ισομερή της, επειδή η τριτοταγής αλκοόλη δεν αλλάζει το χρώμα του διχρωμικού καλίου ή δεν αποχρωματίζει το όξινο διάλυμα του υπερμαγγανικού καλίου.

άσκηση
διάκρισης

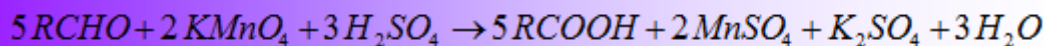
Στις φιάλες του σχήματος ξεκόλλησαν και μπερδεύτηκαν οι ετικέτες. Για να βρούμε σε ποια φιάλη αντιστοιχεί η κάθε ετικέτα εκτελέσαμε τα παρακάτω πειράματα:



E) Οξείδωση αλδεϋδών

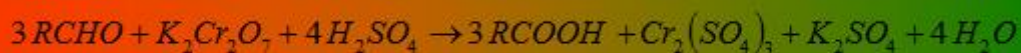
Οι αλδεϋδες είναι ισχυρά αναγωγικά και οξειδώνονται εύκολα, τόσο από ισχυρά οξειδωτικά όπως το όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού ή διχρωμικού καλίου όσο και από πιο ήπια οξειδωτικά όπως το αντιδραστήριο Fehling ή το αντιδραστήριο Tollens.

- Οξείδωση αλδεϋδης από όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου.



Στην αλδεϋδη προστίθεται ένα οξυγόνο, οπότε μεταβολή του αριθμού οξείδωσης κατά 2, γι' αυτό και ο συντελεστής 2 στο υπερμαγγανικό.

- Οξείδωση αλδεϋδης από όξινο διάλυμα διχρωμικού καλίου.



- Οξείδωση αλδεϋδης από **αντιδραστήριο Fehling** (αλκαλικό διάλυμα αλάτων του δισθενούς χαλκού με τρυγικό καλιονάτριο):



Αρχικά έχει μπλε χρώμα που οφείλεται στον ένυδρο θειικό χαλκό (γαλαζόπετρα) και σταδιακά αποκτά κεραμέρυθρο χρώμα που οφείλεται στο σχηματισμό του ιζήματος Cu_2O από την αναγωγή του χαλκού από αριθμό οξείδωσης +2 σε +1.

[Ctrl + κλικ για προβολή της αντίδρασης](#)

- Οξείδωση αλδεϋδης από **αντιδραστήριο Tollens** (αμμωνιακό διάλυμα νιτρικού αργύρου). Καθώς προχωράει η αντίδραση σχηματίζεται κάτοπτρο αργύρου:

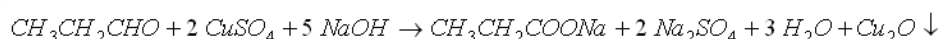


[Ctrl + κλικ για προβολή της αντίδρασης](#)

Αξίζει να αναφερθεί πως οι κετόνες δεν οξειδώνονται με τα παραπάνω οξειδωτικά, παρά μονάχα με πολύ δραστικές οξειδωτικές συνθήκες που οδηγούν σε διάσπαση των μορίων τους.

Έτσι μπορούμε να διακρίνουμε μια κετόνη από την ισομερή της αλδεϋδη, επειδή η κετόνη δεν αλλάζει το χρώμα του διχρωμικού καλίου ή δεν αποχρωματίζει το όξινο διάλυμα του υπερμαγγανικού καλίου ή δεν αλλάζει το μπλε χρώμα του Φελίγγειου υγρού σε κεραμέρυθρο ή δεν σχηματίζει με το αντιδραστήριο Tollens κάτοπτρο αργύρου.

Στην φιάλη του σχήματος έπεσε μελάνι στην ετικέτα με αποτέλεσμα να αμφιταλαντευόμαστε μεταξύ δυο πιθανών περιεχομένων, της προπανόλης και της προπανόνης. Για τη διάκρισή τους χρησιμοποιήσαμε αντιδραστήριο Fehling:



Αντιδραστήριο

Fehling

Αν σχηματιστεί κεραμέρυθρο ιζήμα $Cu_2O \downarrow$ τότε στη φιάλη περιέχεται προπανόλη

Αν δεν παρατηρηθεί σχηματισμός ιζήματος τότε στη φιάλη περιέχεται προπανόνη

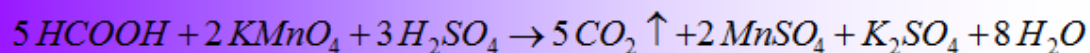
τεστ ανίχνευσης
αλδεϋδομάδας

τεστ ανίχνευσης
αλδεϋδομάδας

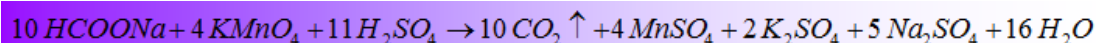
άσκηση
διάκρισης

Οξείδωση μεθανικού (μυρμηκικού) οξέος και αλάτων του

- Κατά την οξείδωση του μυρμηκικού οξέος με το όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού οξέος θα παρατηρούσαμε τον αποχρωματισμό του αρχικά μωβ χρώματος καθώς επίσης τον σχηματισμό φυσαλίδων λόγω του σχηματισμού του αερίου CO₂.



- Τις ίδιες οπτικές παρατηρήσεις θα κάναμε αν επιδρούσαμε το όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου στο άλας του μυρμηκικού οξέος:



- Κατά την οξείδωση του μυρμηκικού οξέος με το όξινο διάλυμα του διχρωμικού καλίου εκτός από τις φυσαλίδες του CO₂ εδώ θα παρατηρούσαμε τις εξής χρωματικές αλλαγές του διαλύματος από πορτοκαλί σε πράσινο:

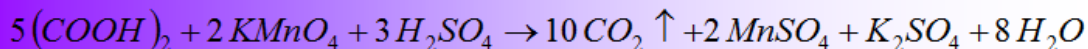


- Τις ίδιες οπτικές παρατηρήσεις θα κάναμε αν επιδρούσαμε το όξινο διάλυμα του διχρωμικού καλίου στο άλας του μυρμηκικού οξέος:



Οξείδωση αιθανοδικού (οξαλικού) οξέος και αλάτων του

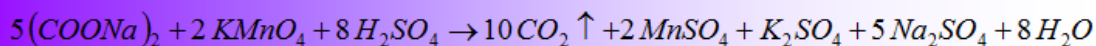
- Κατά την οξείδωση του οξαλικού οξέος με το όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού οξέος οι οπτικές παρατηρήσεις είναι όπως πριν με το μυρμηκικό οξύ.



Το μαγγάνιο ανάγεται από +7 σε +2 μεταβάλλοντας τον αριθμό οξείδωσής του κατά 5, γι' αυτό και ο συντελεστής 5 στο οξαλικό, αλλά επειδή οι άνθρακες που οξειδώνονται είναι 2 θα έπρεπε να έχουμε συντελεστή 5/2 για να μην έχουμε κλάσμα όμως πολλαπλασιάσαμε όλους τους συντελεστές επί 2.

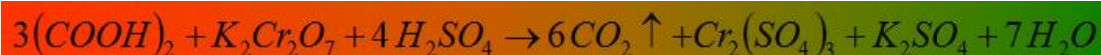
Έτσι ενώ ο κάθε άνθρακας χάνει από 1 υδρογόνο, μεταβολή στον αριθμό οξείδωσής του κατά 1, πολλαπλασιάζουμε X2 και ο συντελεστής του υπερμαγγανικού γίνεται 2.

- Τις ίδιες οπτικές παρατηρήσεις θα κάναμε αν επιδρούσαμε το όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου στο άλας του οξαλικού οξέος:



Τώρα ο κάθε άνθρακας του οξαλικού αποβάλλει από 1 νάτριο που είναι το ίδιο όπως πριν με την αποβολή του υδρογόνου του οξαλικού οξέος, μεταβολή του αριθμού οξείδωσης κατά 1, αλλά όπως πριν πολλαπλασιάζουμε X2 τον συντελεστή του υπερμαγγανικού για να μην έχουμε το κλάσμα 5/2 στο συντελεστή του οξαλικού.

- Κατά την επίδραση του όξινου διαλύματος διχρωμικού καλίου σε οξαλικό οξύ:



- Τις ίδιες οπτικές παρατηρήσεις θα κάναμε αν επιδρούσαμε το όξινο διάλυμα του διχρωμικού καλίου στο άλας του οξαλικού οξέος:

