



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

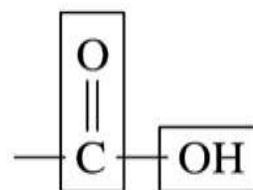
Χολικό
οξύ (κύριο
συστατικό
της χολής
του
ανθρώπου)

Αλειφατικά οξέα
μακριάς 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 $-\text{COOH}$

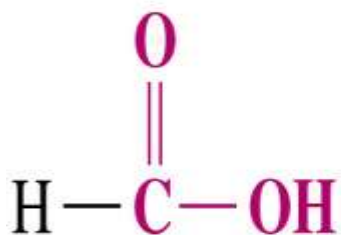
Carbonyl group



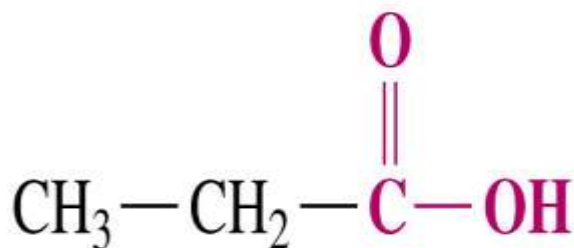
Hydroxyl group

ή $-\text{COOH}$

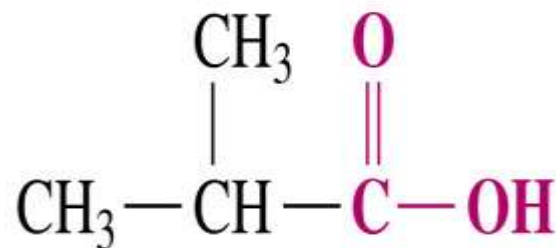
Carboxyl group



Methanoic acid



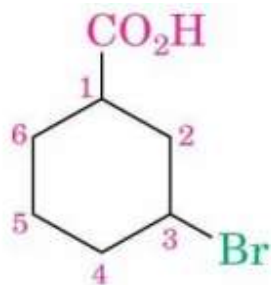
Propanoic acid



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



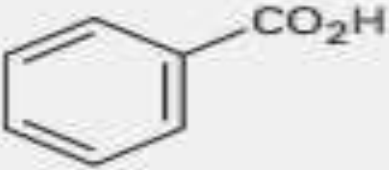
3-Bromocyclohexanecarboxylic acid

© 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



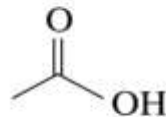
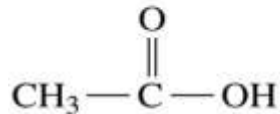
- Επίσης ονομάζονται ως παράγωγα καρβοξυλικών οξέων αν αντικατασταθεί η κατάληξη –ικό οξύ με την –ονιτρίλιο, ή την κατάληξη –καρβοξυλικό οξύ με την -καρβονιτρίλιο



Εστέρες

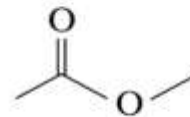
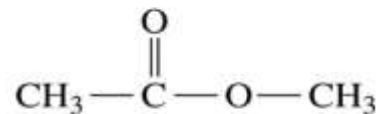
- Τα καρβοξυλικά οξέα αντιδρούν με αλκοόλες και παράγουν εστέρα και νερό

Carboxylic Acid

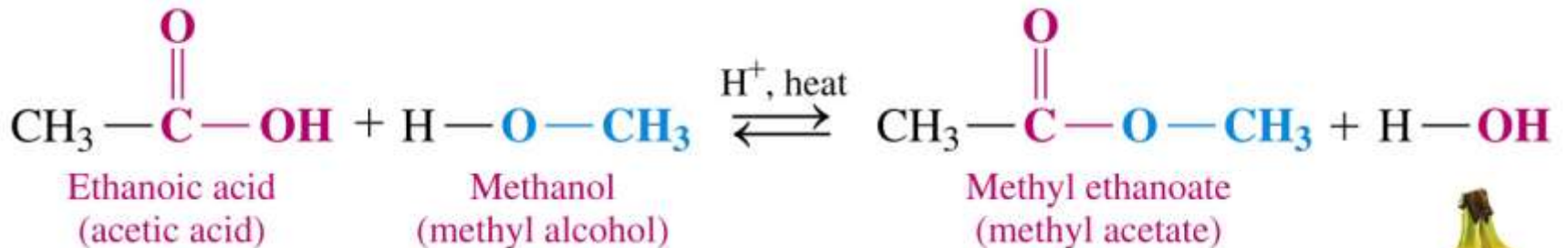


Ethanoic acid
(acetic acid)

Ester

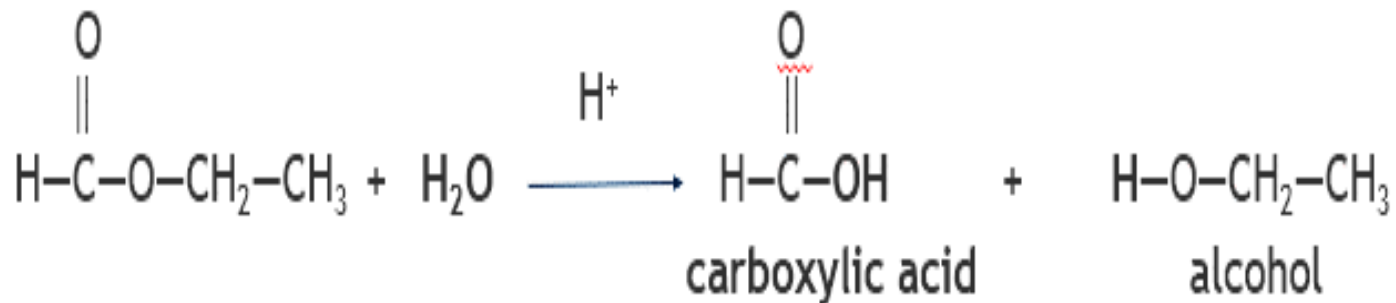


Methyl ethanoate
(methyl acetate)

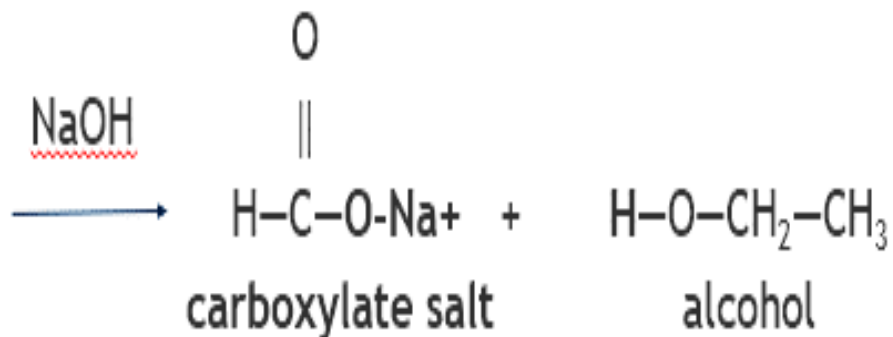


Υδρόλυση εστέρα

- Acid Hydrolysis

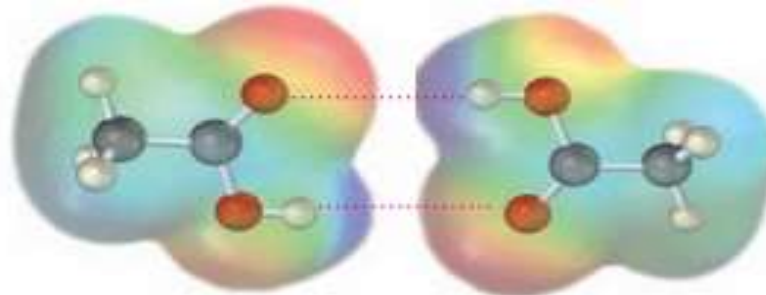
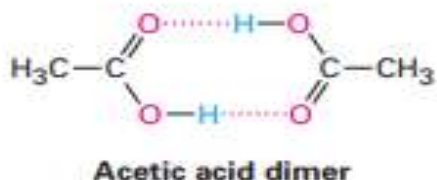


- Base Hydrolysis
Saponification



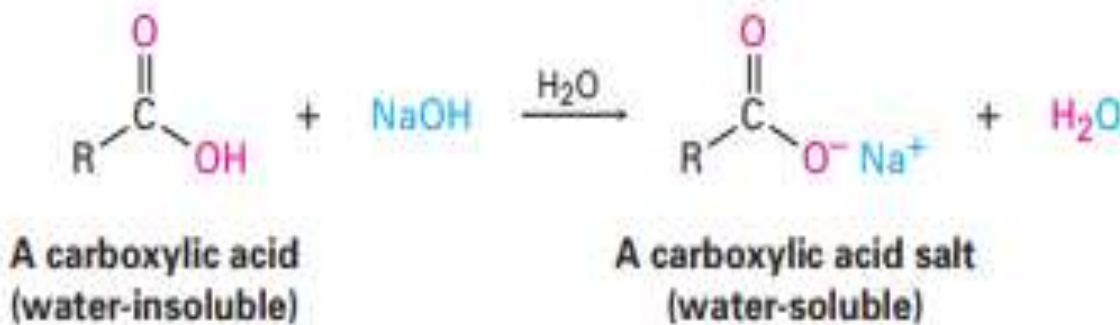
Δομή και φυσικές ιδιότητες καρβοξυλικών οξέων

- 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

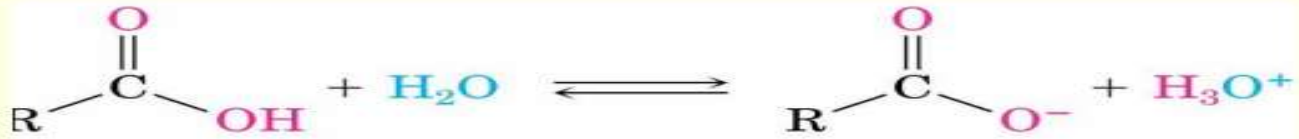


- Οι ισχυροί δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται, είναι υπεύθυνοι για τα κατά πολύ υψηλότερα σημεία ζέσεως από τις αντίστοιχες αλκοόλες (πχ σ.ζ. οξικού οξέος= $117,9^\circ\text{C}$ ενώ της αιθανόλης(που επίσης έχει 2C, είναι $78,3^\circ\text{C}$).

- 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

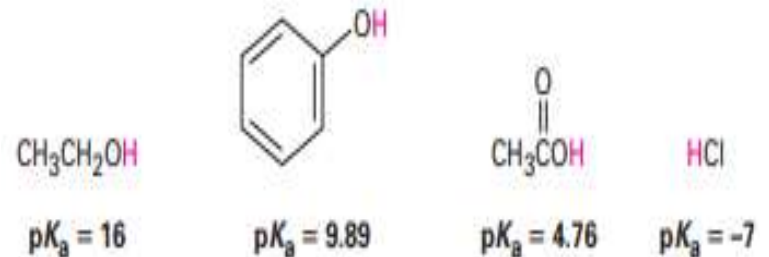
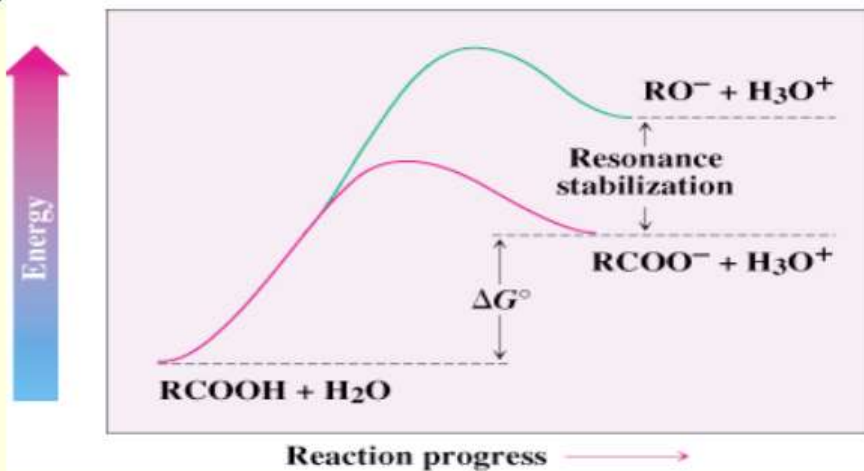


- Τα καρβοξυλικά οξέα δίστανται ασθενώς σε αραιό υδατικό διάλυμα, σχηματίζοντας H_3O^+ και αντίστοιχο καρβοξυλικό ανιόν RCO_2^-



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

- 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.

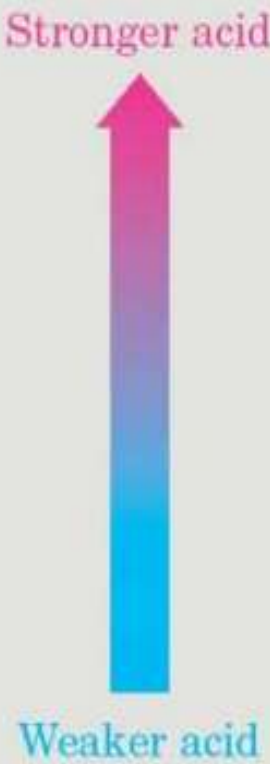


Acidity 

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)

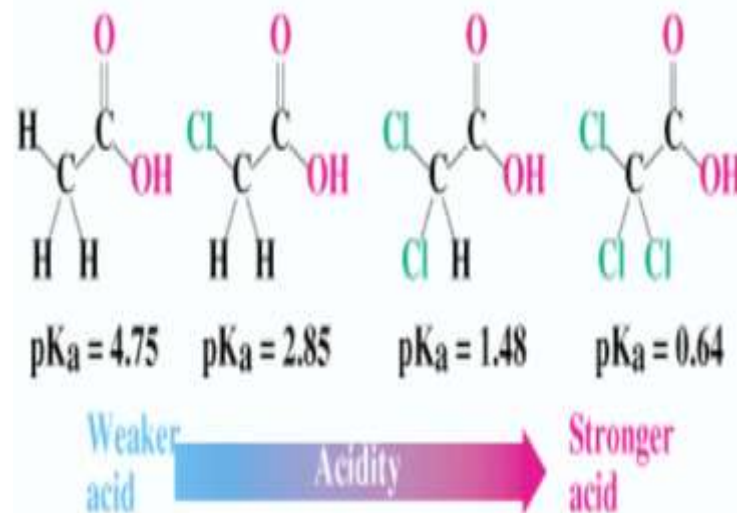
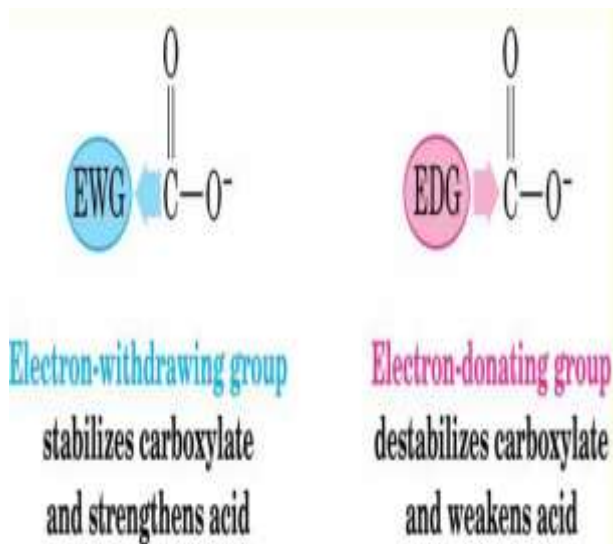


Stronger acid

Weaker acid

Επίδραση υποκαταστατών στην οξύτητα

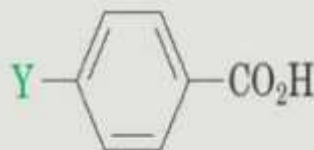
- Οι τιμές του Πίνακα της προηγούμενης διαφάνειας δείχνουν μεγάλες διαφορές στην οξύτητα μεταξύ καρβοξυλικών οξέων (πχ το τριφθοροξικό οξύ έχει $K_a=0,59$ και είναι κατά 33.000 φορές πιο ισχυρό από το οξικό οξύ που έχει $K_a=1,75 \times 10^{-5}$).
- Αυτό διότι οποιοσδήποτε υποκαταστάτης (πχ το φθόριο), 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.



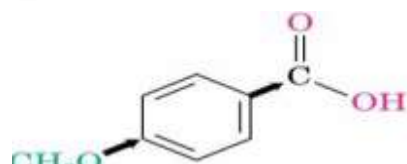
Επίδραση υποκαταστατών σε *p*-υποκατεστημένα βενζοϊκά οξέα

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

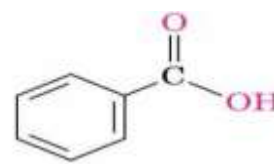
Τα αντίθετα ισχύουν για ομάδες δέκτες ηλεκτρονίων πχ νιτροομάδα (απενεργοποιητές)



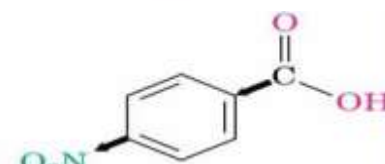
	Y	K_a	pK_a	
Weaker acid	-OH	3.3×10^{-5}	4.48	Activating groups
	-OCH ₃	3.5×10^{-5}	4.46	
	-CH ₃	4.3×10^{-5}	4.34	
	-H	6.46×10^{-5}	4.19	
Stronger acid	-Cl	1.0×10^{-4}	4.0	Deactivating groups
	-Br	1.1×10^{-4}	3.96	
	-CHO	1.8×10^{-4}	3.75	
	-CN	2.8×10^{-4}	3.55	
	-NO ₂	3.9×10^{-4}	3.41	



p-Methoxybenzoic acid
($pK_a = 4.46$)



Benzoic acid
($pK_a = 4.19$)



p-Nitrobenzoic acid
($pK_a = 3.41$)

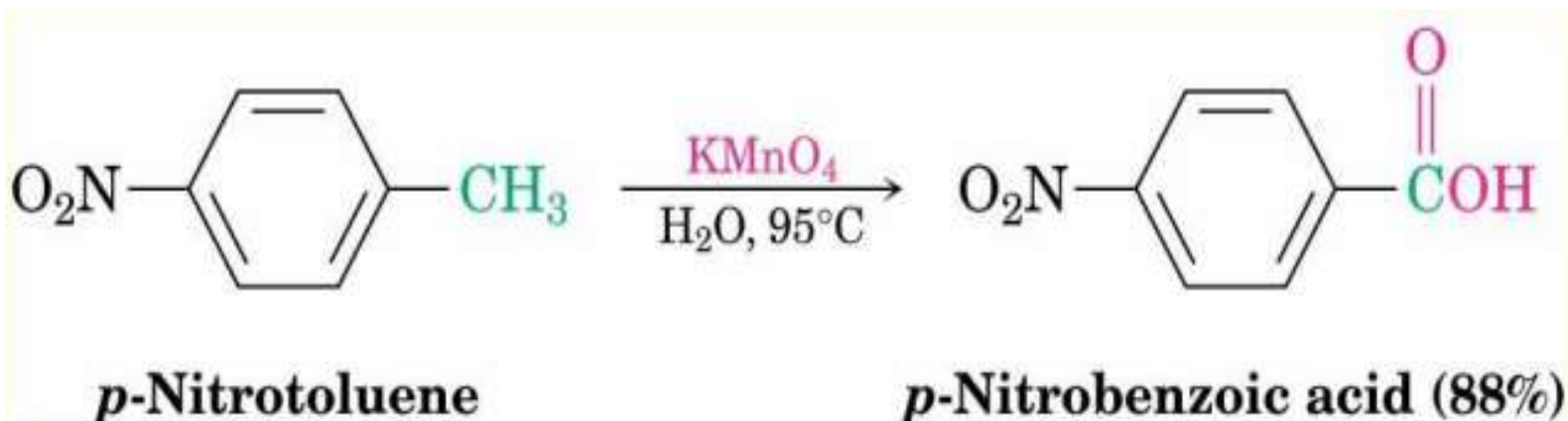
Weaker acid

Acidity

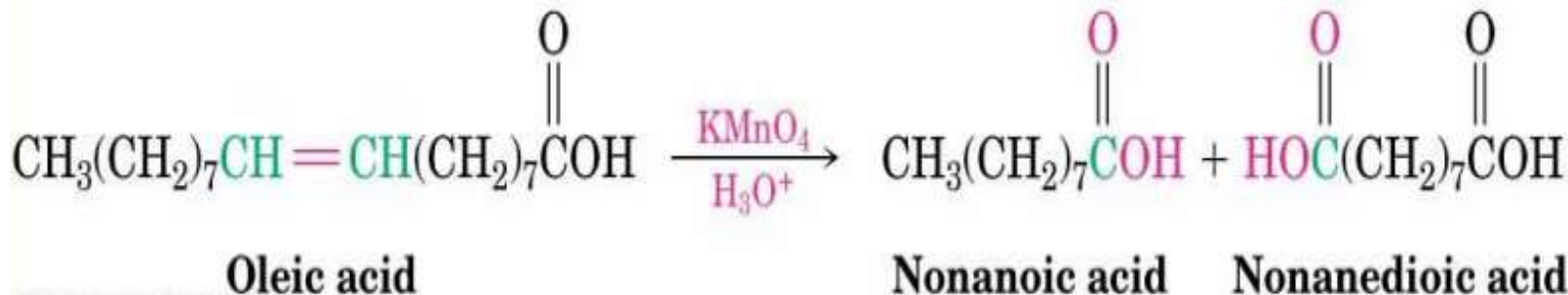
Stronger acid

Παρασκευές καρβοξυλικών οξέων

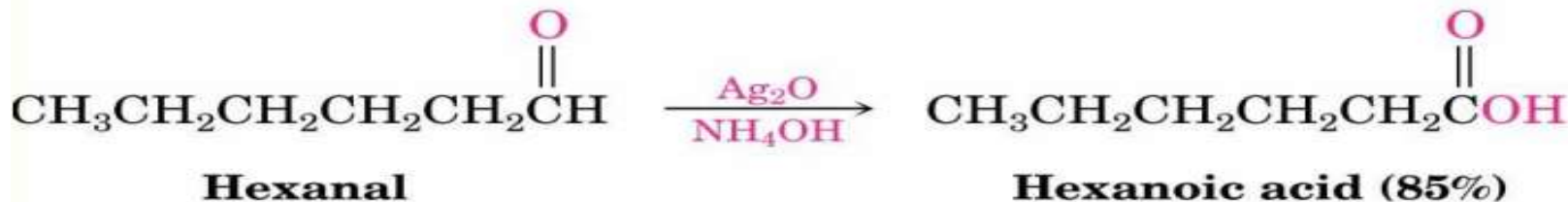
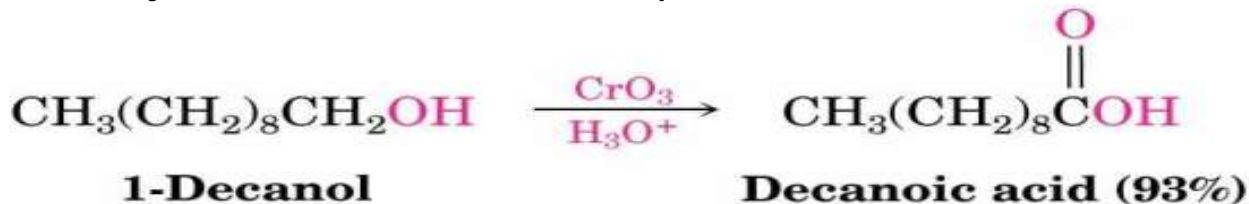
- Οξείδωση υποκατεστημένων αλκυλοβενζολίων με KMnO_4 ή $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και σχηματισμός υποκατεστημένων βενζοϊκών οξέων. Πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλκυλομάδες οξειδώνονται, οι τριτοταγείς δεν οξειδώνονται.



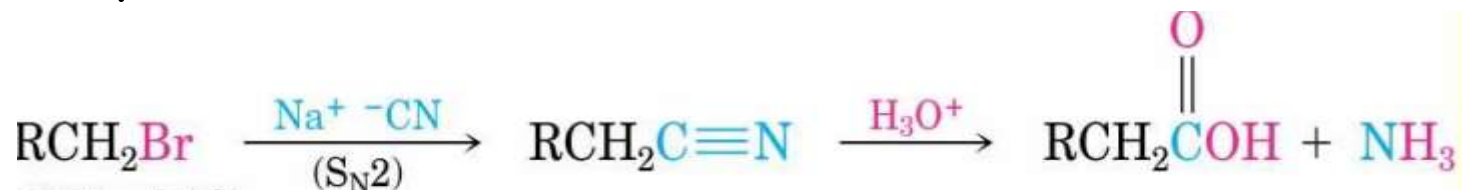
- **Από τα αλκένια.** Η οξειδωτική διάσπαση ενός αλκενίου με KMnO_4 δίνει ένα καρβοξυλικό οξύ εάν το αλκένιο έχει τουλάχιστον ένα βινυλικό υδρογόνο



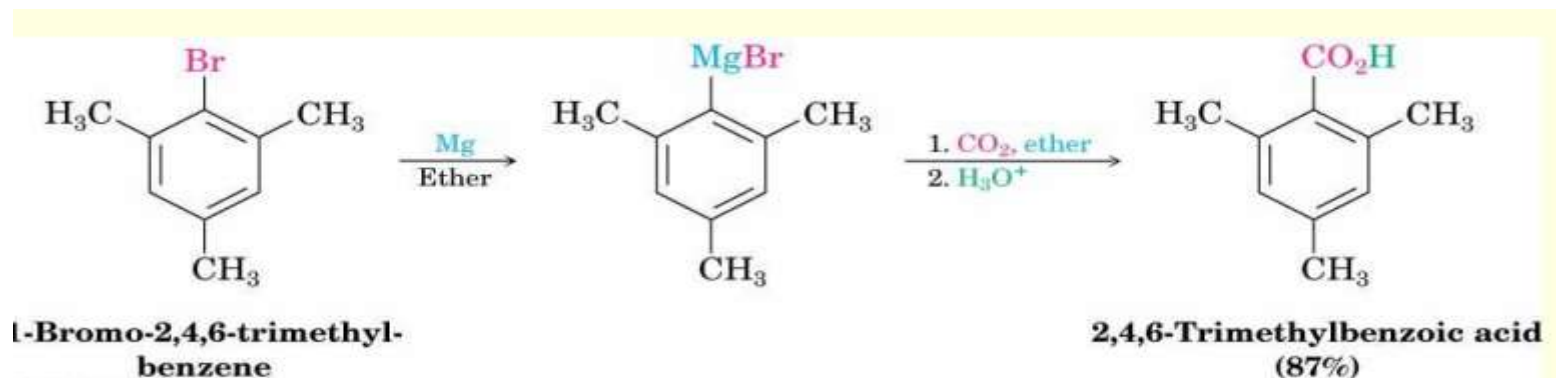
- **Από τις αλκοόλες.** Πρωτοταγείς αλκοόλες ή αλδεΐδες σχηματίζουν καρβοξυλικά οξέα όταν οξειδώνονται με CrO_3 σε όξινο υδατικό διάλυμα.



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

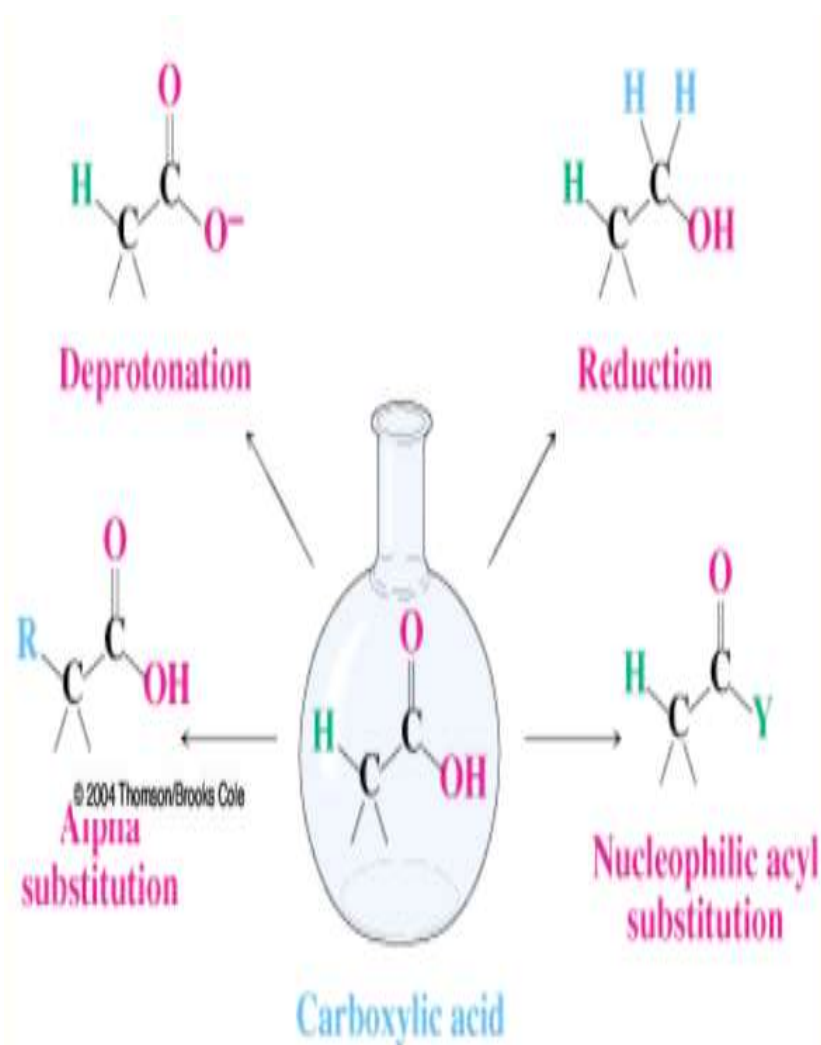


- **Καρβοξυλίωση αντιδραστηρίων Grignard.** Τα αντιδραστήρια Grignard αντιδρούν με CO_2 και σχηματίζουν μεταλλικό άλας του καρβοξυλικού οξέος του οποίου ακολουθεί η πρωτονίωση. Η αντίδραση καρβοξυλίωσης συνήθως γίνεται με διαβίβαση ρεύματος ξηρού CO_2 μέσα σε διάλυμα αντιδραστηρίου Grignard.



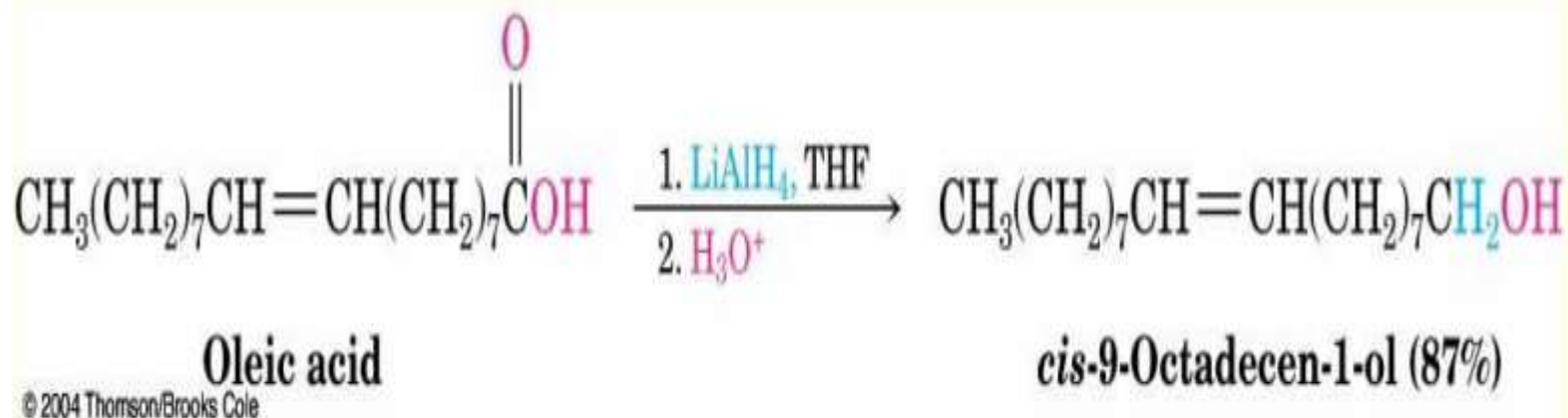
Επισκόπηση αντιδράσεων καρβοξυλικών οξέων

- 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

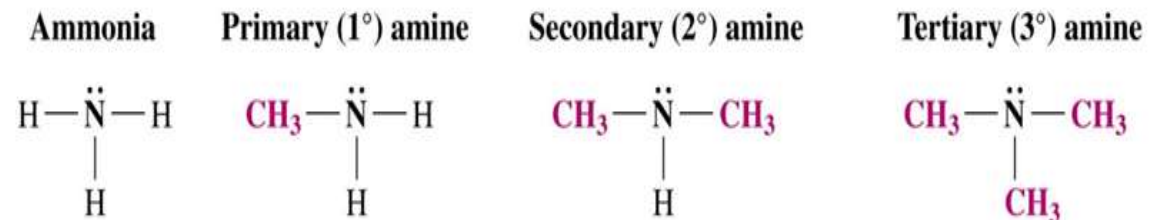
- Ανάγονται με LiAlH_4 και δίνουν πρωτοταγείς αλκοόλες
- Η αντίδραση είναι δύσκολη και συχνά απαιτεί θέρμανση με διαλύτη τετραϋδροφουρανίου για να ολοκληρωθεί



Αμίνες

- Παράγωγα αμμωνίας, NH_3 με αντικατάσταση ενός ή περισσότερων 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

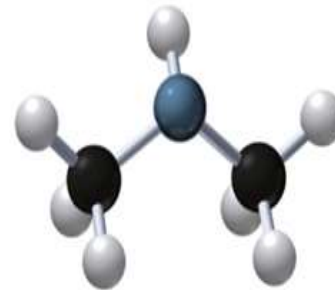
- Ταξινόμηση



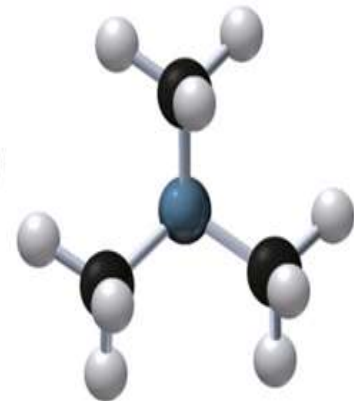
Ammonia



Methylamine



Dimethylamine

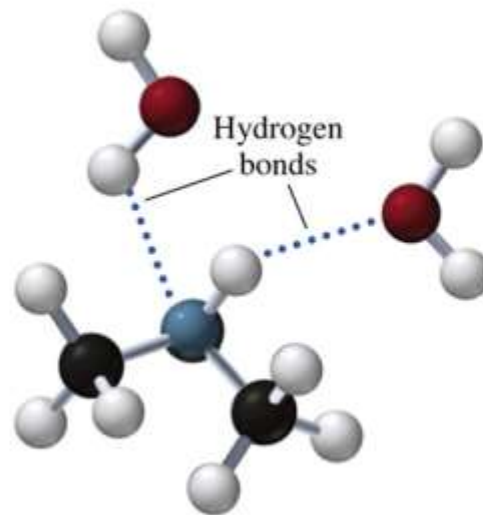
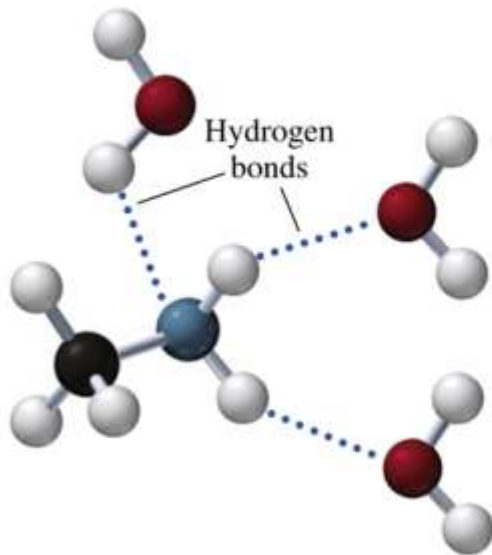


Trimethylamine

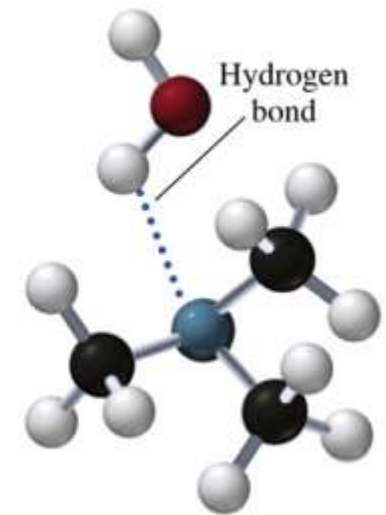
Διαλυτότητα στο νερό

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

Most hydrogen bonds

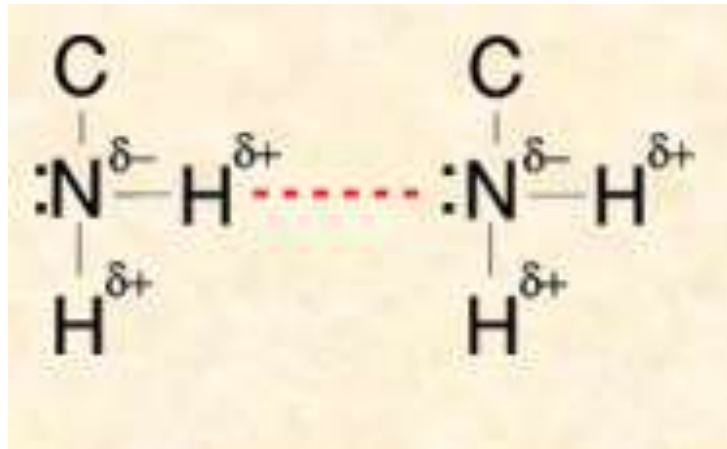


Fewest hydrogen bonds

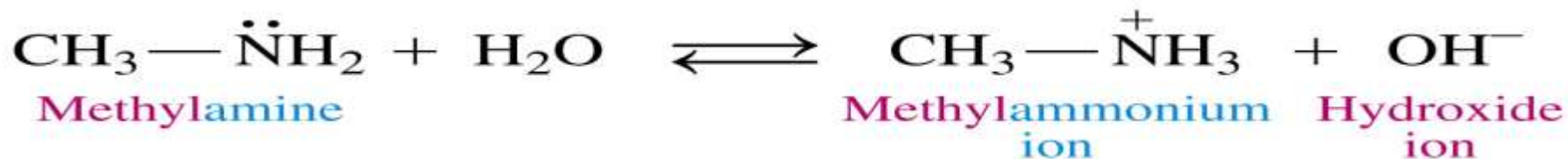
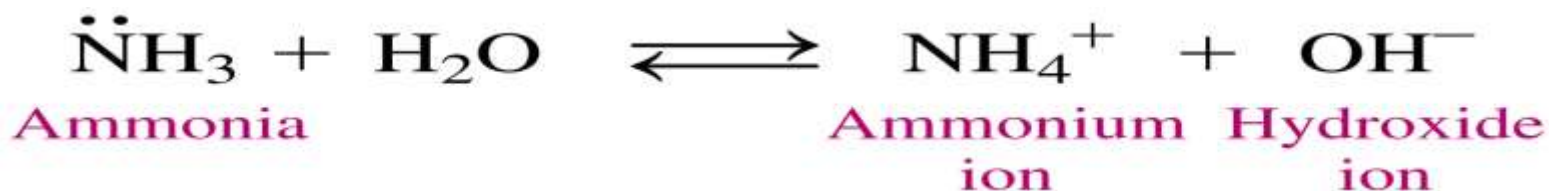


Σημεία ζέσεως

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



Οι αμίνες είναι ασθενείς βάσεις





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>