



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Δειφορικής
Γεωργίας, Γεωπονική Σχολή

Οργανική Χημεία

8^η Ενότητα

Καρβοξυλικά οξέα, Αμίνες

Γαλάνη Απ. Αγγελική, Χημικός PhD
Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό, (Ε.ΔΙ.Π.)

Η σημασία των καρβοξυλικών οξέων

Κατέχουν κομβική θέση μεταξύ των καρβονυλικών ενώσεων. Είναι από τις πιο χρήσιμες ενώσεις στη σύνθεση άλλων τόσο στη φύση όσο και στο εργαστήριο.

Η κατανόηση των ιδιοτήτων και των αντιδράσεών τους, είναι βασική για την κατανόηση της Βιολογικής Χημείας

Στη φύση απαντώνται πολλά, όπως

Οξικό οξύ,
(CH_3COOH)
Κύριο
συστατικό
του ξυδιού

Βουτανοϊκό οξύ
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$
Η στο οποίο
οφείλεται η οσμή
του ξινισμένου
βούτυρου

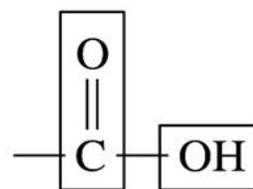
Χολικό
οξύ (κύριο
συστατικό
της χολής
του
ανθρώπου)

Αλειφατικά οξέα
μακρίας αλυσίδας
όπως πχ το
παλμιτικό οξύ
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}$
Η που είναι
πρόδρομη ένωση
λιπών και φυτικών
ελαίων

Ονοματολογία καρβοξυλικών οξέων

- Καρβοξυλικά οξέα RCO_2H
- Τα απλά καρβοξυλικά οξέα που έχουν άκυκλες αλειφατικές αλυσίδες, ονομάζονται με αντικατάσταση της κατάληξης $-\text{ιο}$ του αντίστοιχου αλκανίου με την κατάληξη $-\text{οϊκό οξύ}$, και αριθμώντας ως πρώτο το άτομο άνθρακα της ομάδας $-\text{COOH}$

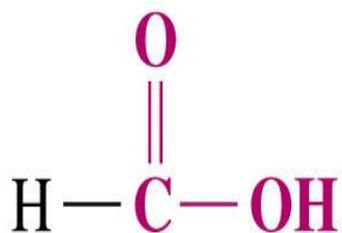
Carbonyl group



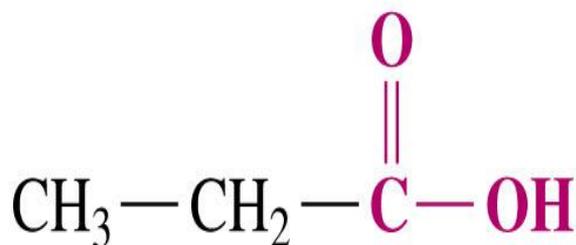
Hydroxyl group

ή $-\text{COOH}$

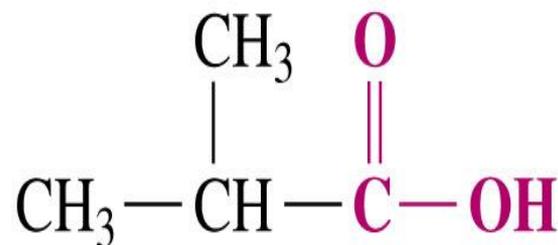
Carboxyl group



Methanoic acid



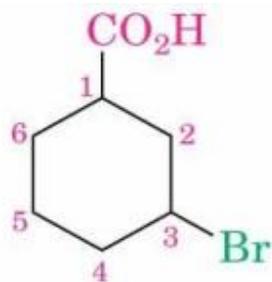
Propanoic acid



2-Methylpropanoic acid

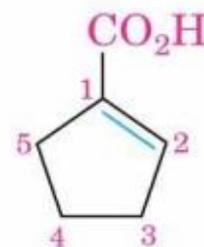
Ονοματολογία ενώσεων που διαθέτουν μια ομάδα $-\text{CO}_2\text{H}$ συνδεδεμένη με δακτύλιο

- Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται με την κατάληξη – καρβοξυλικό οξύ. Ο άνθρακας της καρβοξυλομάδας θεωρείται πως συνδέεται με τον άνθρακα-1 του δακτυλίου και ο ίδιος δεν αριθμείται.
- Όταν η $-\text{CO}_2\text{H}$ είναι υποκαταστάτης, ονομάζεται καρβοξυλομάδα



3-Bromocyclohexanecarboxylic acid

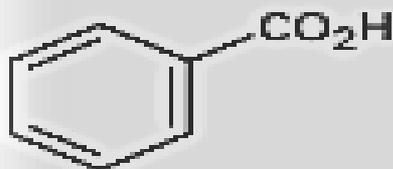
© 2004 Thomson/Brooks Cole



1-Cyclopentene-1-carboxylic acid

Εμπειρικές ονομασίες κάποιων καρβοξυλικών οξέων

Structure	Name
HCO_2H	Formic
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Acetic
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Propionic
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Butyric
$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$	Oxalic
$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Malonic
$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Succinic
$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Glutaric
$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Adipic
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{H}$	Acrylic
$\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	Maleic (cis)
	Fumaric (trans)
	Benzoic

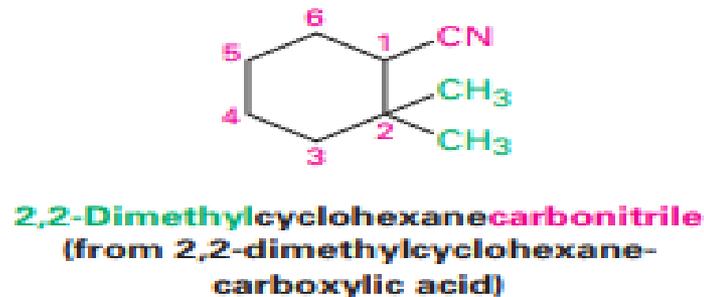
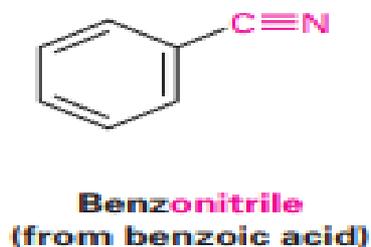
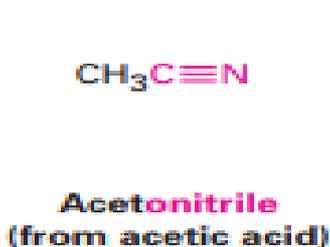


Νιτρίλια –C≡N

- Ενώσεις που περιέχουν την χαρακτηριστική ομάδα $-C\equiv N$, ονομάζονται νιτρίλια και οι χημικές τους αντιδράσεις είναι παρόμοιες με αυτές των καρβοξυλικών οξέων
- Τα απλά νιτρίλια με ανοικτή αλυσίδα ονομάζονται με προσθήκη κατάληξης νιτρίλιο στην ονομασία του αλκανίου



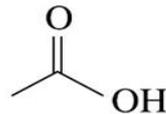
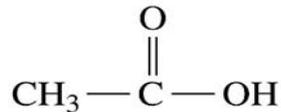
- Επίσης ονομάζονται ως παράγωγα καρβοξυλικών οξέων αν αντικατασταθεί η κατάληξη –ικό οξύ με την –ονιτρίλιο, ή την κατάληξη –καρβοξυλικό οξύ με την -καρβονιτρίλιο



Εστέρες

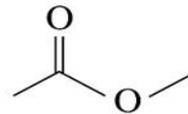
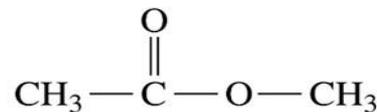
- Τα καρβοξυλικά οξέα αντιδρούν με αλκοόλες και παράγουν εστέρα και νερό

Carboxylic Acid

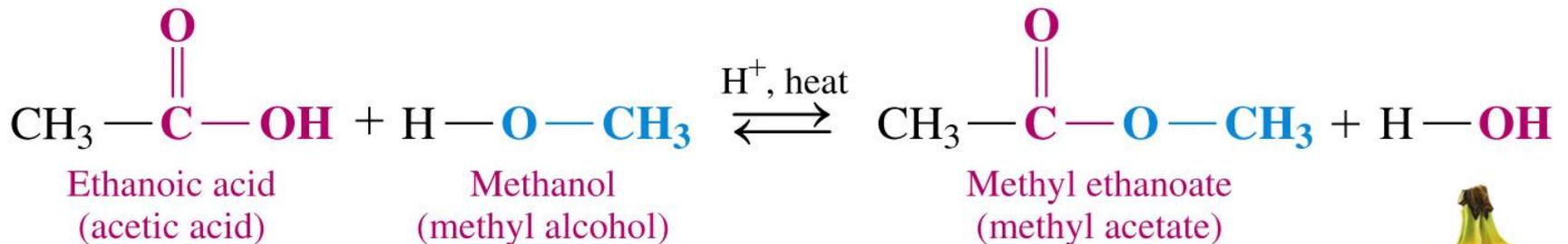


Ethanoic acid
(acetic acid)

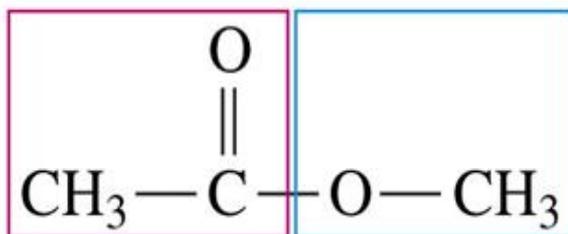
Ester



Methyl ethanoate
(methyl acetate)

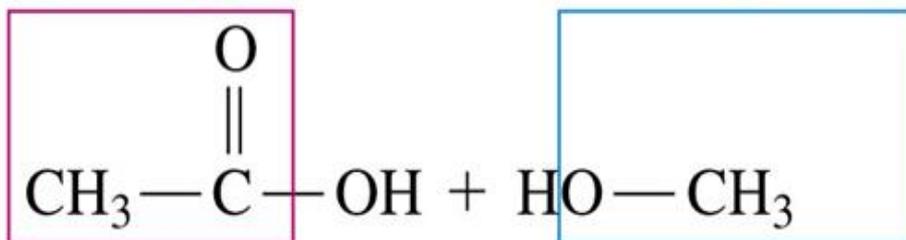


Ονοματολογία εστέρων



From carboxylic acid
(carboxylate)

From alcohol
(alkyl)



IUPAC
(common)

Ethanoic acid
(acetic acid)

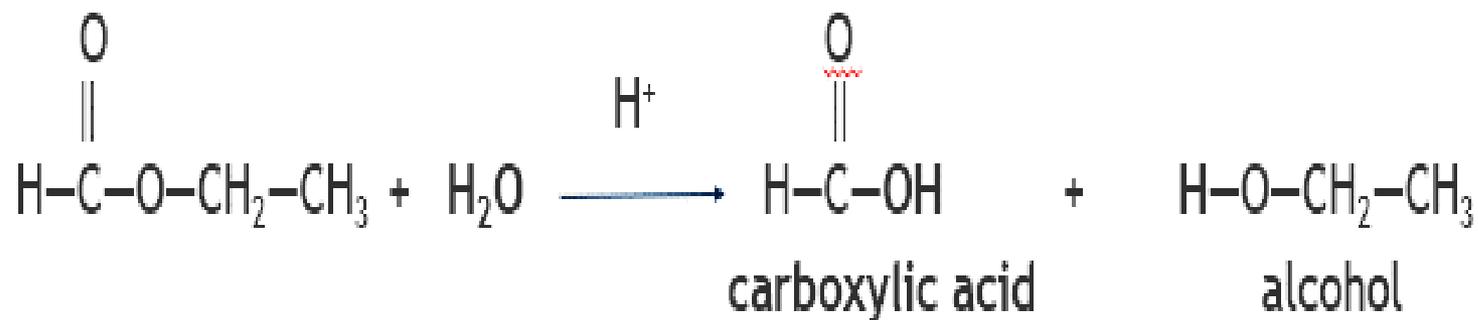
+
+

Methanol
(methyl alcohol)

Ester name
= Methyl ethanoate
= (methyl acetate)

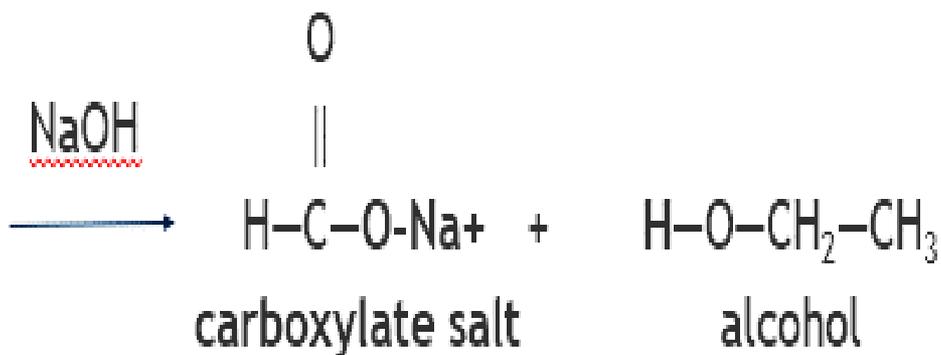
Υδρόλυση εστέρα

- Acid Hydrolysis



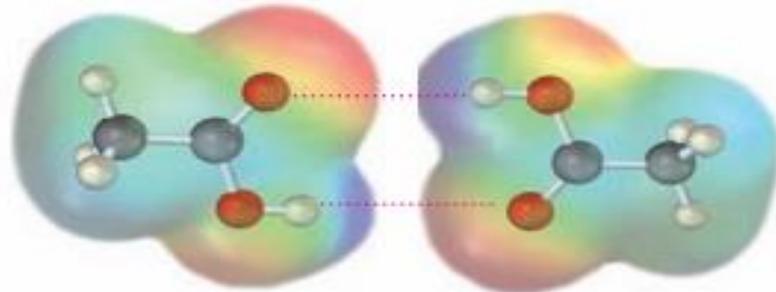
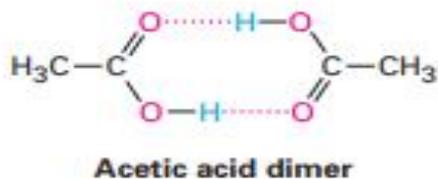
- Base Hydrolysis

Saponification



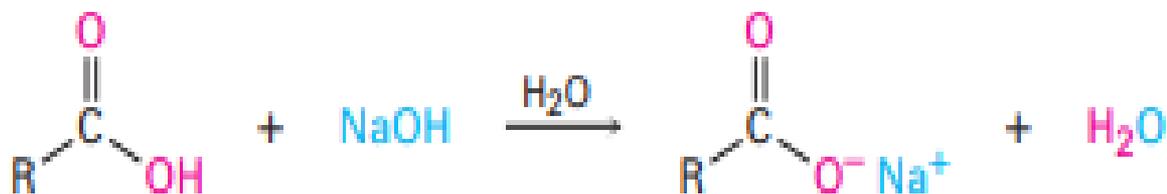
Δομή και φυσικές ιδιότητες καρβοξυλικών οξέων

- Ο άνθρακας του καρβοξυλίου έχει υβριδισμό sp^2 και επομένως οι καρβοξυλομάδες είναι επίπεδες με γωνίες δεσμών C-C=O και O=C-O περίπου 120°
- Τα καρβοξυλικά οξέα, σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου και απαντούν τα περισσότερα ως κυκλικά διμερή που μεταξύ τους συγκρατούνται με δεσμούς υδρογόνου



- Οι ισχυροί δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται, είναι υπεύθυνοι για τα κατά πολύ υψηλότερα σημεία ζέσεως από τις αντίστοιχες αλκοόλες (πχ σ.ζ. οξικού οξέος= $117,9^\circ\text{C}$ ενώ της αιθανόλης(που επίσης έχει 2C, είναι $78,3^\circ\text{C}$).

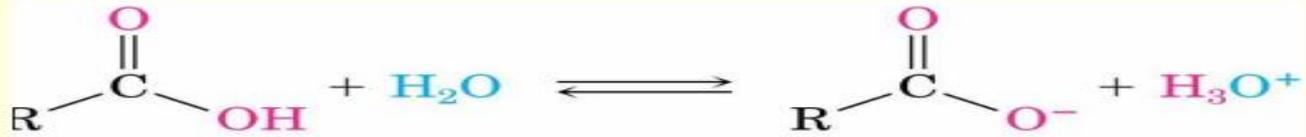
- Τα καρβοξυλικά οξέα είναι όξινες ενώσεις όπως υποδηλώνει και το όνομά τους. Αντιδρούν με βάσεις όπως NaOH και NaHCO₃ και παράγουν τα αντίστοιχα καρβοξυλικά άλατα μετάλλων RCO₂⁻M⁺
- Καρβοξυλικά οξέα με περισσότερα από 6 άτομα C, είναι ελάχιστα διαλυτά στο νερό, όμως τα άλατά τους με αλκαλιμέταλλα, συνήθως είναι πολύ διαλυτά



**A carboxylic acid
(water-insoluble)**

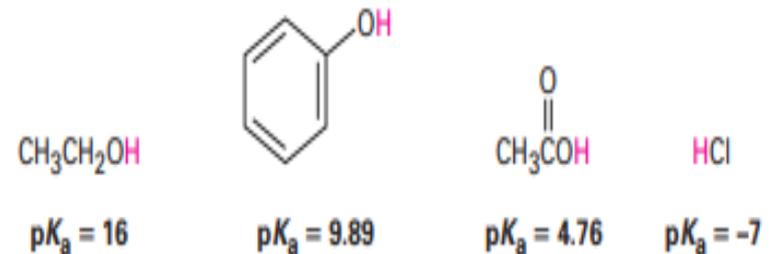
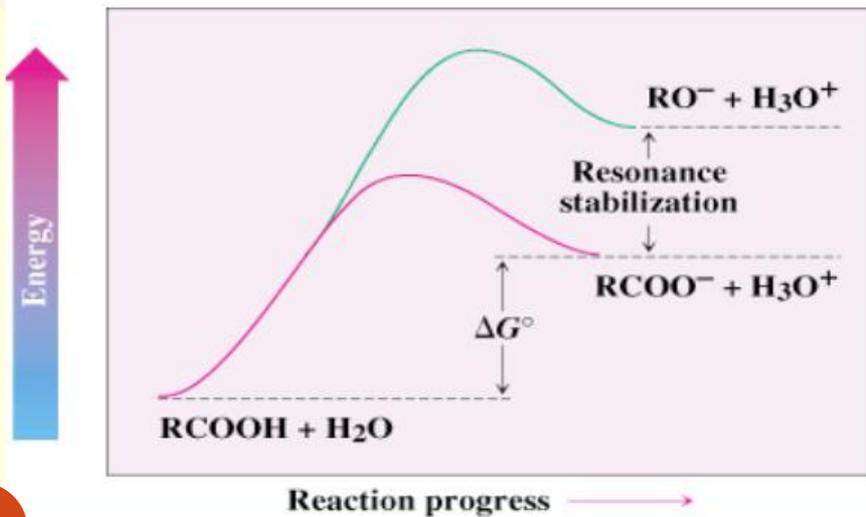
**A carboxylic acid salt
(water-soluble)**

- Τα καρβοξυλικά οξέα δίστανται ασθενώς σε αραιό υδατικό διάλυμα, σχηματίζοντας H_3O^+ και αντίστοιχο καρβοξυλικό ανιόν RCO_2^-



$$K_a = \frac{[\text{RCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCO}_2\text{H}]} \quad \text{and} \quad \text{p}K_a = -\log K_a$$

- Σε σύγκριση με τις αλκοόλες και τις φαινόλες τα καρβοξυλικά οξέα είναι πολύ πιο όξινα ($\text{p}K_a$ αιθανόλης περίπου 16 και οξικού οξέος περίπου 5, αυτό σημαίνει πως η αιθανόλη είναι ασθενέστερο οξύ από το οξικό περίπου 10^{11} φορές.

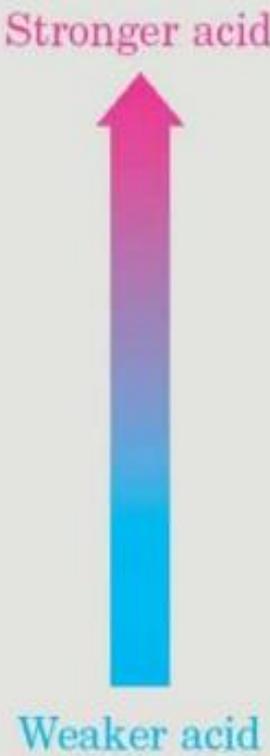


Acidity 

Οξύτητα κάποιων καρβοξυλικών οξέων

(Η τιμή για την αιθανόλη δίνεται για σύγκριση)

Structure	K_a	pK_a
F_3CCO_2H	0.59	0.23
FCH_2CO_2H	2.6×10^{-3}	2.59
$ClCH_2CO_2H$	1.4×10^{-3}	2.85
$BrCH_2CO_2H$	2.1×10^{-3}	2.68
ICH_2CO_2H	7.5×10^{-4}	3.12
HCO_2H	1.77×10^{-4}	3.75
$HOCH_2CO_2H$	1.5×10^{-4}	3.83
$C_6H_5CO_2H$	6.46×10^{-5}	4.19
$H_2C=CHCO_2H$	5.6×10^{-5}	4.25
CH_3CO_2H	1.76×10^{-5}	4.75
$CH_3CH_2CO_2H$	1.34×10^{-5}	4.87
CH_3CH_2OH (ethanol) ^a	(10^{-16})	(16)

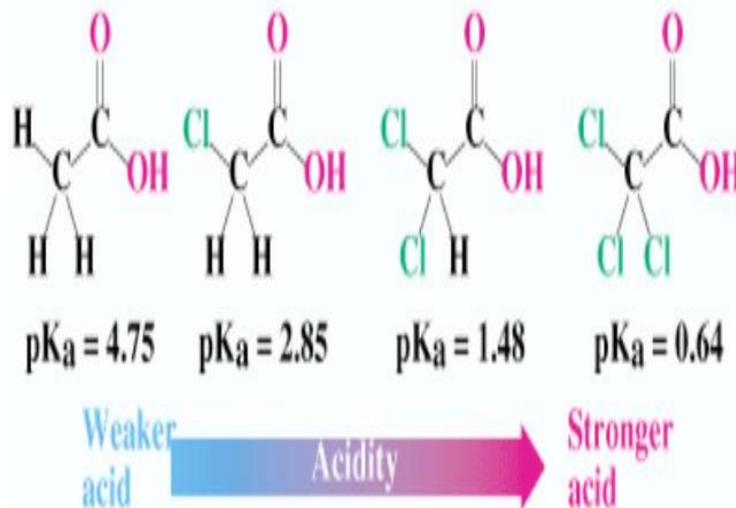
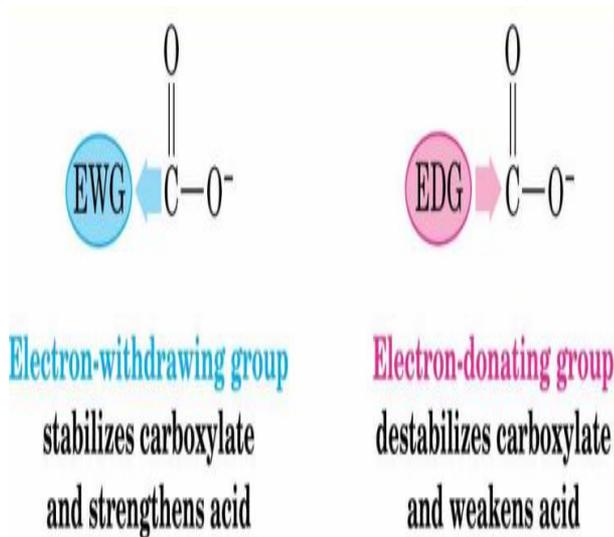


Stronger acid

Weaker acid

Επίδραση υποκαταστατών στην οξύτητα

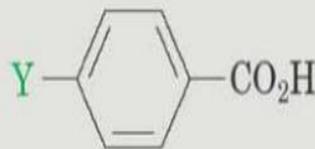
- Οι τιμές του Πίνακα της προηγούμενης διαφάνειας δείχνουν μεγάλες διαφορές στην οξύτητα μεταξύ καρβοξυλικών οξέων (πχ το τριφθοροξικό οξύ έχει $K_a=0,59$ και είναι κατά 33.000 φορές πιο ισχυρό από το οξικό οξύ που έχει $K_a=1,75 \times 10^{-5}$).
- Αυτό διότι οποιοσδήποτε υποκαταστάτης (πχ το φθόριο), έλκει επαγωγικά ηλεκτρονιακή πυκνότητα απεντοπίζοντας το αρνητικό φορτίο, σταθεροποιεί το ανιόν και άρα αυξάνει την οξύτητα.
- Επειδή το επαγωγικό λειτουργεί μέσω σ δεσμών, η επίδραση του υποκαταστάτη ελαττώνεται όσο απομακρύνεται από το καρβοξύλιο.



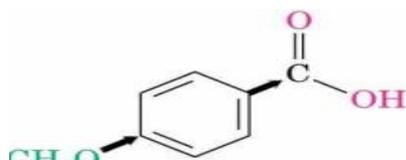
Επίδραση υποκαταστατών σε *p*-υποκατεστημένα βενζοϊκά οξέα

Ομάδες δότες ηλεκτρονίων (ενεργοποιητές), όπως για πχ η μεθοξο ομάδα, ελαττώνουν την οξύτητα αποσταθεροποιώντας το καρβοξυλικό ανιόν.

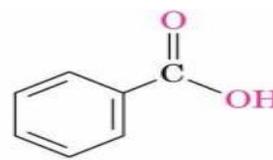
Τα αντίθετα ισχύουν για ομάδες δέκτες ηλεκτρονίων πχ νιτροομάδα (απενεργοποιητές)



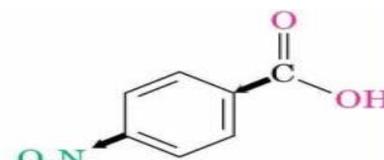
	Y	K_a	pK_a	
Weaker acid	-OH	3.3×10^{-5}	4.48	Activating groups
	-OCH ₃	3.5×10^{-5}	4.46	
	-CH ₃	4.3×10^{-5}	4.34	
	-H	6.46×10^{-5}	4.19	
Stronger acid	-Cl	1.0×10^{-4}	4.0	Deactivating groups
	-Br	1.1×10^{-4}	3.96	
	-CHO	1.8×10^{-4}	3.75	
	-CN	2.8×10^{-4}	3.55	
	-NO ₂	3.9×10^{-4}	3.41	



p-Methoxybenzoic acid
($pK_a = 4.46$)



Benzoic acid
($pK_a = 4.19$)



p-Nitrobenzoic acid
($pK_a = 3.41$)

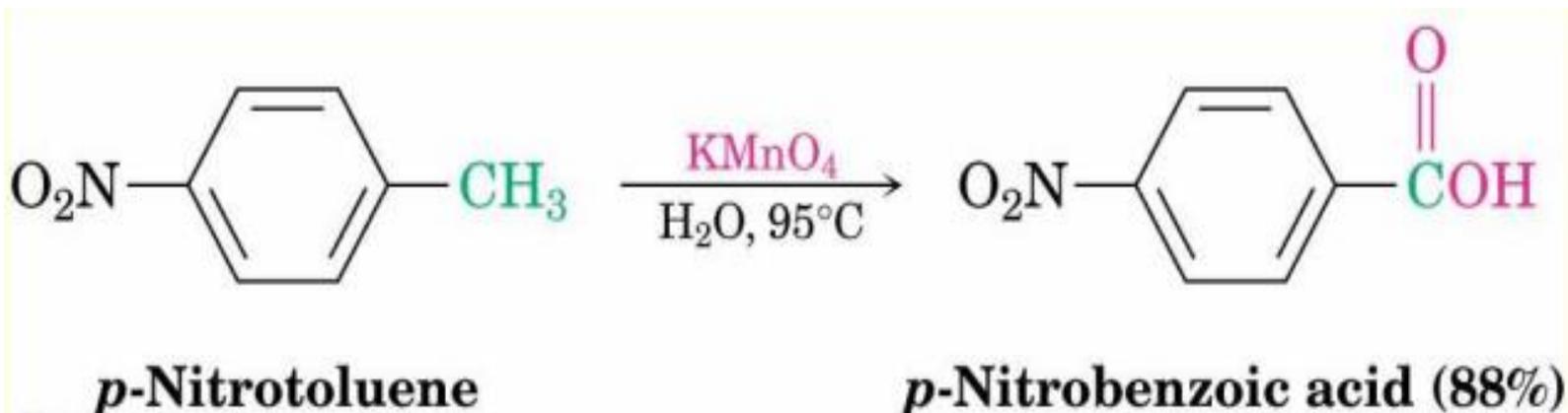
Weaker acid

Acidity

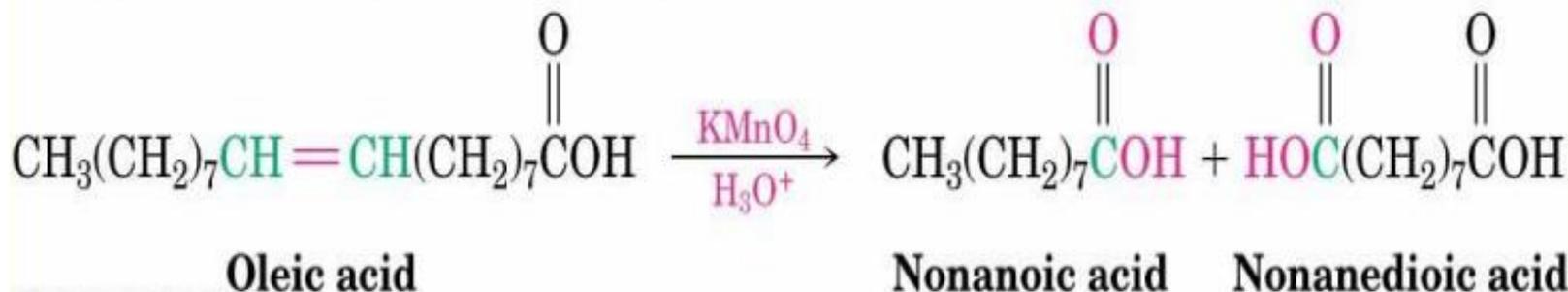
Stronger acid

Παρασκευές καρβοξυλικών οξέων

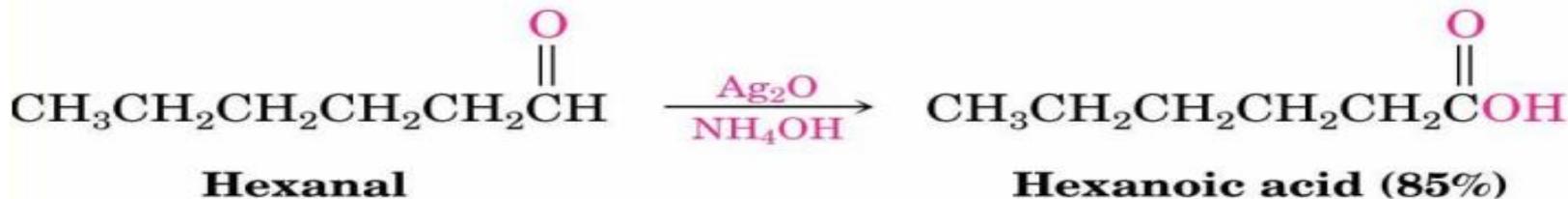
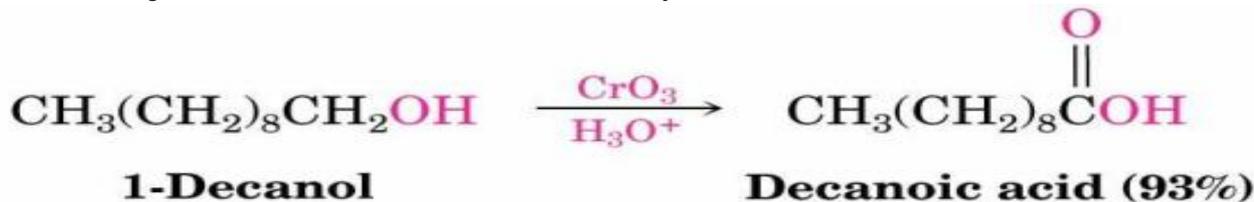
- Οξείδωση υποκατεστημένων αλκυλοβενζολίων με KMnO_4 ή $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και σχηματισμός υποκατεστημένων βενζοϊκών οξέων. Πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλκυλομάδες οξειδώνονται, οι τριτοταγείς δεν οξειδώνονται.



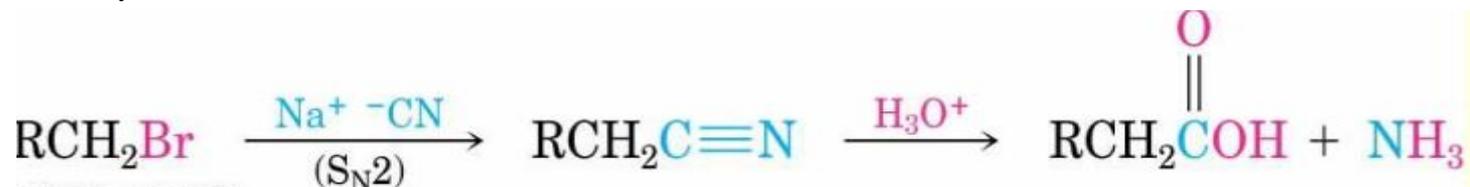
- **Από τα αλκένια.** Η οξειδωτική διάσπαση ενός αλκενίου με KMnO_4 δίνει ένα καρβοξυλικό οξύ εάν το αλκένιο έχει τουλάχιστον ένα βινυλικό υδρογόνο



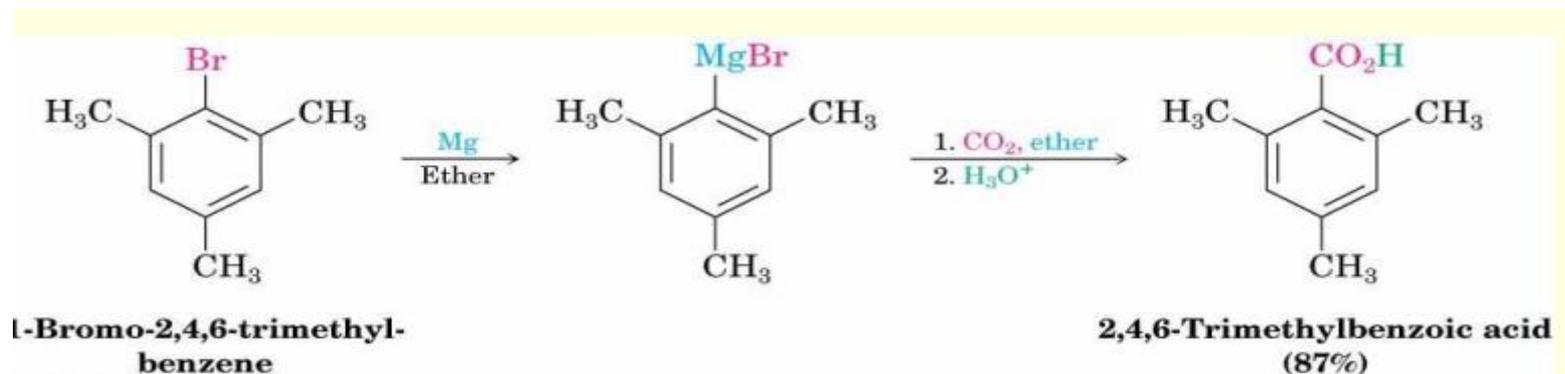
- **Από τις αλκοόλες.** Πρωτοταγείς αλκοόλες ή αλδεΐδες σχηματίζουν καρβοξυλικά οξέα όταν οξειδώνονται με CrO_3 σε όξινο υδατικό διάλυμα.



- **Υδρόλυση νιτριλίων.** Σε θερμό, όξινο ή αλκαλικό υδατικό διάλυμα.

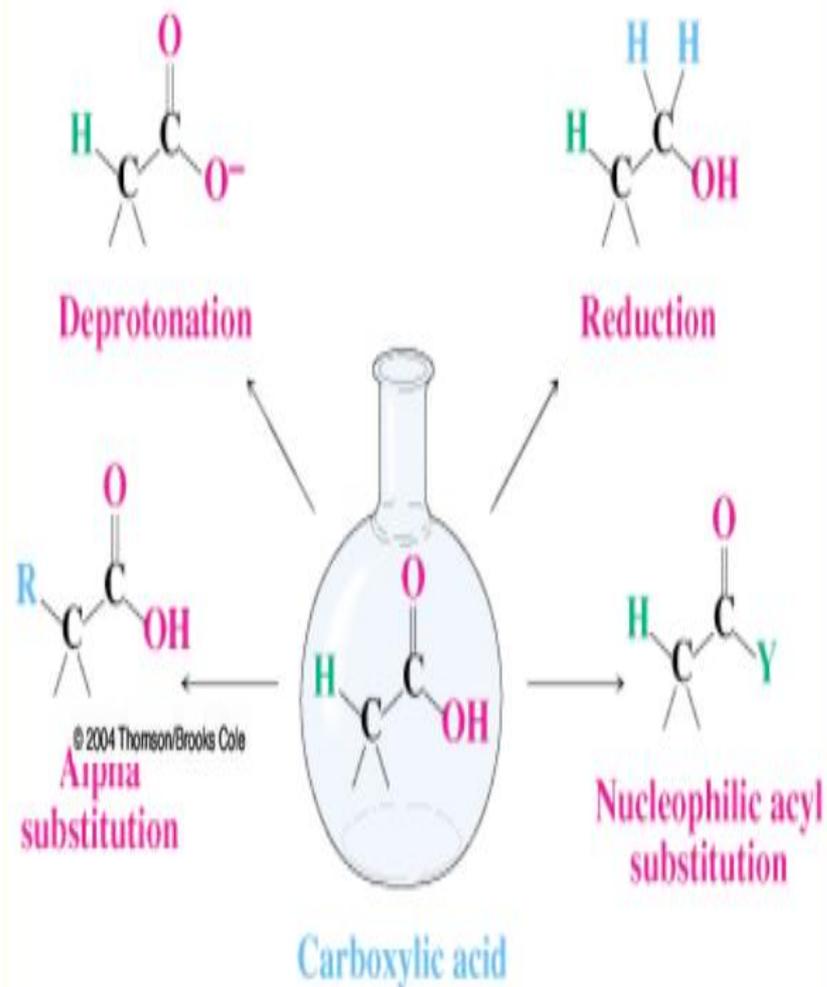


- **Καρβοξυλίωση αντιδραστηρίων Grignard.** Τα αντιδραστήρια Grignard αντιδρούν με CO_2 και σχηματίζουν μεταλλικό άλας του καρβοξυλικού οξέος του οποίου ακολουθεί η πρωτονίωση. Η αντίδραση καρβοξυλίωσης συνήθως γίνεται με διαβίβαση ρεύματος ξηρού CO_2 μέσα σε διάλυμα αντιδραστηρίου Grignard.



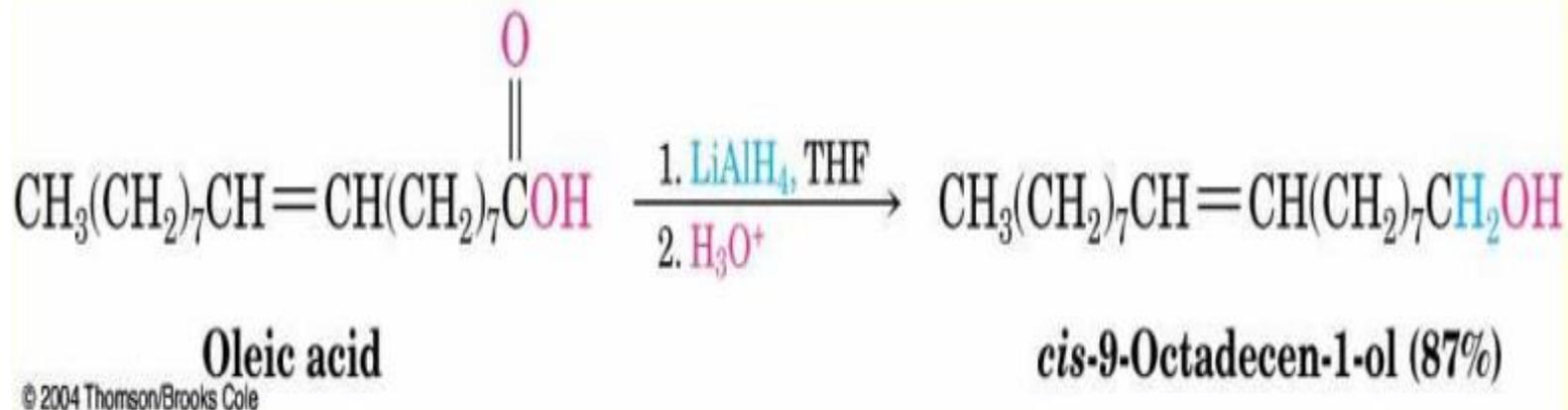
Επισκόπηση αντιδράσεων καρβοξυλικών οξέων

- Τα καρβοξυλικά οξέα μεταφέρουν ένα πρωτόνιο σε μια βάση για να δώσουν ανιόντα, τα οποία είναι καλά πυρηνόφιλα σε αντιδράσεις S_N2
- Όπως οι κετόνες, τα καρβοξυλικά οξέα υφίστανται προσθήκη πυρηνόφιλων στην καρβονυλική ομάδα
- Επιπλέον, τα καρβοξυλικά οξέα υφίστανται άλλες χαρακτηριστικές αντιδράσεις που δεν δίνουν ούτε οι αλκοόλες ούτε οι κετόνες



Αναγωγή καρβοξυλικών οξέων

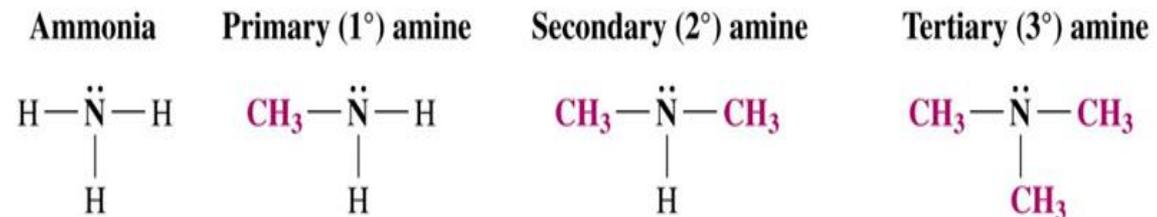
- Ανάγονται με LiAlH_4 και δίνουν πρωτοταγείς αλκοόλες
- Η αντίδραση είναι δύσκολη και συχνά απαιτεί θέρμανση με διαλύτη τετραϋδροφουρανίου για να ολοκληρωθεί



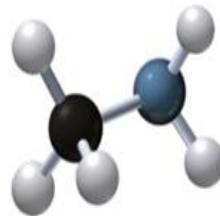
Αμίνες

- Παράγωγα αμμωνίας, NH_3 με αντικατάσταση ενός ή περισσοτέρων H με αλκυλ ή αρωματικές ομάδες
- Κοινές ονομασίες: ονομάζονται αλκυλαμίνες. Αναφέρονται τα ονόματα των αλκυλομάδων που συνδέονται με το άτομο N με αλφαβητική σειρά μπροστά από την αμίνη

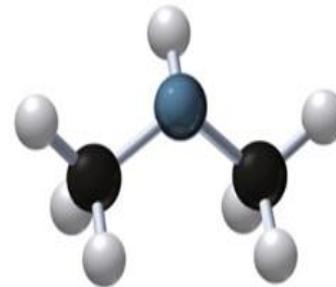
- Ταξινόμηση



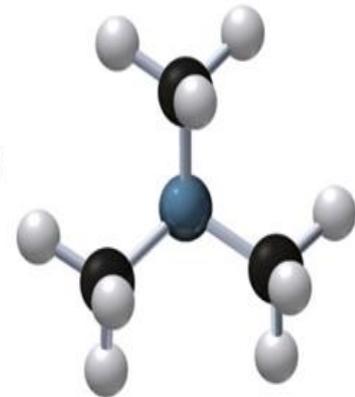
Ammonia



Methylamine



Dimethylamine

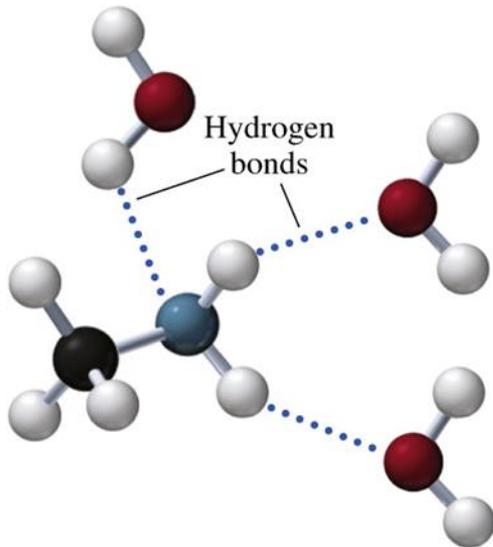


Trimethylamine

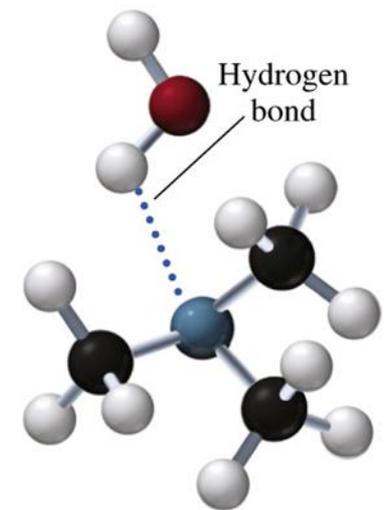
Διαλυτότητα στο νερό

- Αμίνες με 1-6 άτομα άνθρακα είναι διαλυτές στο νερό
- Έχουν την ιδιότητα να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου

Most hydrogen bonds

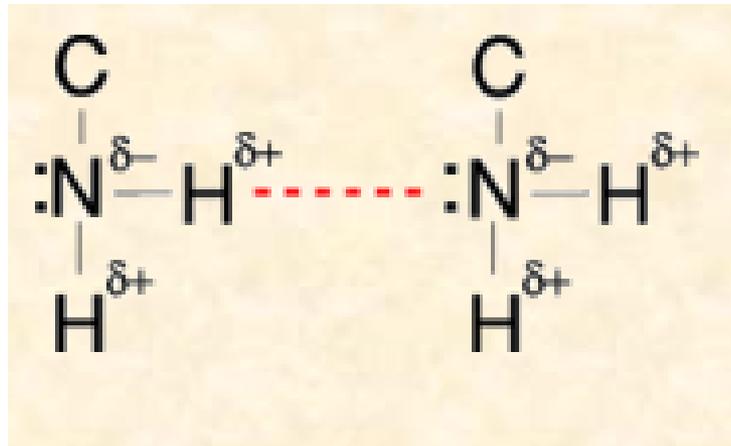


Fewest hydrogen bonds

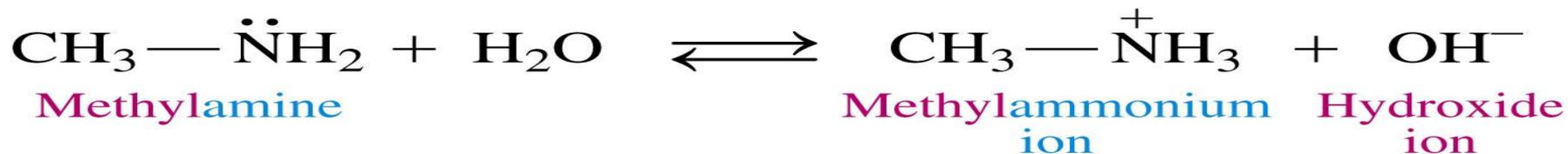
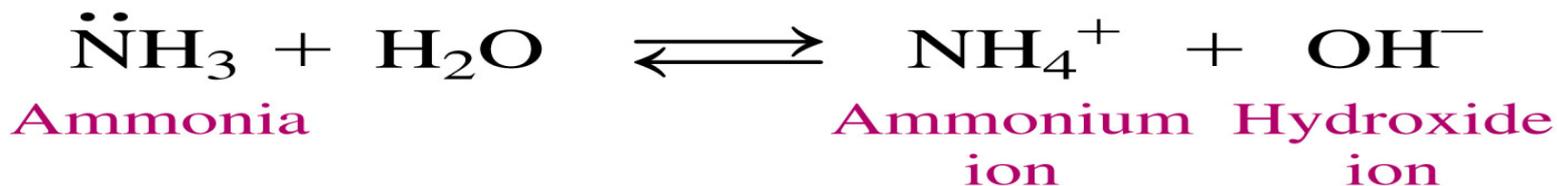


Σημεία ζέσεως

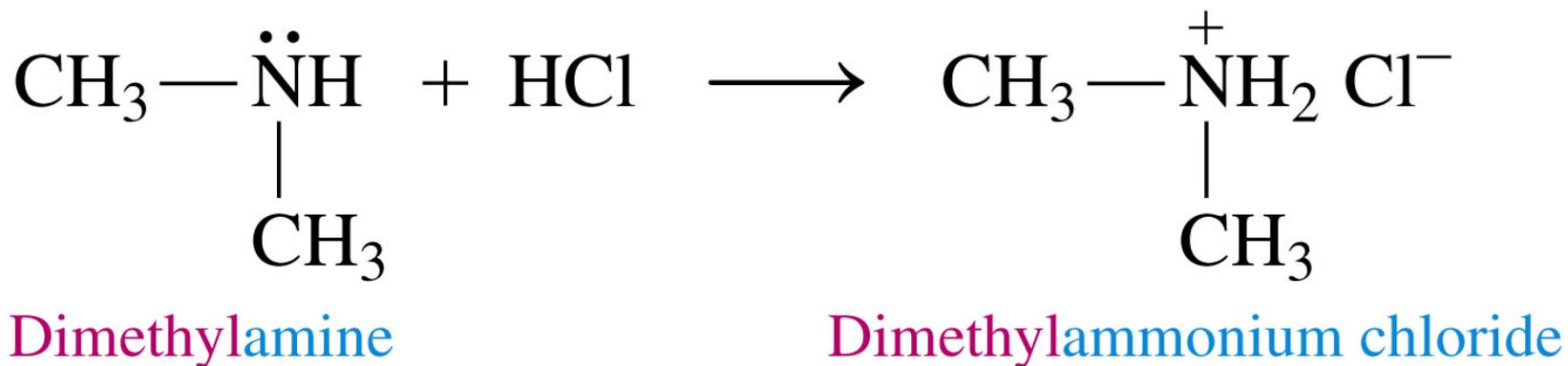
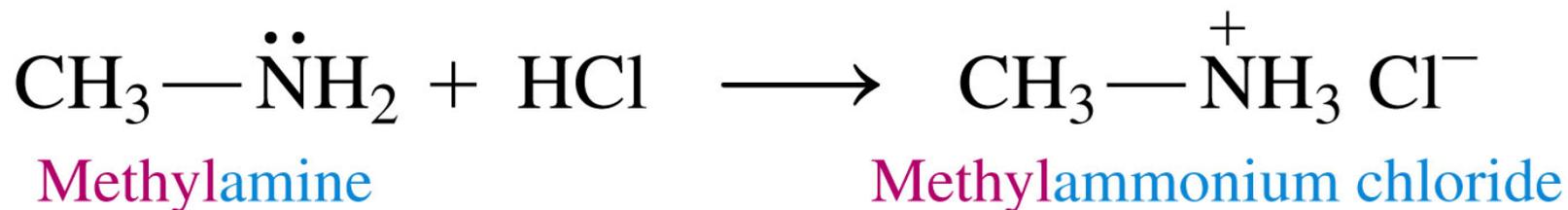
- Εμφανίζουν γενικά υψηλά, λόγω της ικανότητας τους να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου



Οι αμίνες είναι ασθενείς βάσεις



Σχηματίζουν αμμωνιακά άλατα



Βιβλιογραφία

- Οργανική Χημεία John McMurry, Μετάφραση Επιστημονική επιμέλεια Αναστάσιος Βάρβογλης, Μιχάλης Ορφανόπουλος, Ιουλία Σμόνου, Μανώλης Στρατάκης, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης.
- Βασική Οργανική Χημεία, Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις Σταμούλης, 2008
- <https://marian.instructure.com/courses/2619329/files/173008437/download?wrap=1>