

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο: ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΕΝΟΤΗΤΑ § 7.3: ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΩΝ – ΒΑΣΕΩΝ

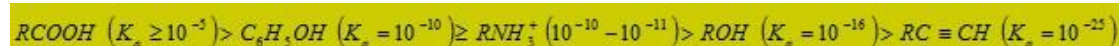
Με βάση τις αντιλήψεις των Brønsted-Lowry οξέα είναι οι ενώσεις που μπορούν να δράσουν ως δότες πρωτονίων και βάσεις οι ενώσεις που μπορούν να δράσουν ως δέκτες πρωτονίων.

Θεωρία των Brønsted-Lowry για τα οξέα και τις βάσεις

Στο τέλος της διδακτικής αυτής ενότητας, ο μαθητής θα πρέπει να είναι ικανός:

- Να αναγνωρίζει τον όξινο χαρακτήρα των ενώσεων/ιόντων $RCOOH$, RNH_3^+ , C_6H_5OH , ROH και $RC \equiv CH$, να τις διατάσσει κατά σειρά ισχύος και να συμπληρώνει τις αντιδράσεις οξέος-βάσης που δίνουν.
- Να αναγνωρίζει τον βασικό χαρακτήρα των ενώσεων/ιόντων R^- , $RC \equiv C^-$, RO^- , RNH_2 , R_1NHR_2 , $C_6H_5O^-$ και $RCOO^-$, να τις διατάσσει κατά σειρά ισχύος και να συμπληρώνει τις αντιδράσεις οξέος-βάσης που δίνουν.

Η ισχύς των οξέων ακολουθεί τη σειρά:

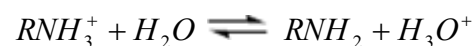


όπου C_6H_5OH είναι η φαινόλη και προκύπτει από το βενζόλιο με αντικατάσταση ενός υδρογόνου με το υδροξύλιο. Η ομάδα C_6H_5- ονομάζεται φαινύλιο και συμβολίζεται ως $Ph-$ ή $\Phi-$ ή .

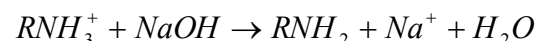
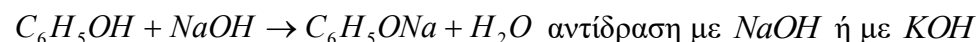
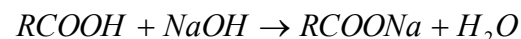
Αν τώρα αντικατασταθούν κι άλλα υδρογόνα με διάφορους υποκαταστάτες, τότε τα ονομάζουμε γενικά αρύλια και τα συμβολίζουμε $Ar-$ κι έτσι κάνουμε τις διάφορες φαινόλες $ArOH$.



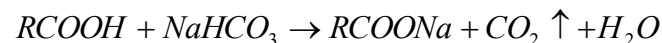
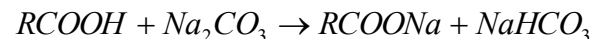
Η K_a των $RCOOH$ καρβοξυλικών οξέων, της C_6H_5OH φαινόλης και των ιόντων αλκυλαμμωνίου RNH_3^+ είναι μεγαλύτερη της σταθεράς του νερού K_w γι' αυτό μέσα στο νερό δίνουν κατιόντα οξωνίου:



Επιπλέον τα καρβοξυλικά οξέα και οι φαινόλες αντιδρούν με τις ισχυρές βάσεις:



Μόνο τα καρβοξυλικά οξέα αντιδρούν με τα ανθρακικά άλατα:



ΤΕΣΤ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ
ΚΑΡΒΟΞΥΛΟΜΑΔΑΣ

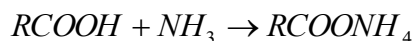
Για προβολή βίντεο κλικ εδώ και επιλέξτε: Υποενότητα 6 - Αντιδράσεις οξέων-βάσεων.

Η αντίδραση με τα ανθρακικά άλατα, σχηματίζει το ανθρακικό οξύ H_2CO_3 με $K_a = 4,4 \cdot 10^{-7}$ το οποίο όμως επειδή είναι ασταθές διασπάται σε $CO_2 + H_2O$. Μόνο τα καρβοξυλικά οξέα είναι ισχυρότερα του ανθρακικού οξέος γι' αυτό και μόνο αυτά αντιδρούν με τα ανθρακικά άλατα.

[Ctrl + κλικ για έναρξη προσομοίωσης "επίδραση οξικού οξέος σε ανθρακικά άλατα"](#)



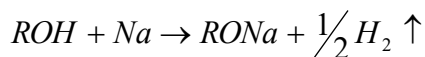
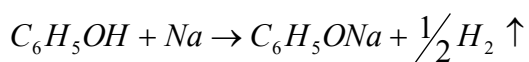
Μόνο τα καρβοξυλικά οξέα αντιδρούν με την αμμωνία:



Η αντίδραση με την αμμωνία σχηματίζει το οξύ κατιόν αμμωνίου NH_4^+ με $K_a = 5,6 \cdot 10^{-10}$. Μόνο τα καρβοξυλικά οξέα είναι ισχυρότερα οξέα από το κατιόν αμμωνίου.



Όλα τα οξέα αντιδρούν με τα πολύ δραστικά μέταλλα εκλύοντας αέριο υδρογόνο:



αντίδραση με Na ή με K

[Ctrl + κλικ για έναρξη προσομοίωσης "επίδραση οξικού οξέος σε δραστικά μέταλλα"](#)

Βασιζόμαστε στις διαφορές που έχουν τα οξέα ως προς τις προηγούμενες αντιδράσεις για να τα διακρίνουμε μεταξύ τους αν χρειαστεί.

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

άσκηση
διάκρισης

Σε δύο δοκιμαστικούς σωλήνες αριθμημένους όπως και τα δοχεία βάλαμε μικρή ποσότητα από κάθε δοχείο και προσθέσαμε μαγειρική σόδα (όξινο ανθρακικό νάτριο).

Στον πρώτο δοκιμαστικό σωλήνα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός φυσαλίδων ενώ στον δεύτερο όχι.

Πλέον με σιγουριά μπορούμε να ξανακολλήσουμε τις ετικέτες πίσω στα δοχεία.



Το οξικό οξύ που περιέχεται στο πρώτο δοχείο είναι πιο ισχυρό από το ανθρακικό οξύ γι' αυτό αντιδρά με το όξινο ανθρακικό νάτριο (μαγειρική σόδα) και παράγεται διοξείδιο του άνθρακα (το αέριο που προκάλεσε το σχηματισμό των φυσαλίδων) ενώ η φαινόλη που περιέχεται στο δεύτερο δοχείο είναι ασθενέστερη από το ανθρακικό οξύ γι' αυτό δεν αντιδρά μαζί του.



Με τη σειρά πειραμάτων που εκτελούνται στο βίντεο του συνδέσμου περιγράφονται αρκετές από τις ιδιότητες του οξικού οξέος που του προσδίδει η καρβοξυλομάδα.

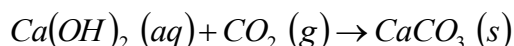
ματιά στο εργαστήριο

[Ctrl + κλικ για προβολή των πειραμάτων](#)

Αρχικά διαπιστώνουμε τον όξινο χαρακτήρα του οξικού οξέος κατά την επίδρασή του σε ανθρακικό άλας, συγκεκριμένα στην μαγειρική σόδα (όξινο ανθρακικό νάτριο).

Καθώς αντιδρά το οξικό οξύ με το όξινο ανθρακικό νάτριο παράγεται διοξείδιο του άνθρακα το οποίο σβήνει τη φλόγα.

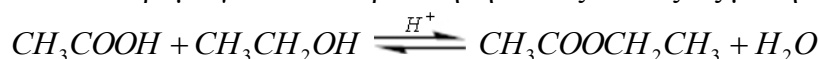
Το διοξείδιο του άνθρακα ανιχνεύεται με διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου το οποίο θολώνει λόγω σχηματισμού του αδιάλυτου ανθρακικού ασβεστίου.



Στο επόμενο πείραμα φαίνεται η επίδραση του οξικού οξέος σε μαγνήσιο, μέταλλο δηλαδή δραστικότερο του υδρογόνου.

Κατά την αντίδραση του οξικού οξέος με το μαγνήσιο παράγεται αέριο υδρογόνο. Το υδρογόνο είναι εύφλεκτο, έτσι μόλις το πλησιάζουμε στη φλόγα αναφλέγεται με χαρακτηριστικό κρότο.

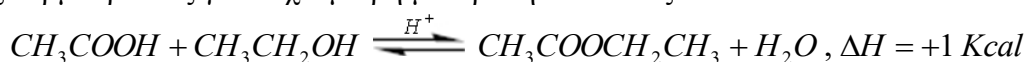
Και στο τελευταίο πείραμα γίνεται εστεροποίηση του οξικού οξέος με την αιθανόλη.



Υπενθυμίζουμε πως η αντίδραση εστεροποίησης απαιτεί καταλύτη κάποιο ανόργανο οξύ, κι από όλα τα οξέα κρίνεται βέλτιστο το πυκνό διάλυμα του θεικού οξέος, το οποίο είναι αφυγραντικό, έτσι δεσμεύει το νερό που σχηματίζεται ως παραπροϊόν της εστεροποίησης, μετατοπίζοντας την ισορροπία προς τα δεξιά, αυξάνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο την απόδοση της αντίδρασης.

Έπειτα στο πείραμα βυθίζει τον δοκιμαστικό σωλήνα σε θερμό υδατόλουτρο για επιτάχυνση της αντίδρασης. Υπενθυμίζουμε πως η θερμοκρασία είναι παράγοντας που επιδρά στην ταχύτητα των αντιδράσεων πάντα θετικά, δηλαδή άνοδο της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας όλων των αντιδράσεων, είτε είναι ενδόθερμες, είτε είναι εξώθερμες.

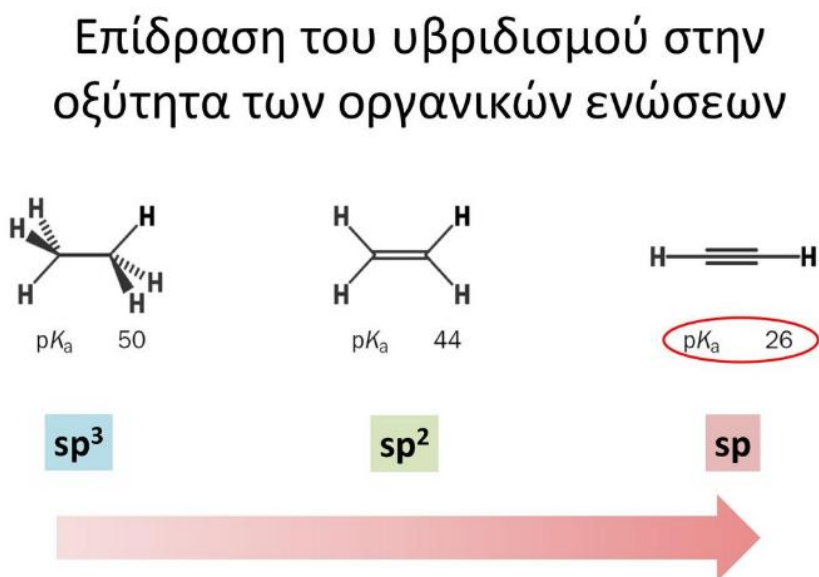
Η απόδοση της αντίδρασης εστεροποίησης πρακτικά δεν αυξάνεται με τη μεταβολή της θερμοκρασίας γιατί έχει μικρή μεταβολή ενθαλπίας:



Ο οξικός αιθυλεστέρας που παράγεται, $CH_3COOCH_2CH_3$, έχει γλυκιά οσμή σαν του αχλαδιού. Παρατηρείστε ότι ο έλεγχος της οσμής του εστέρα (και όχι μόνο) δεν γίνεται με απευθείας εισπνοή των ατμών του, αλλά δημιουργώντας ρεύμα αέρα με την παλάμη του χεριού μας, ώστε να εισπνεύσουμε τη μικρότερη δυνατή ποσότητα.



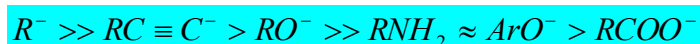
Οι υδρογονάνθρακες είναι πάρα πολύ ασθενή οξέα, με την οξύτητα να ακολουθεί την εξής σειρά, αναλόγως του υβριδισμού του άνθρακα με τον οποίο ενώνεται το όξινο υδρογόνο:



Όσο πιο ασθενές είναι ένα οξύ, τόσο πιο ισχυρή είναι η συζυγής του βάση, μάλιστα οι σταθερές ιοντισμού τους είναι αντιστρόφως ανάλογες: $K_{aHA} \cdot K_{bA^-} = K_w$

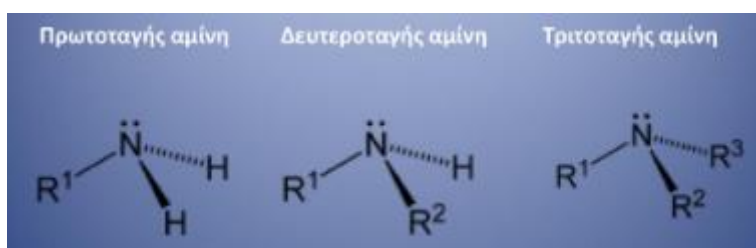


Οι συζυγείς βάσεις R^- , $RC \equiv C^-$, RO^- των πάρα πολύ ασθενών οξέων RH , $RC \equiv CH$, ROH είναι πάρα πολύ ισχυρές βάσεις. Γενικά η ισχύς των βάσεων ακολουθεί την εξής σειρά:



Οι αμίνες είναι ισχυρότερες βάσεις από την αμμωνία λόγω του $+I$ επαγωγικού φαινομένου που προκαλεί το αλκύλιο αυξάνοντας την ηλεκτρονική πυκνότητα του αζώτου και την ικανότητά του να προσελκύσει κάποιο κατιόν υδρογόνου με σταθερά ιοντισμού $K_b \approx 10^{-4}$.

Οι αμίνες διακρίνονται στις εξής κατηγορίες: πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς, αναλόγως πόσα αλκύλια ενώνονται με το άζωτο κι έχουν υποκαταστήσει ισάριθμα άτομα υδρογόνου της αμμωνίας.



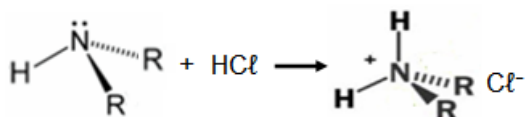
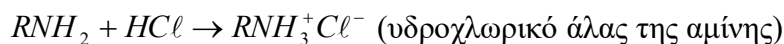
Η δέσμευση του κατιόντος υδρογόνου δηλαδή ο αλκαλικός χαρακτήρας των αμινών, οφείλεται στο αδεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων που διαθέτει το άζωτο.



Έτσι οι αμίνες ιοντίζονται στο νερό:



Αντιδρούν με ισχυρά οξέα:



(υδροχλωρικό άλας δευτεροταγούς αμίνης)

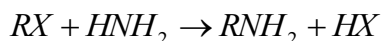


Αντιδρούν με ασθενή οξέα:

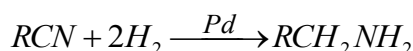


Μέθοδοι σύνθεσης αμινών:

- Υπενθυμίζω την αντίδραση υποκατάστασης της αμμωνίας με τα αλκυλαλογονίδια:



- Και την καταλυτική προσθήκη του υδρογόνου στα νιτρίλια:

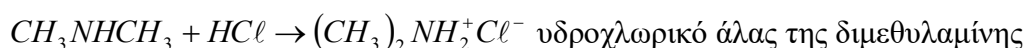
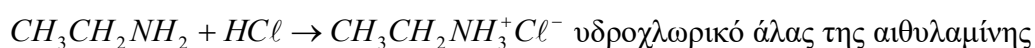


Αυμένες ασκήσεις:

Άσκηση 1η

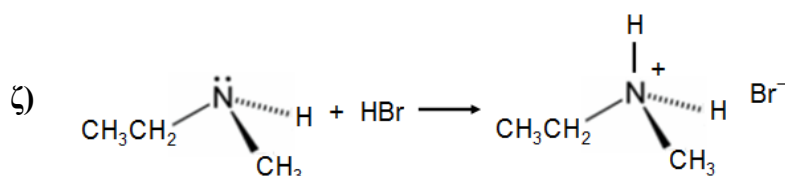
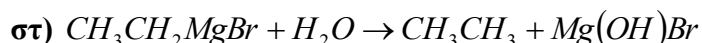
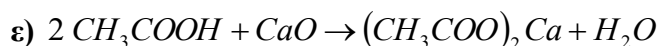
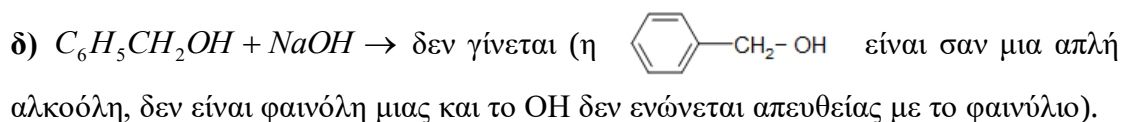
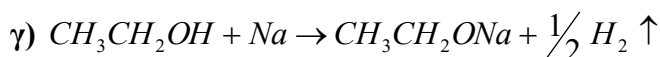
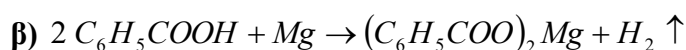
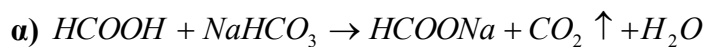
Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των αμινών με μοριακό τύπο C_2H_7N και την αντίδραση της καθεμιάς με διάλυμα HCl .

$CH_3CH_2NH_2$ αιθυλαμίνη και CH_3NHCH_3 διμεθυλαμίνη



Άσκηση 2η

Να συμπληρώσετε όπου γίνονται τις παρακάτω αντιδράσεις:



<https://alchemy-lessons.webnode.gr/c-lykeioy/>