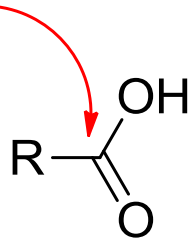


# ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ

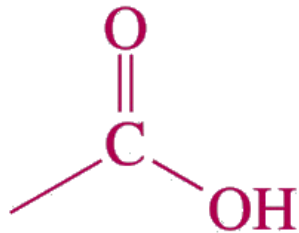
# Καρβοξυλικά Οξέα



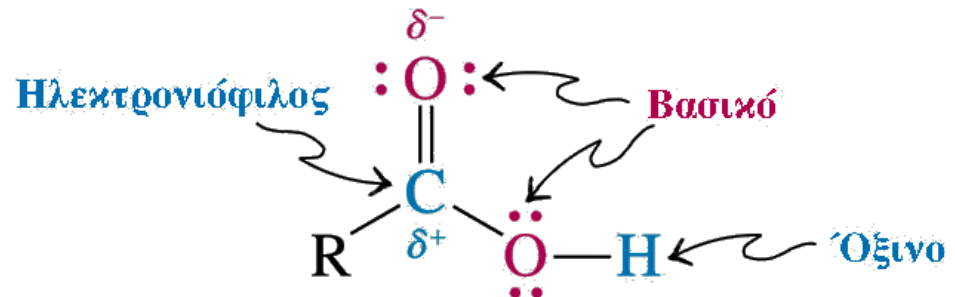
sp<sup>2</sup> υβριδισμός



R = H, Αλκύλιο, Αρύλιο, αλκενύλιο, αλκυνύλιο

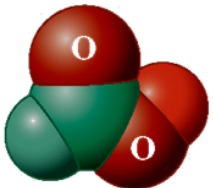
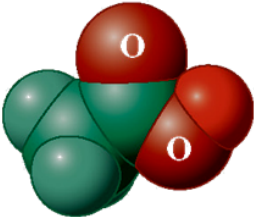
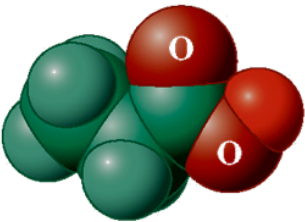


Καρβοξυλική ομάδα



## Πίνακας 19-1

## Όνοματα και φυσικές πηγές των καρβοξυλικών οξέων

Παράγωγο	Δομή	Όνομα κατά IUPAC	Εμπειρικό όνομα	Φυσική πηγή
	$\text{HCOOH}$	Μεθανοϊκό οξύ	Φορμικό οξύ <sup>α</sup> (Μυρμηκικό οξύ)	Από την «πυρολυτική απόσταξη» μυρμηγκιών ( <i>formica</i> , Λατινικά, μυρμήγκι)
	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Αιθανοϊκό οξύ	Οξικό οξύ (Acetic acid <sup>α</sup> )	Ξύδι (όξος) ( <i>acetum</i> , Λατινικά, ξύδι)
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Προπανοϊκό οξύ	Προπιονικό οξύ	Γαλακτοκομικά προϊόντα (πῖον, Ελληνικά, λίπος)
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Βουτανοϊκό οξύ	Βουτυρικό οξύ	Βούτυρο (ειδικά το ταγγισμένο) ( <i>butyrum</i> , Λατινικά, βούτυρο)
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Πεντανοϊκό οξύ	Βαλερικό οξύ	Ρίζες βαλεριάνας
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Εξανοϊκό οξύ	Καπροϊκό οξύ	Οσμή τράγου, κατσίκας ( <i>caper</i> , Λατινικά, τράγος, κατσίκα)

<sup>α</sup>Σε χρήση από τα *Chemical Abstracts*.

# ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ

## Ονοματολογία κατά IUPAC

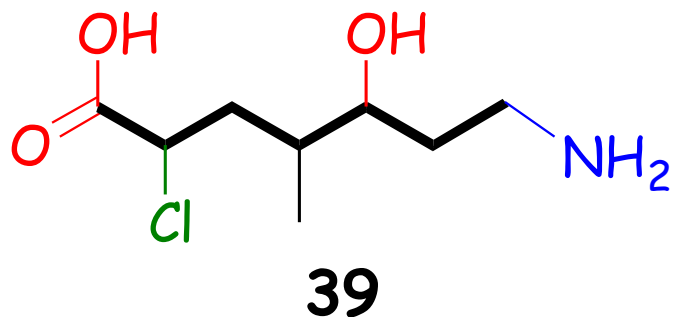


### Ονομασία μητρικής ένωσης :

- 1. Η μακρύτερη ανθρακική αλυσίδα που περιέχει την **καρβοξυλομάδα** λαμβάνεται ως η βασική δομή (*η καρβοξυλομάδα έχει την υψηλότερη προτεραιότητα έναντι των άλλων λειτουργικών ομάδων στην οργανική χημεία*)
- 2. Ονομάζεται ο αντίστοιχος υδρογονάνθρακας
- 3. Αντικαθίσταται η κατάληξη 'ιο' με την κατάληξη '**οϊκό οξύ**'
  
- Όταν R=κυκλοαλκάνιο, το καρβοξυλικό οξύ ονομάζεται ως κυκλοαλκανοκαρβοξυλικό οξύ
  
- Όταν R=Ph ή Ar, το καρβοξυλικό οξύ ονομάζεται ως βενζοϊκό οξύ ή παράγωγο του

Π.χ στο **οξύ 39** η μακρύτερη αυτή ανθρακική αλυσίδα περιέχει επτά άτομα C.

Επομένως, ο αντίστοιχος υδρογονάνθρακας είναι το επτάνιο και η μητρική ένωση το επτανοϊκό οξύ



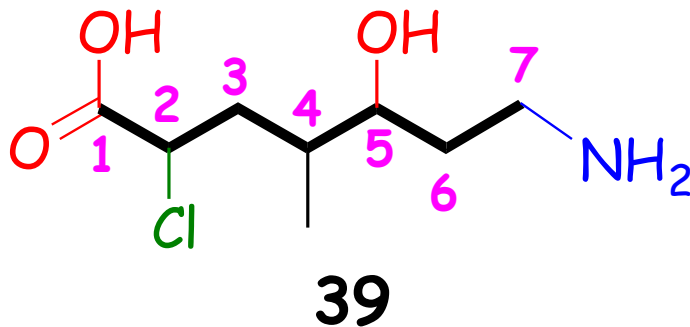


## Αρίθμηση ανθρακικής αλυσίδας :

Η μακρύτερη ανθρακική αλυσίδα αριθμείται έτσι ώστε το άτομο C της **καρβοξυλομάδας** να λαμβάνει τον αριθμό **1**.

Αυτό γιατί στο σύστημα ονοματολογίας IUPAC η **καρβοξυλομάδα** έχει υψηλότερη προτεραιότητα από την **υδροξυλομάδα** και αυτή από την **αμινομάδα**, τα **αλογόνα** και τα **αλκύλια**.

Έτσι, η σωστή αρίθμηση για την ένωση **39** είναι :

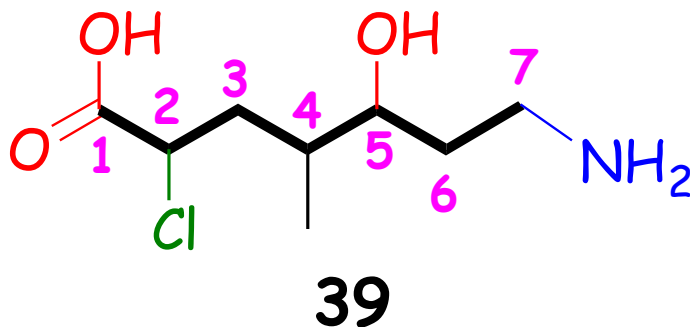




## Προσδιορισμός θέσης και ονομάτων υποκαταστατών :

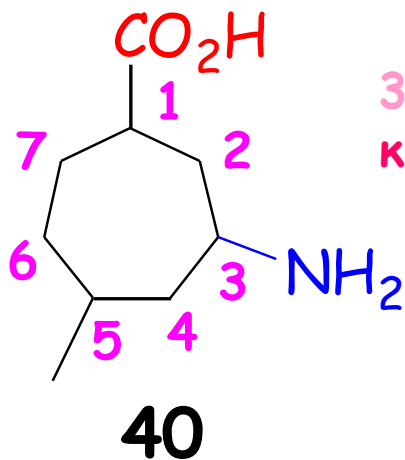
Προσδιορίζονται οι θέσεις και τα ονόματα των υποκαταστατών της μακρύτερης ανθρακαλυσίδας που περιέχει την **καρβονυλομάδα** και τίθενται αλφαβητικά στην αρχή του ονόματος της μητρικής ένωσης. Στους υποκαταστάτες που εμφανίζονται περισσότερο από μία φορά προηγείται το αριθμητικό δι, τρι κτλ.

Π.χ. το **οξύ 39** περιέχει στη θέση **2** ένα **χλώριο**, στη θέση **4** μία **μεθυλομάδα**, στη θέση **5** μία **υδροξυλομάδα** και στη θέση **7** μία **αμινομάδα**. Συνεπώς η πλήρης ονομασία της ένωσης **35** είναι : **7-αμινο-4-μεθυλο-5-υδροξυ-2-χλωροεπτανοϊκό οξύ**



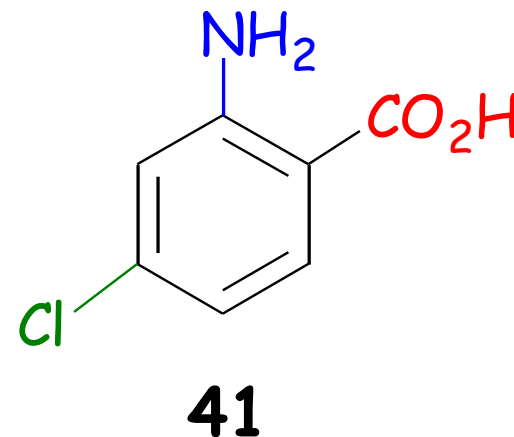
## ☀️ Αρίθμηση ανθρακικής αλυσίδας και προσδιορισμός θέσης και ονομάτων υποκαταστατών σε κυκλικά καρβοξυλικά οξέα:

- Όταν R=κυκλοαλκάνιο, Ph, Ar, η κυκλική ανθρακική αλυσίδα αριθμείται έτσι ώστε το άτομο C της αλυσίδας που συνδέεται με την καρβοξυλομάδα να λαμβάνει τον αριθμό **1**.
- Η αρίθμηση συνεχίζεται κυκλικά προς εκείνη τη κατεύθυνση που εξασφαλίζει τους μικρότερους δυνατούς αριθμούς στους υποκαταστάτες.
- Προσδιορίζονται οι θέσεις και τα ονόματα των υποκαταστατών και τίθενται αλφαβητικά στην αρχή του ονόματος της μητρικής ένωσης.



3-αμινο-5-μεθυλοκυκλοεπτανο-  
καρβοξυλικό οξύ

2-αμινο-4-χλωροβενζοϊκό οξύ

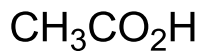




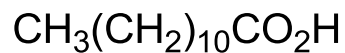
# Ονοματολογία καρβοξυλικών οξέων



μεθανοϊκό οξύ  
(μυρμηκικό οξύ  
ή φορμικό οξύ)



αιθανοϊκό οξύ  
(οξικό οξύ)



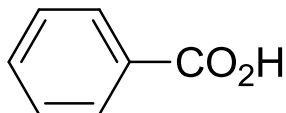
Δωδεκανοϊκό οξύ  
(Λαουρικό οξύ)



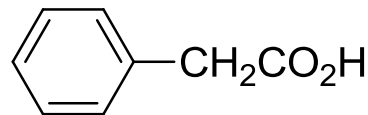
ΠροπENOϊκό οξύ  
(Ακρυλικό οξύ)



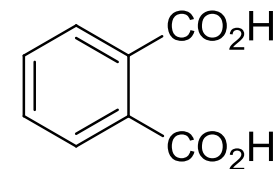
Κυκλοεξανοκαρβοξυλικό  
οξύ



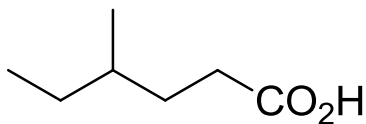
Βενζοϊκό οξύ



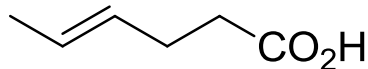
Φαινυλοξικό οξύ



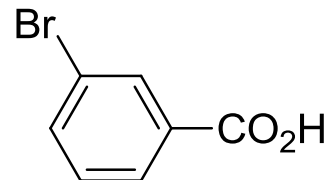
Φθαλικό οξύ



4-μεθυλο-εξανοϊκό οξύ

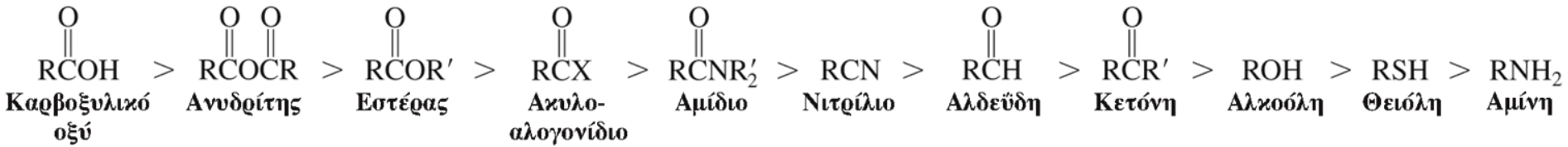


4-εξENOϊκό οξύ

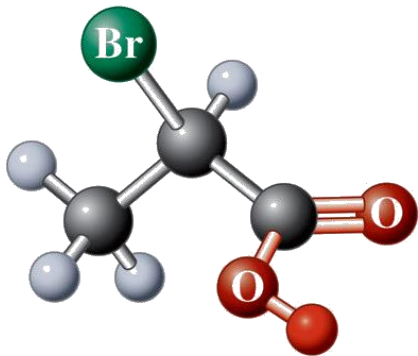
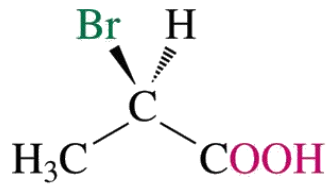


3-βρωμοβενζοϊκό οξύ  
ή μ-βρωμοβενζοϊκό οξύ

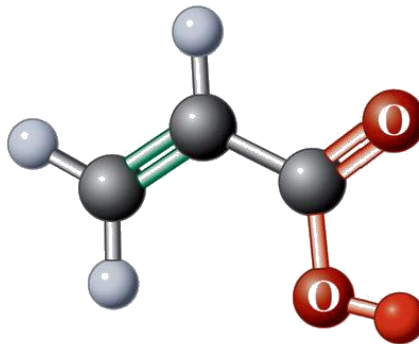
## Σειρά προτεραιότητας των λειτουργικών ομάδων



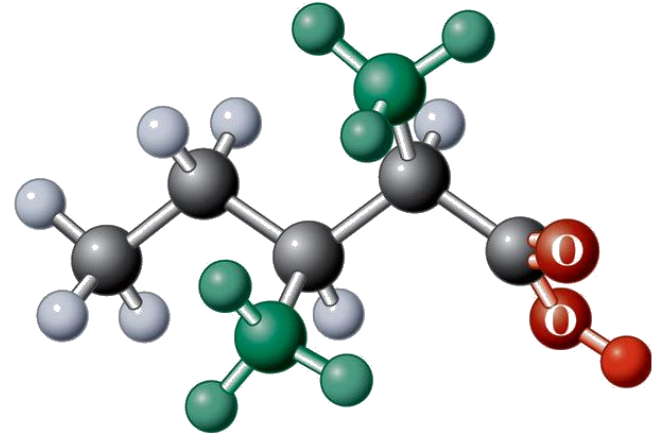
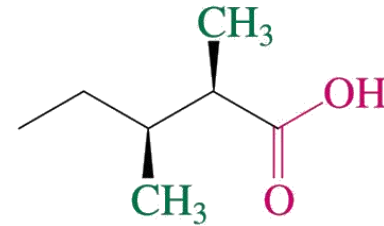
Αυξανόμενη προτεραιότητα στην ονομασία



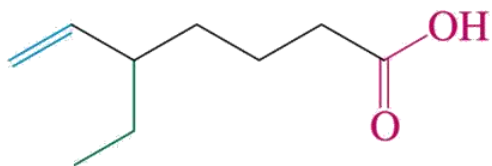
(*R*)-2-Βρωμο προπανοϊκό οξύ  
(*α*-Βρωμοπροπιονικό οξύ)



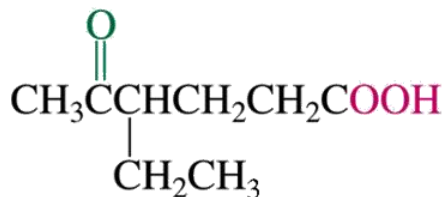
Προπενοϊκό οξύ  
(Ακρυλικό οξύ)



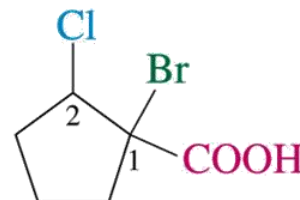
(*2R,3S*)-Διμεθυλοπεντανοϊκό οξύ  
(*αR,βS*-Διμεθυλοβαλερικό οξύ)



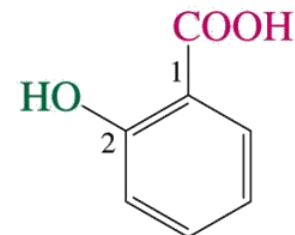
5-Αιθυλο-6-επτενοϊκό οξύ



4-Αιθυλο-5-οξο-εξανοϊκό οξύ



1-Βρωμο-2-χλωρο-κυκλοπεντανοκαρβοξυλικό οξύ



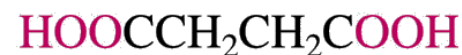
2-Υδροξυβενζοϊκό οξύ (ο-Υδροξυβενζοϊκό οξύ, σαλικυλικό οξύ)



Αιθανοδιοϊκό οξύ (Οξαλικό οξύ)



Προπανοδιοϊκό οξύ (Μηλονικό οξύ)



Βουτανοδιοϊκό οξύ (Ηλεκτρικό οξύ)



Πεντανοδιοϊκό οξύ (Γλουταρικό οξύ)

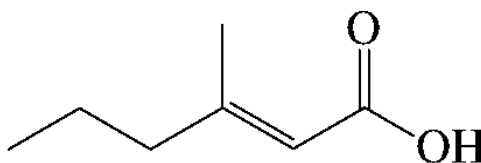


Εξανοδιοϊκό οξύ (Αδιπικό οξύ)



*cis*-2-Βουτενοδιοϊκό οξύ (Μηλεϊνικό οξύ)

ή  
*trans*-2-Βουτενοδιοϊκό οξύ (Φουμαρικό οξύ)

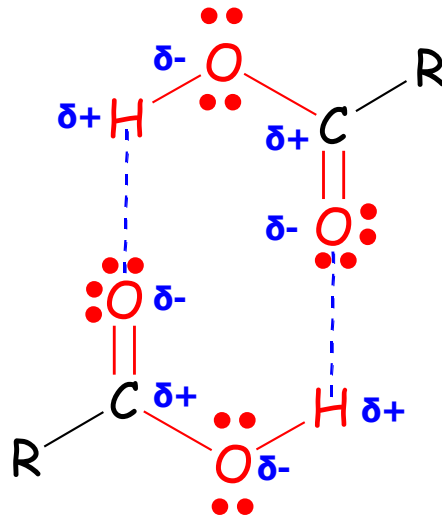


(*E*)-3-Μεθυλο-2-εξενοϊκό οξύ

# Φυσικές Ιδιότητες



Τα μόρια των **καρβοξυλικών οξέων** αλληλεπιδρούν στην υγρή φάση ισχυρά μεταξύ τους, σχηματίζοντας διμερή (**Εικόνα 3**) και με μόρια νερού μέσω διαμοριακών **δεσμών υδρογόνου (δ.υ)**. Στη δεύτερη περίπτωση η **καρβοξυλομάδα (-CO<sub>2</sub>H)** μπορεί να δρα ως δότης δ.υ. μέσω του καρβοξυλικού **H** και ως αποδέκτης δ.υ. μέσω των δύο ατόμων **O**.



**Εικόνα 3.** Δεσμοί υδρογόνου στο διμερές καρβοξυλικού οξέος



Αποτέλεσμα αυτών των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων είναι :

1. Υψηλότερα σημεία ζέσεως από τα σημεία ζέσεως των **αλκοολών**
2. Καλύτερη διαλυτότητα στο νερό από τις **αλκοόλες**

**Πίνακας 19-2**
**Σημεία τήξεως και ζέσεως λειτουργικών παραγώγων των αλκανίων με διάφορα μήκη αλυσίδων**

Παράγωγο	Σημείο τήξεως (°C)	Σημείο ζέσεως (°C)
CH <sub>4</sub>	-182,5	-161,7
CH <sub>3</sub> Cl	-97,7	-24,2
CH <sub>3</sub> OH	-97,8	65,0
HCHO	-92,0	-21,0
<b>HCOOH</b>	<b>8,4</b>	<b>100,6</b>
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-183,3	-88,6
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	-136,4	12,3
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-114,7	78,5
CH <sub>3</sub> CHO	-121,0	20,8
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	<b>16,7</b>	<b>118,2</b>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-187,7	-42,1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	-122,8	46,6
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-126,5	97,4
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	-95,0	56,5
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	-81,0	48,0
<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH</b>	<b>-20,8</b>	<b>141,8</b>

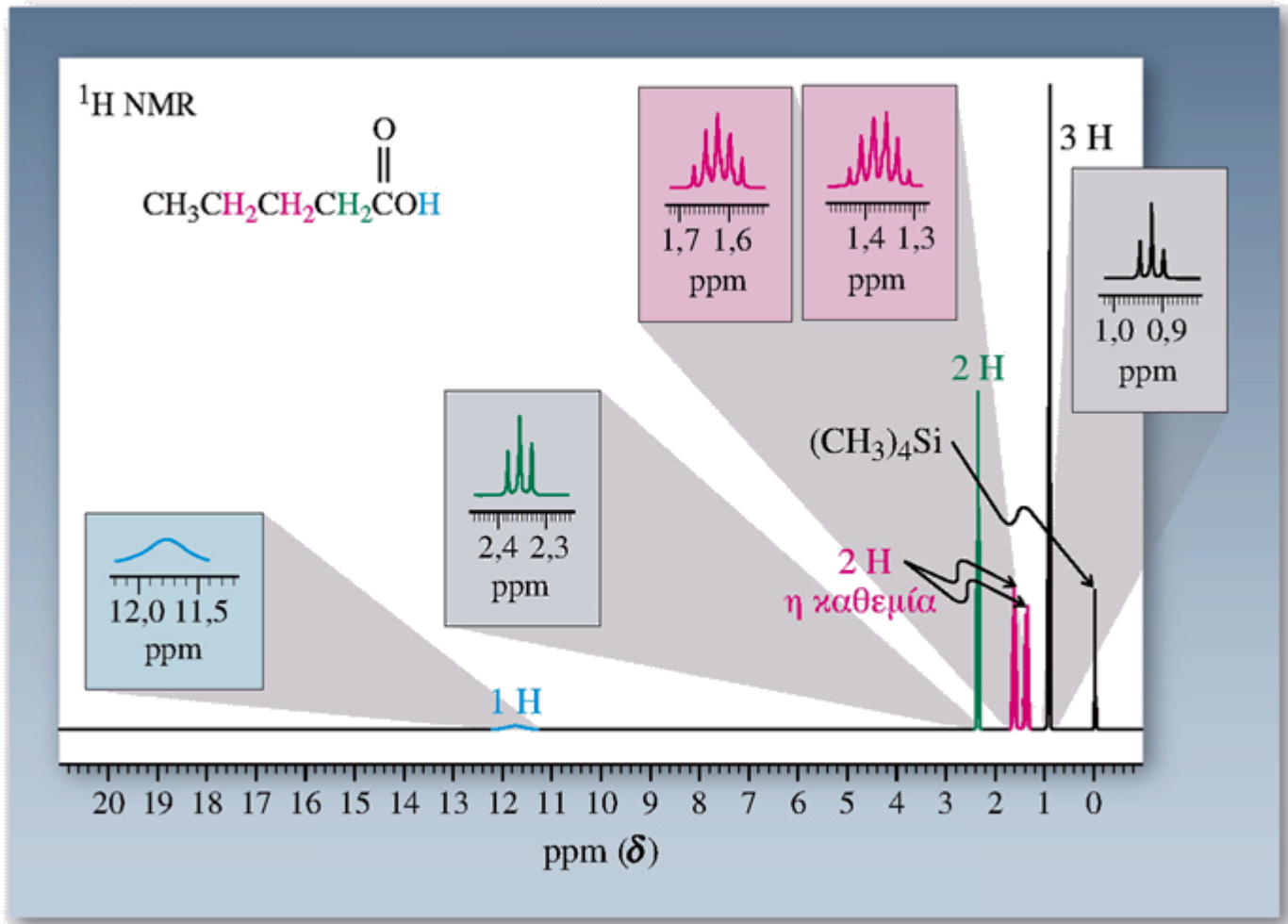
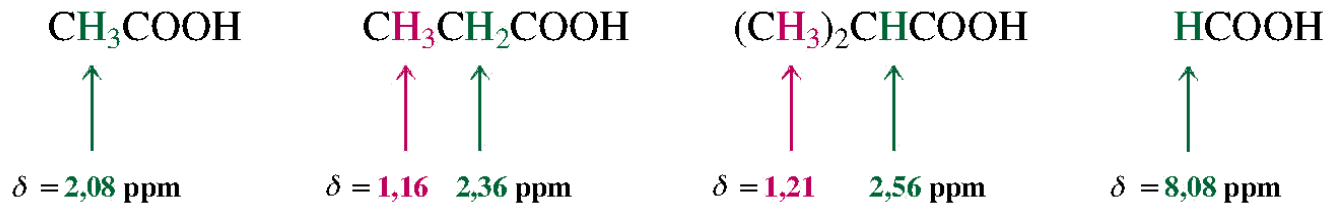
<u>Ένωση</u>	<u>Σ.ζ. (°C)</u>
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	36
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	35
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$	76
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	80
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	118
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	141

# Φασματοσκοπία Καρβοξυλικών Οξέων

Χημικές μετατοπίσεις  $^1\text{H}$  NMR αλκανοϊκών οξέων

Φάσματα

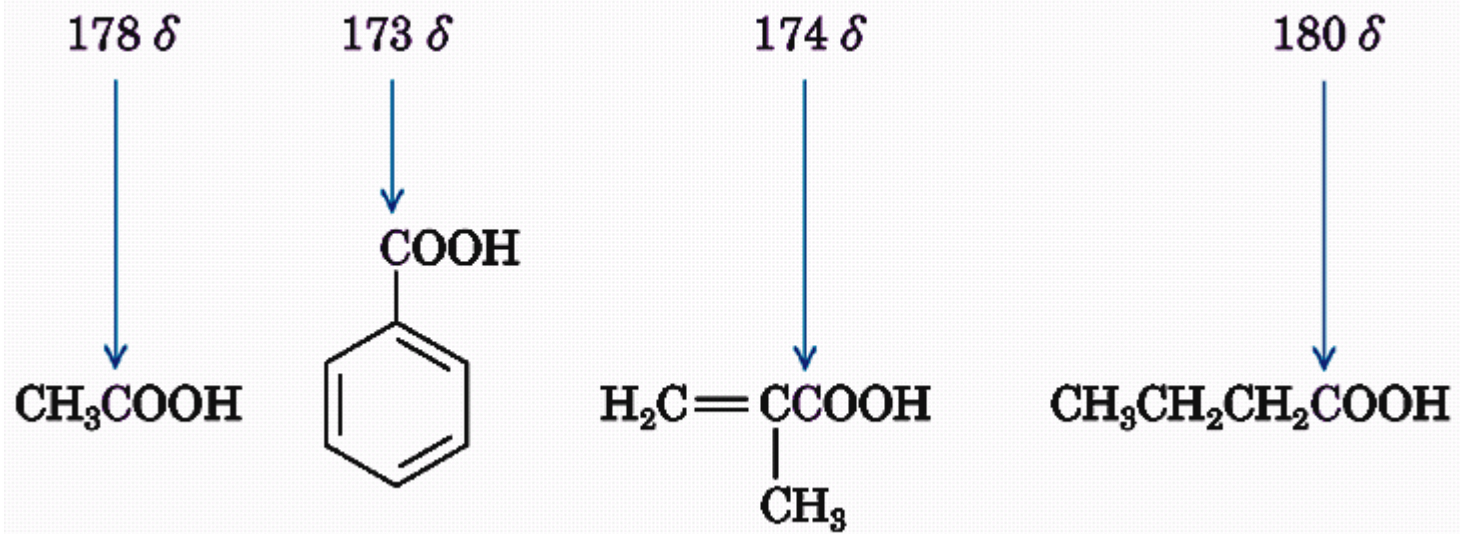
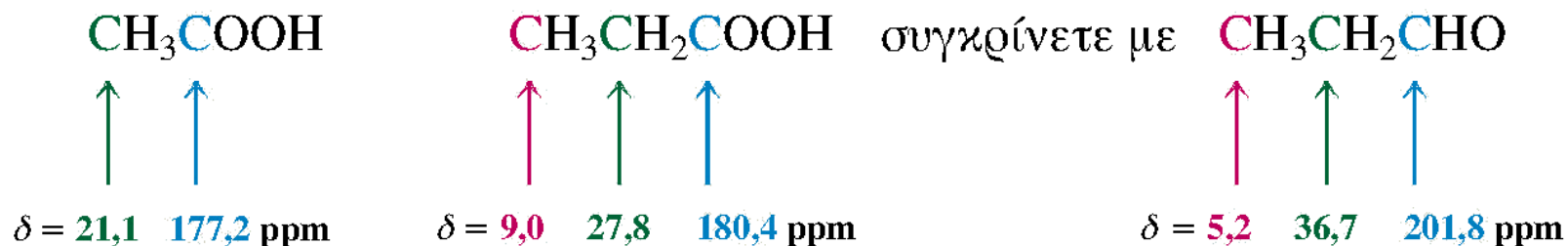
$^1\text{H}$ -NMR





# Φάσματα $^{13}\text{C}$ -NMR

Τυπικές χημικές μετατοπίσεις  $^{13}\text{C}$  NMR αλκανοϊκών οξέων

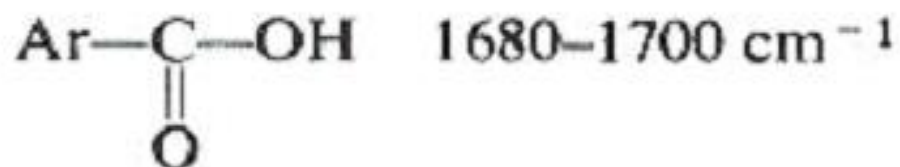
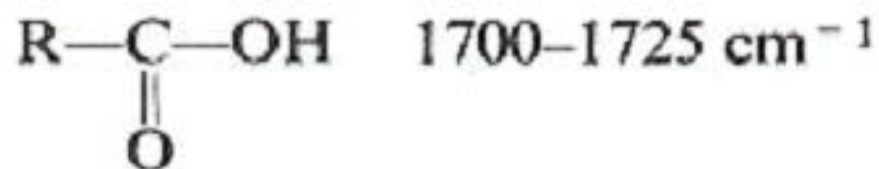


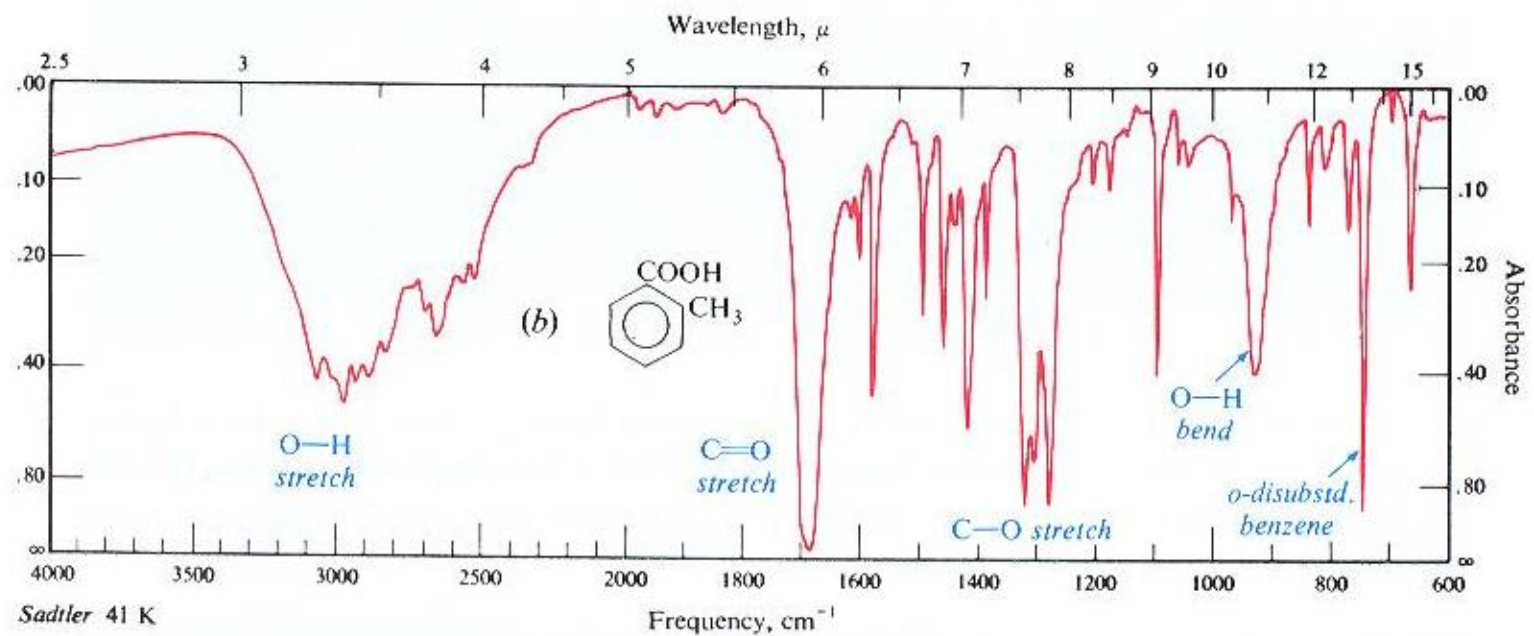
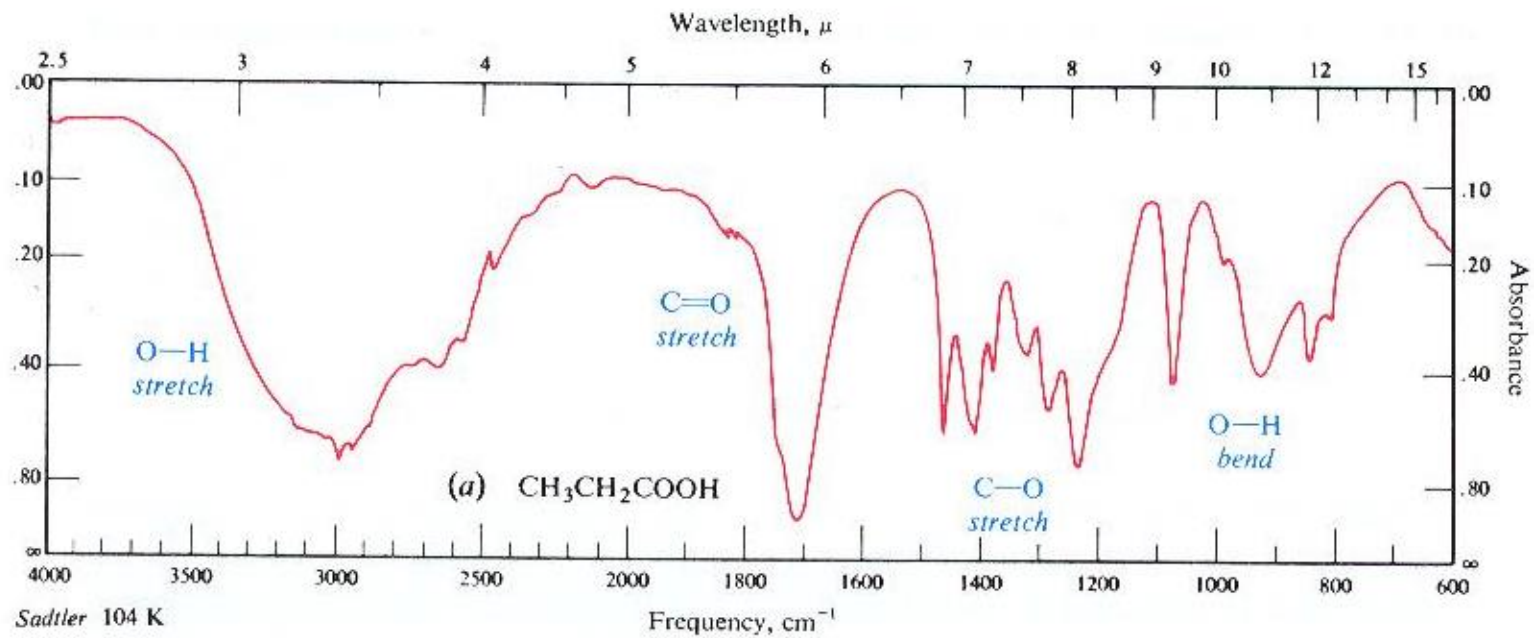
## Φάσματα IR

**O—H stretching, *strong, broad***

—COOH and enols	2500–3000 $\text{cm}^{-1}$
ROH and ArOH	3200–3600 $\text{cm}^{-1}$

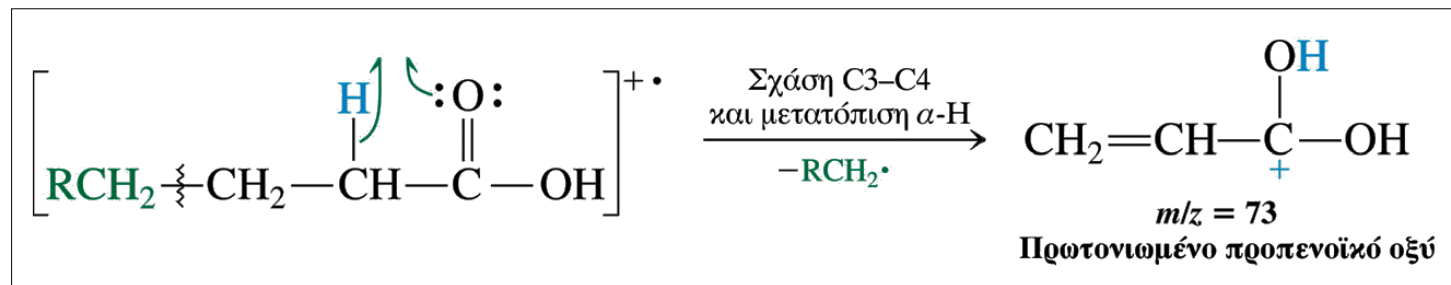
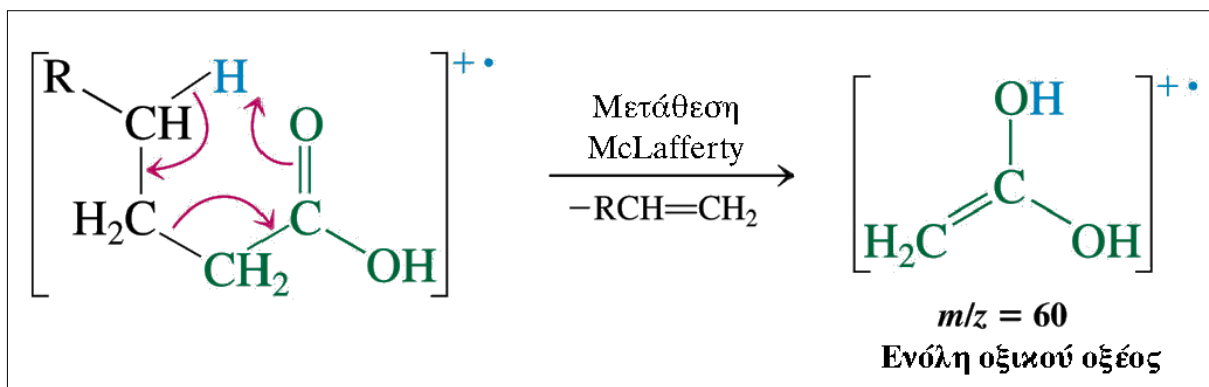
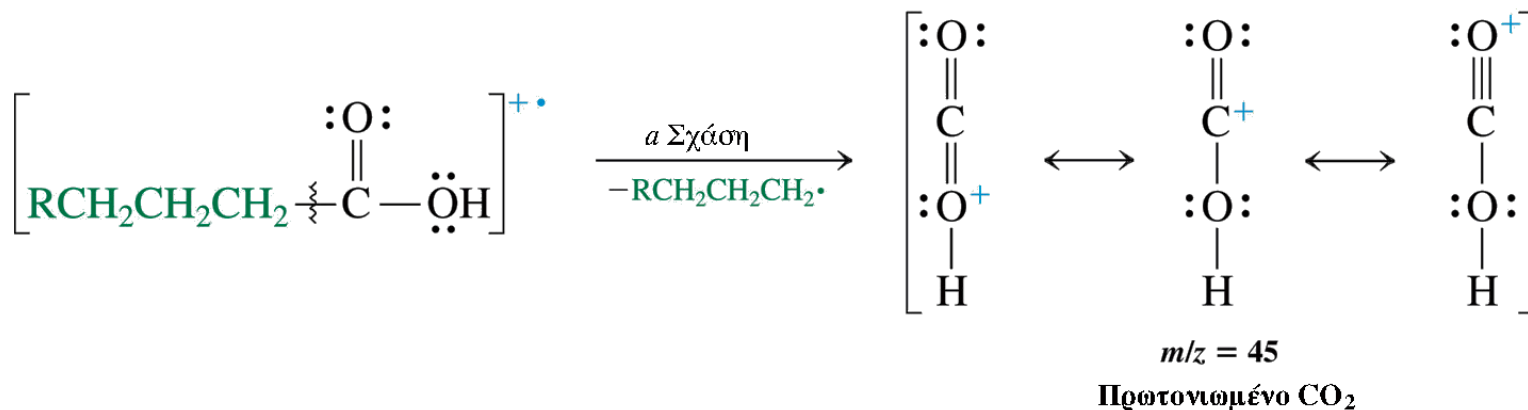
**C=O stretching, *strong***





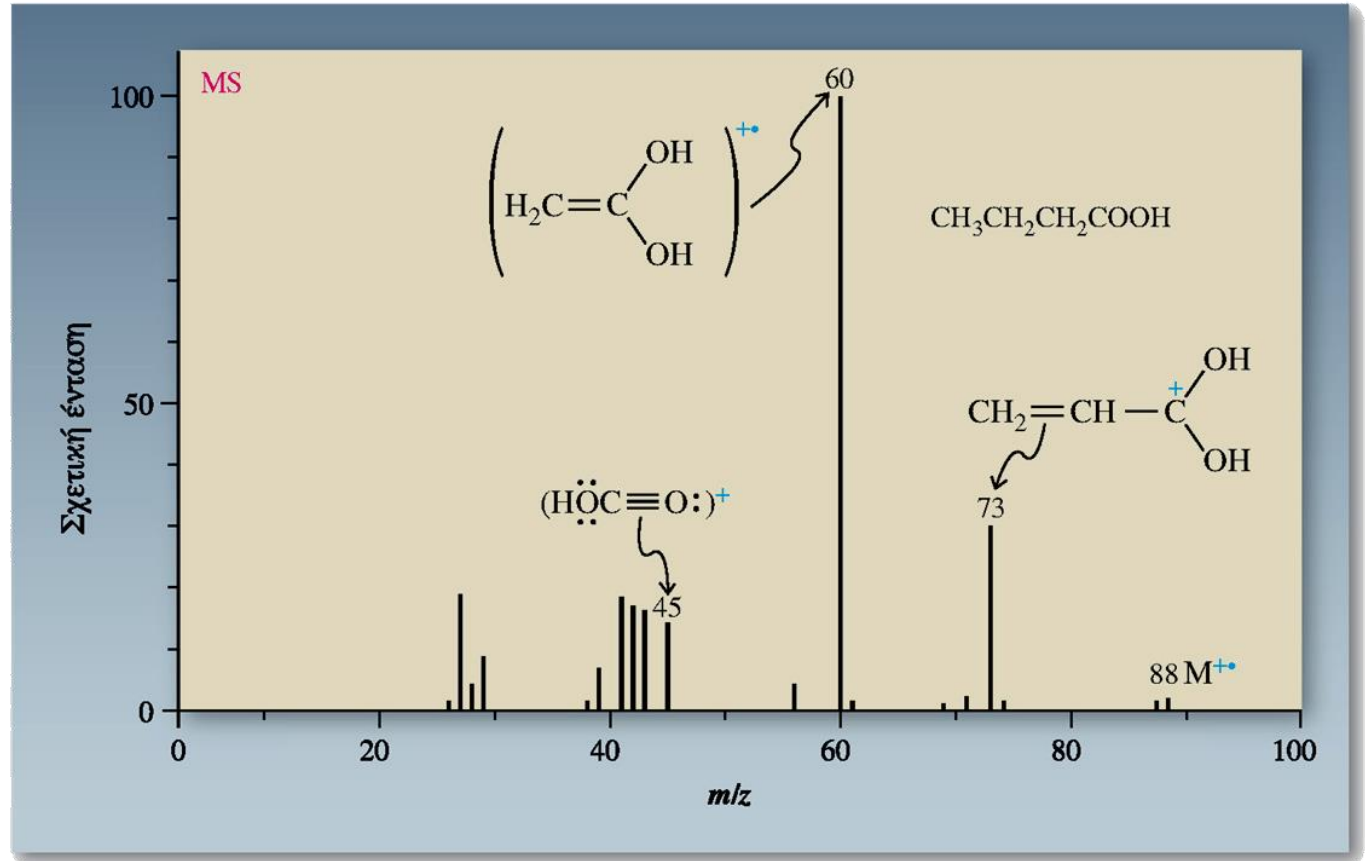
# Φάσματα MS

## Θραυσματοποίηση καρβοξυλικών οξέων στο φάσμα μάζας





**Σχήμα 19-4** Φάσμα μάζας του βουτανοϊκού οξέος. Επισημαίνονται το μοριακό ιόν και κορυφές που προκύπτουν από τους τρόπους σχάσης που περιγράφονται στο κείμενο.



# Όξινος χαρακτήρας των καρβοξυλικών οξέων

Τα καρβοξυλικά οξέα δίστανται εύκολα



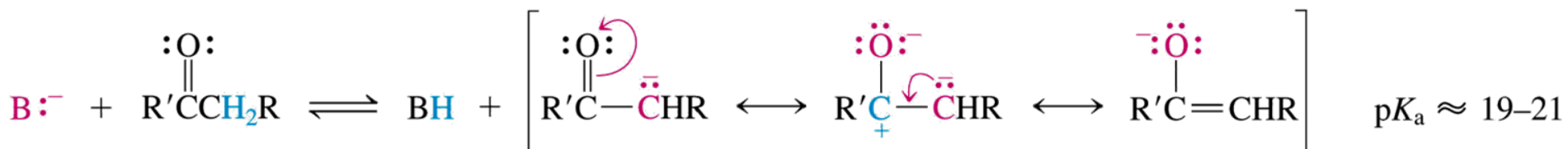
Συντονισμός στα καρβοξυλικά και ενολικά ιόντα

Καρβοξυλικό ιόν

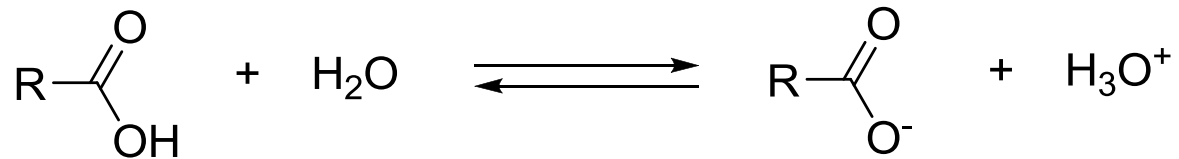
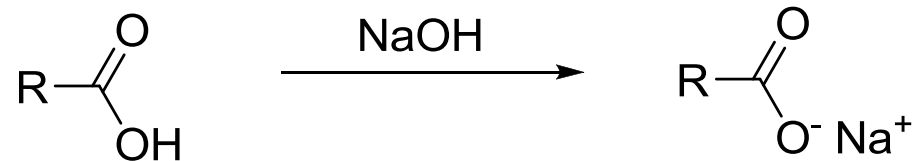
(B = βάση)



Ενολικό ιόν

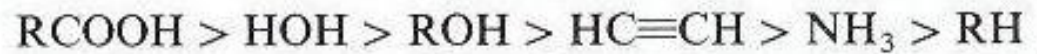


# Διάσταση Καρβοξυλικών Οξέων



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

Acidity



Basicity



**Πίνακας 19-3**

**Τιμές  $pK_a$  διαφόρων καρβοξυλικών και άλλων οξέων**

Ένωση	$pK_a$	Ένωση	$pK_a$
<b>Αλκανοϊκά οξέα</b>		<b>Διοϊκά οξέα</b>	
HCOOH	3,55	HOOC-COOH	1,27, 4,19
CH <sub>3</sub> COOH	4,76	HOOC-CH <sub>2</sub> -COOH	2,83, 5,69
ClCH <sub>2</sub> COOH	2,82	HOOC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	4,20, 5,61
Cl <sub>2</sub> CHCOOH	1,26	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -COOH	4,35, 5,41
Cl <sub>3</sub> CCOOH	0,63	<b>Άλλα οξέα</b>	
F <sub>3</sub> CCOOH	0,23	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,15 (πρώτη $pK_a$ )
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,82	HNO <sub>3</sub>	-1,4
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(Cl)COOH	2,84	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-3,0 (πρώτη $pK_a$ )
CH <sub>3</sub> CH(Cl)CH <sub>2</sub> COOH	4,06	HCl	-8,0
ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,52	H <sub>2</sub> O	15,7
<b>Βενζοϊκά οξέα</b>		CH <sub>3</sub> OH	15,5
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	4,36		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	4,20		
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	3,98		

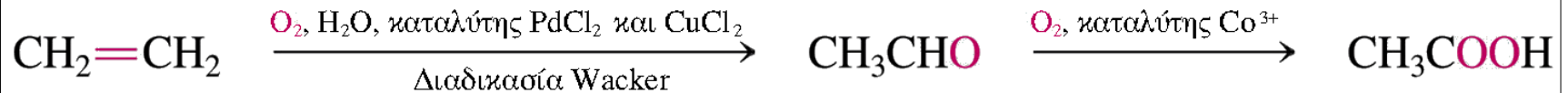


# Βιομηχανική σύνθεση καρβοξυλικών οξέων

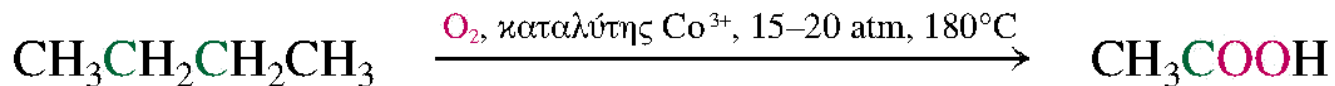
## Σύνθεση φορμικού οξέος



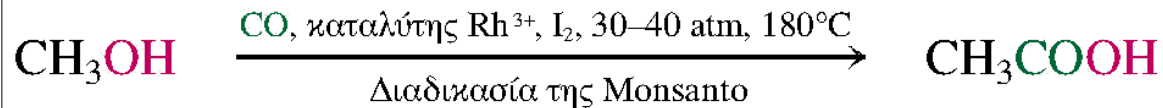
## Οξικό οξύ από οξείδωση του αιθενίου



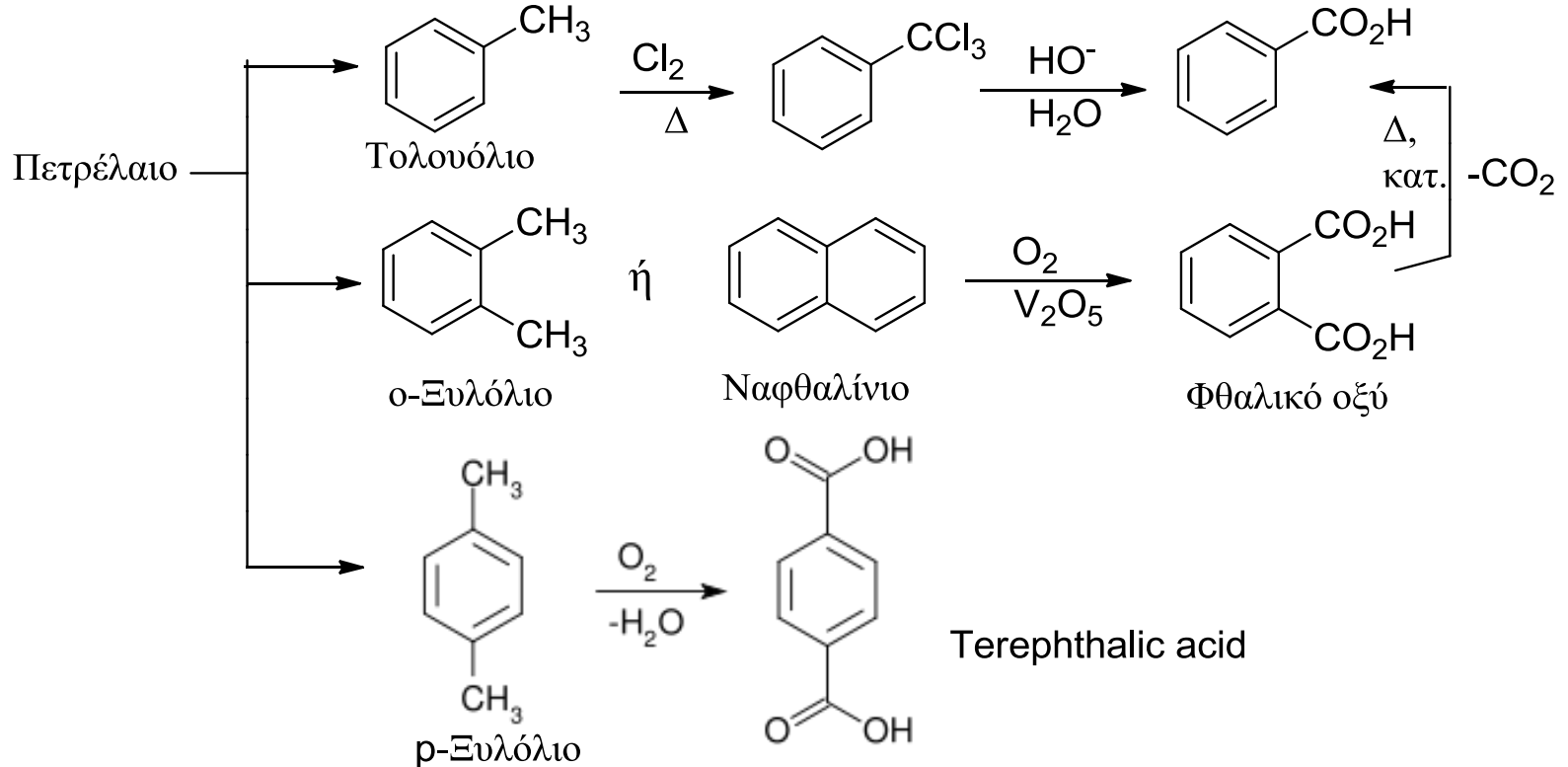
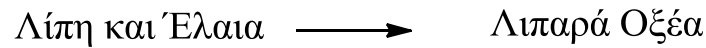
## Οξικό οξύ από οξείδωση του βουτανίου



## Οξικό οξύ από καρβονυλίωση της μεθανόλης

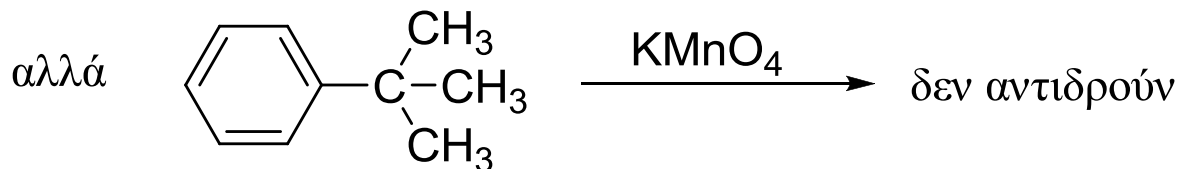
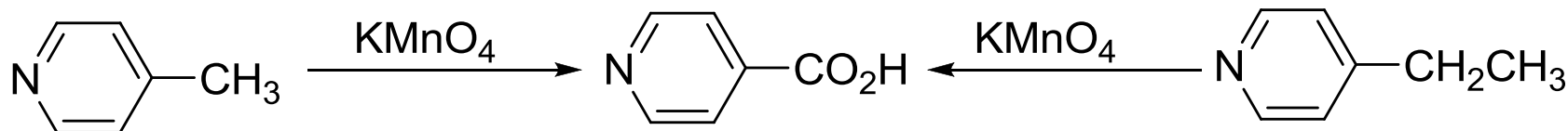
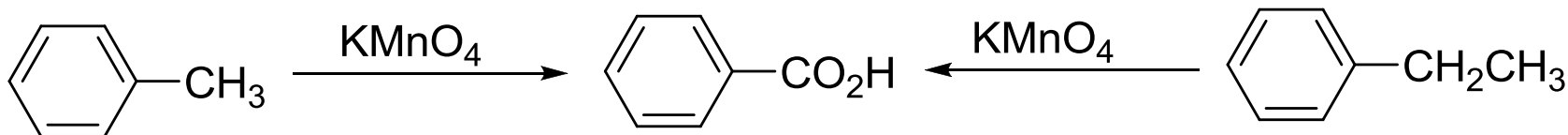
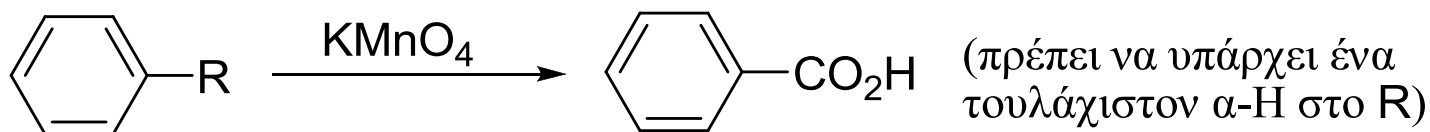


# Βιομηχανική Σύνθεση Καρβοξυλικών Οξέων



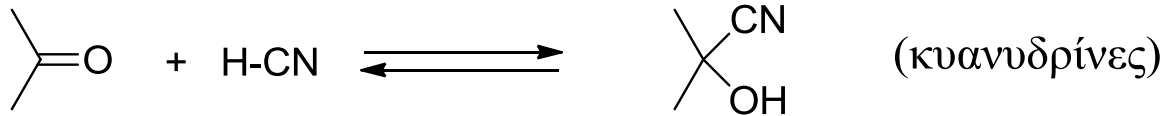
# Παρασκευές Καρβοξυλικών Οξέων

1) Αρωματικά οξέα: Οξείδωση πλευρικής αλυσίδας

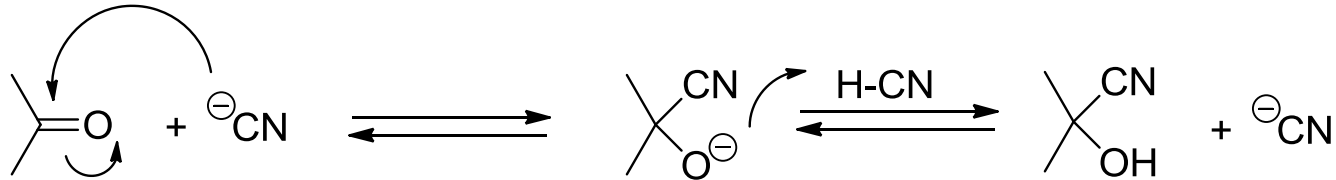


# Παρασκευές Καρβοξυλικών Οξέων

## 2. Προσθήκη HCN σε αλδεΐδες και κετόνες

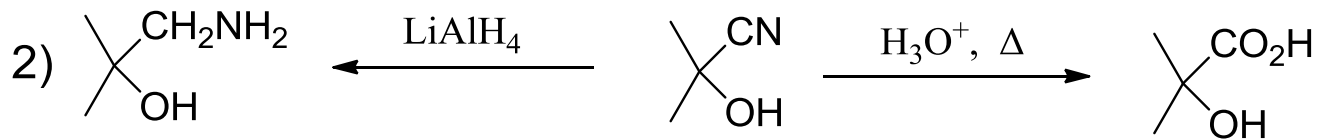


### Μηχανισμός



### Συνθετική αξία

1) Σχηματισμός δεσμού C-C, Ανόρθωση της ανθρακικής αλυσίδας



3) Ασύμμετρη Σύνθεση

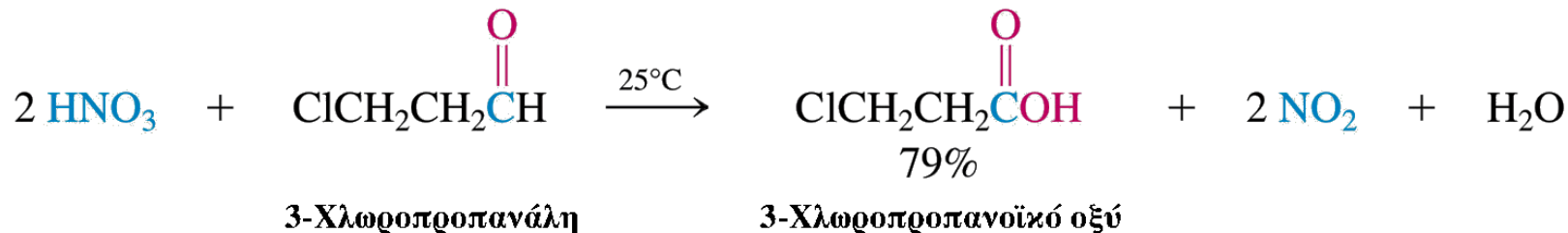
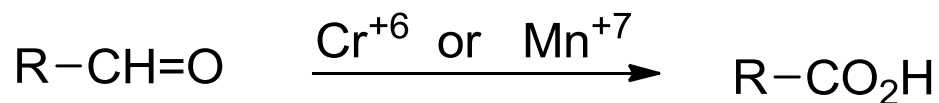
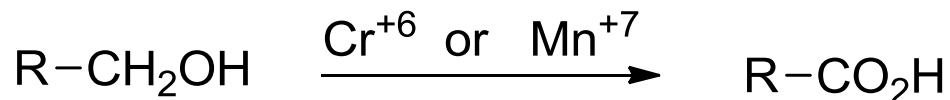
## Παρασκευές Καρβοξυλικών Οξέων (συνέχεια)

### Καρβοξυλικά οξέα από οξείδωση

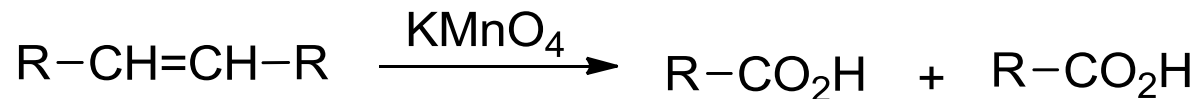


# Παρασκευές Καρβοξυλικών Οξέων (συνέχεια)

3) Οξείδωση πρωτοταγών αλκοολών και αλδεϋδών



4) Οξείδωση αλκενίων με  $\text{KMnO}_4$



# Παρασκευές Καρβοξυλικών Οξέων (συνέχεια)

5) Μέσω οργανομαγνησιακών ενώσεων

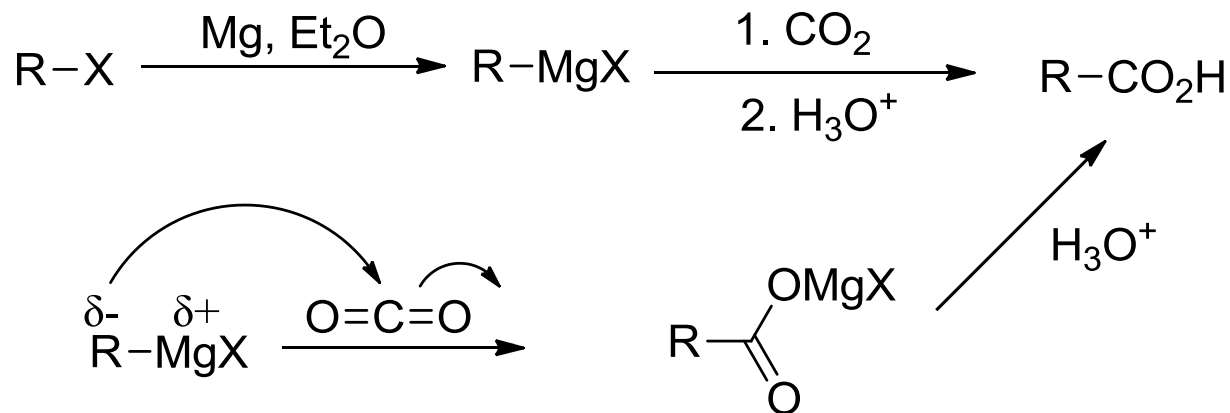


6) Μέσω νιτριλίων



**Ανοικοδόμηση της ανθρακικής αλυσίδας**

## 5) Μέσω οργανομαγνησιακών ενώσεων



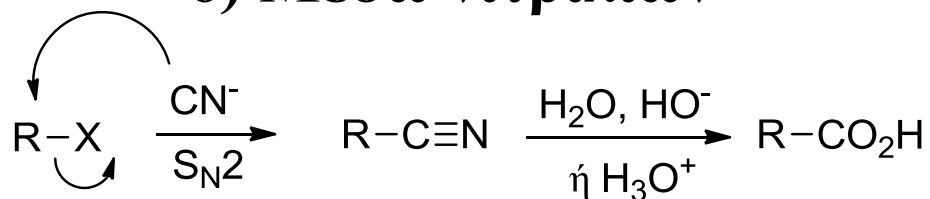
Το R μπορεί να είναι ο,τιδήποτε:

- α) αλκύλιο, πρωτοταγές, δευτεροταγές, τριτοταγές
- β) αρωματικός δακτύλιος
- γ) διπλός ή τριπλός δεσμός

Δεν ενδύκνεται για παρουσία ομάδων που αντιδρούν με  $\text{RMgX}$ . Στην περίπτωση αυτή πρέπει να προστατευτούν οι ευαίσθητες λειτουργικές ομάδες.



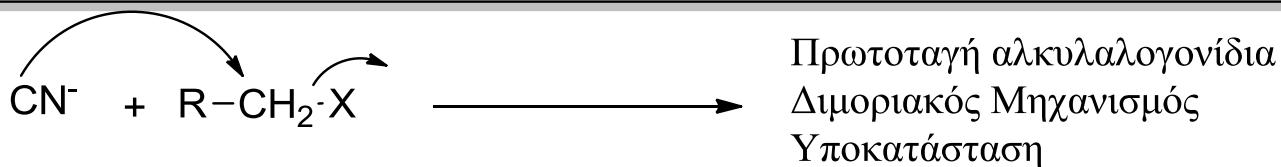
## 6) Μέσω νιτριλίων



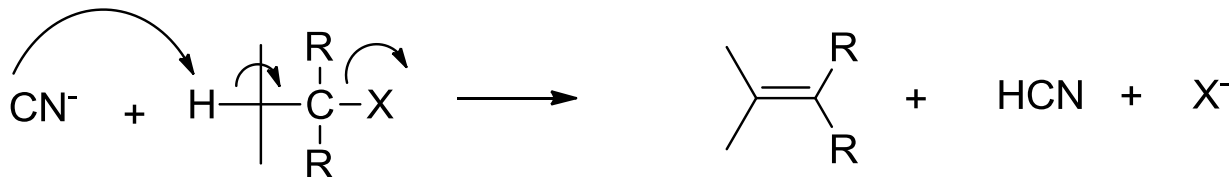
Το R μπορεί να είναι μόνο πρωτοταγές ή το πολύ δευτεροταγές αλκύλιο, δεν εφαρμόζεται για τριτοταγή αλκυλαλογονίδια ούτε για αρυλ- ή βινυλ-αλογονίδια.

Στην περίπτωση των τριτοταγών και ως ένα βαθμό δευτεροταγών αλκυλαλογονιδίων, υπερισχύουν οι ανταγωνιστικές αντιδράσεις αποσπάσεως (E).

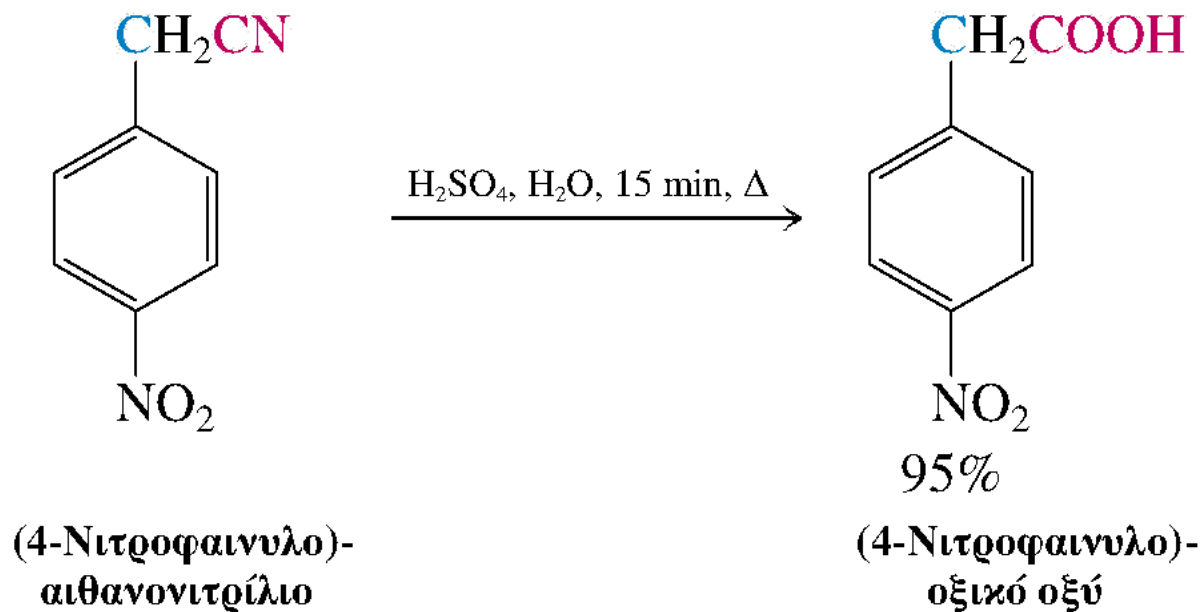
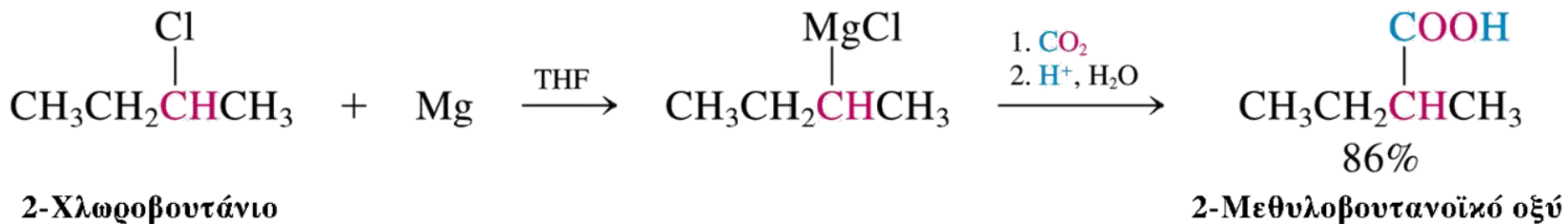
Πλεονέκτημα: Συνήθως δεν επηρεάζεται από την παρουσία άλλων λειτουργικών ομάδων που δεν απαιτείται να προστατευθούν.



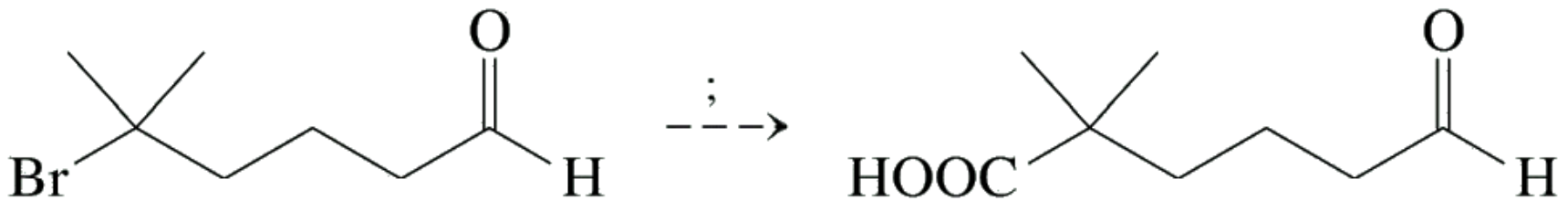
Τριτοταγή αλκυλαλογονίδια, Απόσπαση



# Παραδείγματα:



## Ερώτημα:

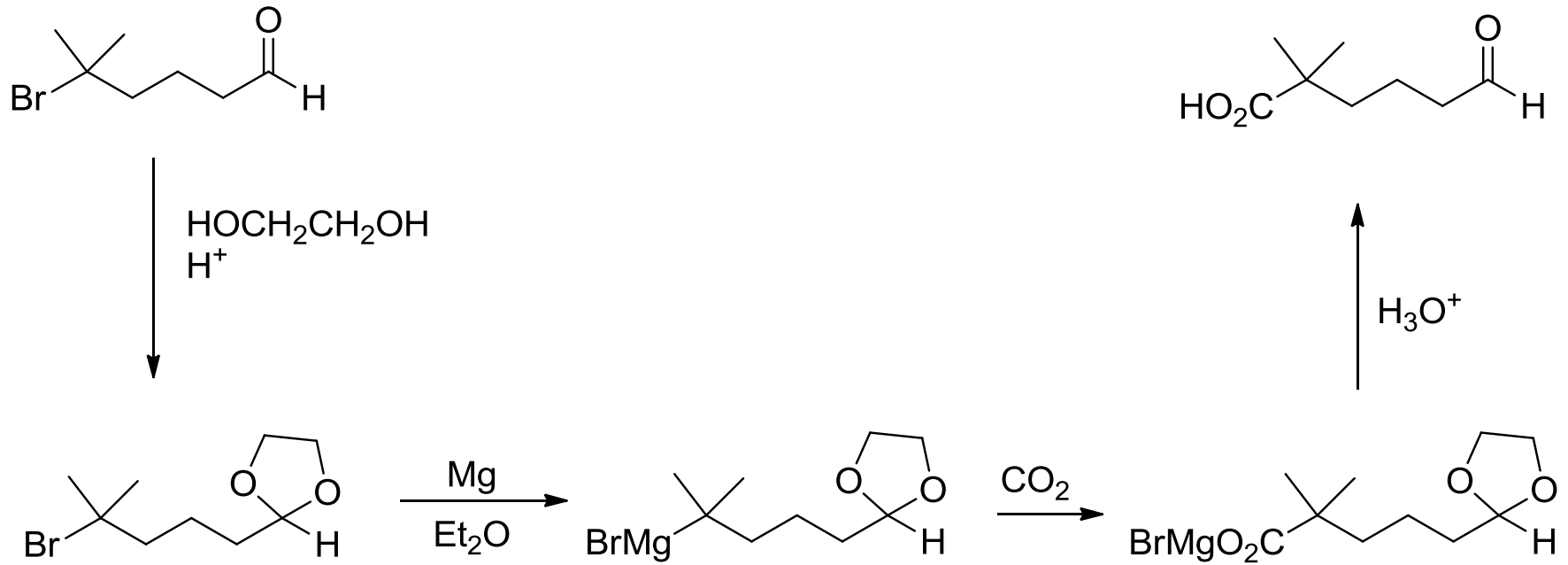


α) το βρωμίδιο είναι τριτοταγές. Άρα δε μπορεί να εφαρμοσθεί η μέθοδος των νιτριλίων.

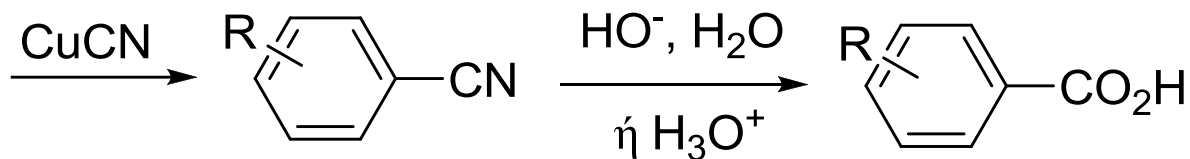
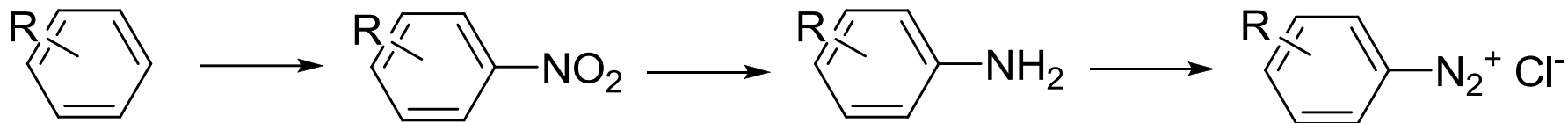
β) Η απ' ευθείας εφαρμογή της μεθόδου μέσω ενώσεων Grignard προσκρούει στην παρουσία της δραστικής αλδεϋδικής ομάδας.

γ) Χρειάζεται προστασία του καρβονυλίου για να εφαρμοσθεί η μέθοδος Grignard.

# Απάντηση:



# Εναλλακτική μέθοδος νιτριλίων σε αρωματικά συστήματα



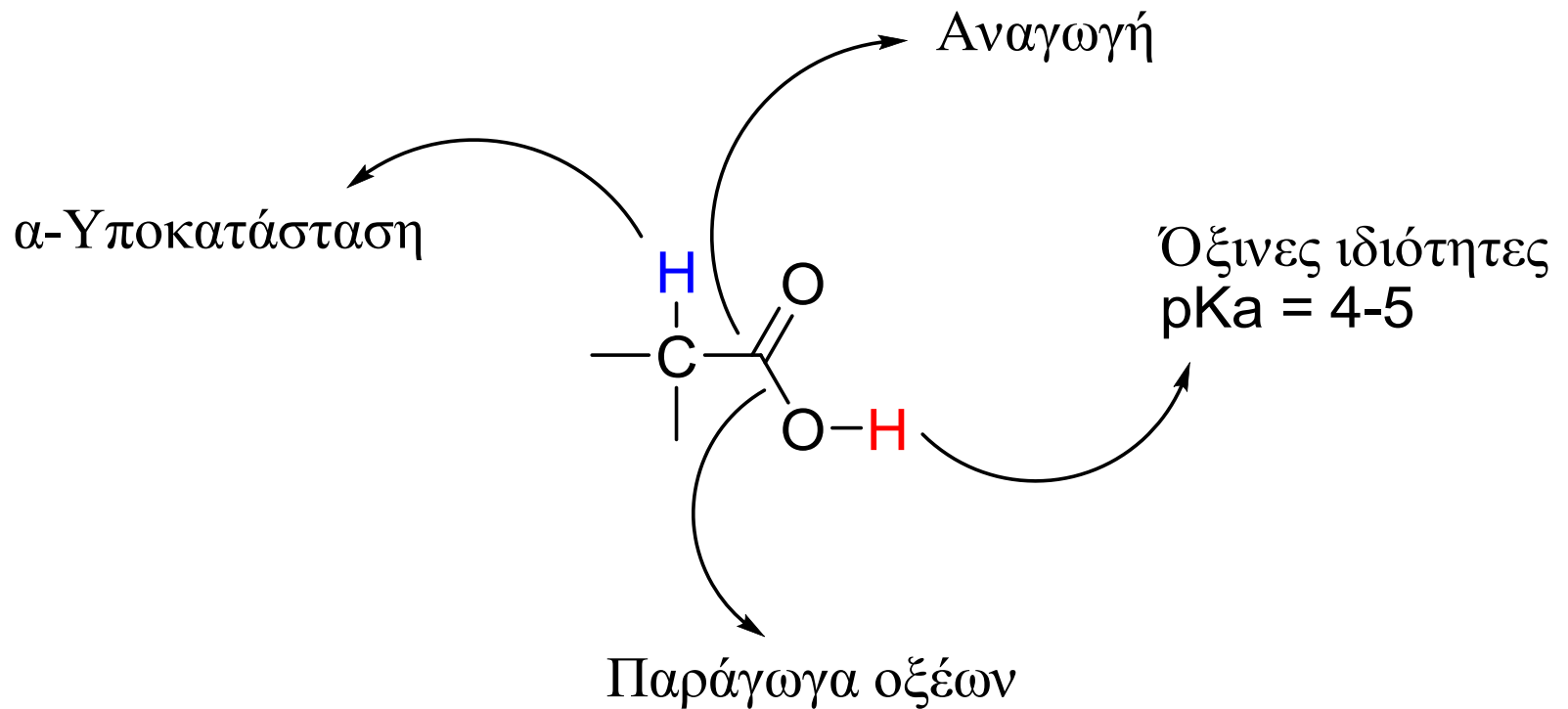
## Αντιδράσεις Καρβοξυλικών Οξέων

Τα **καρβοξυλικά οξέα** υπεισέρχονται σε μία ποικιλία αντιδράσεων, που μπορούν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες γενικές κατηγορίες :

- *Αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσθήκης στην καρβονυλομάδα*
- *Αντιδράσεις που οφείλονται στην οξύτητα των α-H (ενόλες)*
- *Αντιδράσεις που οφείλονται στην οξύτητα του καρβοξυλικού H*

Οι αντιδράσεις αυτές συγχρόνως αποτελούν και μεθόδους παρασκευής των ακόλουθων κατηγοριών οργανικών ενώσεων :

# Ιδιότητες Καρβοξυλικών Οξέων



# Σχηματισμός ακυλαλογονιδίων από καρβοξυλικά οξέα

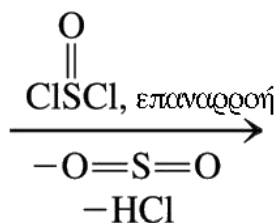


Ακυλαλογονίδιο

## Σύνθεση ακυλαλογονιδίων

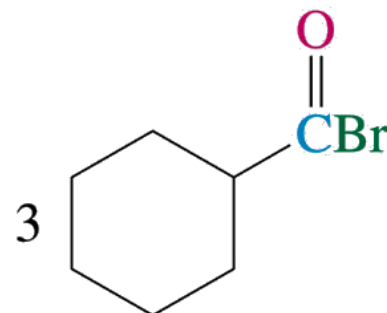
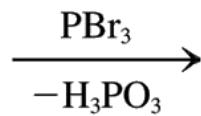
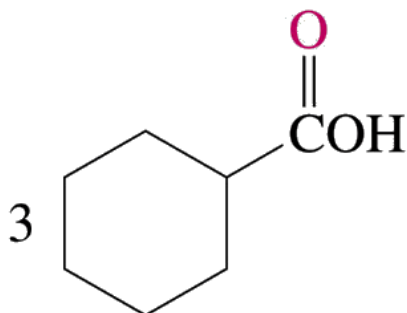
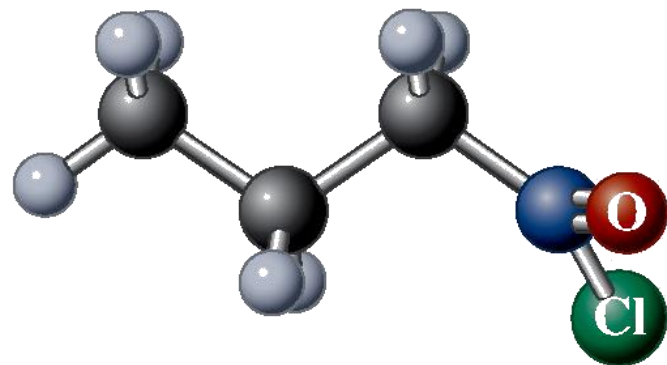


Βουτανοϊκό οξύ



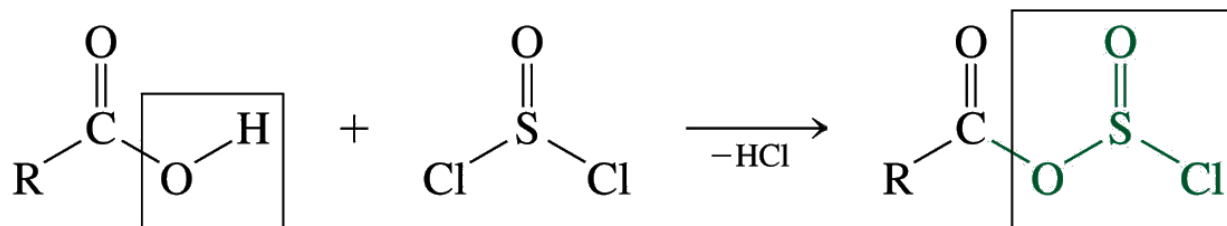
85%

Βουτανοϋλοχλωρίδιο

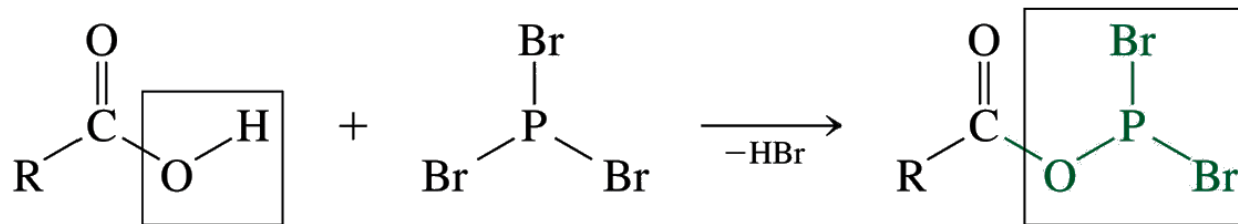
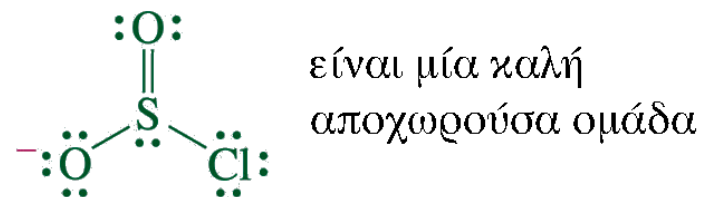


90%

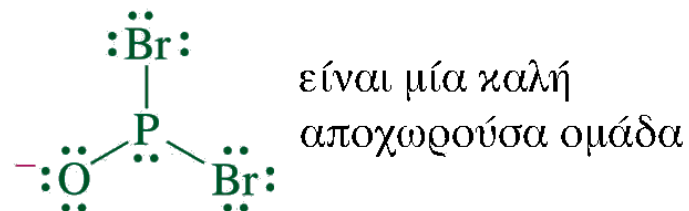


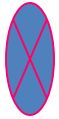


Το  $^{-}\ddot{\text{O}}\text{H}$  είναι μία φτωχή  
αποχωρούσα ομάδα



Το  $^{-}\ddot{\text{O}}\text{H}$  είναι μία φτωχή  
αποχωρούσα ομάδα

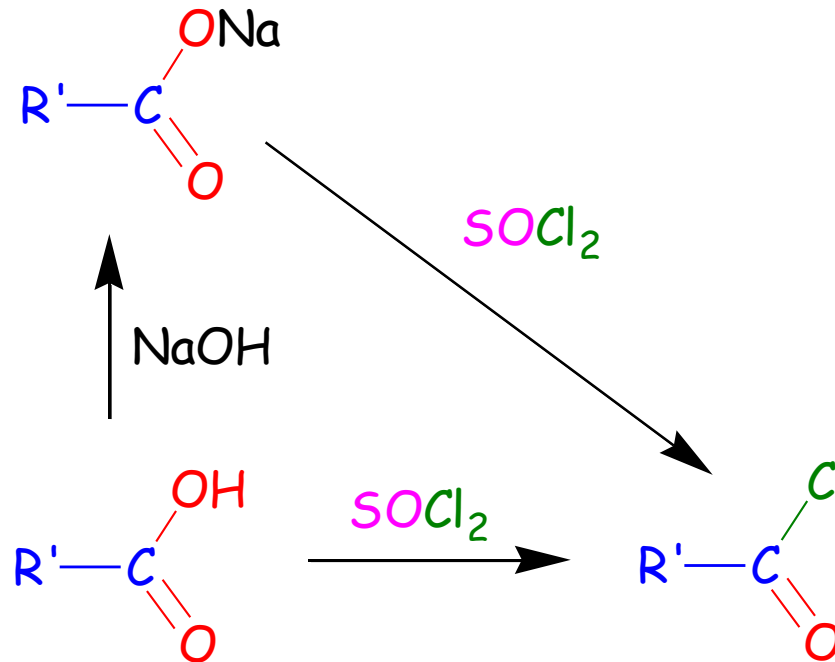




## Ακυλαλογονιδίων

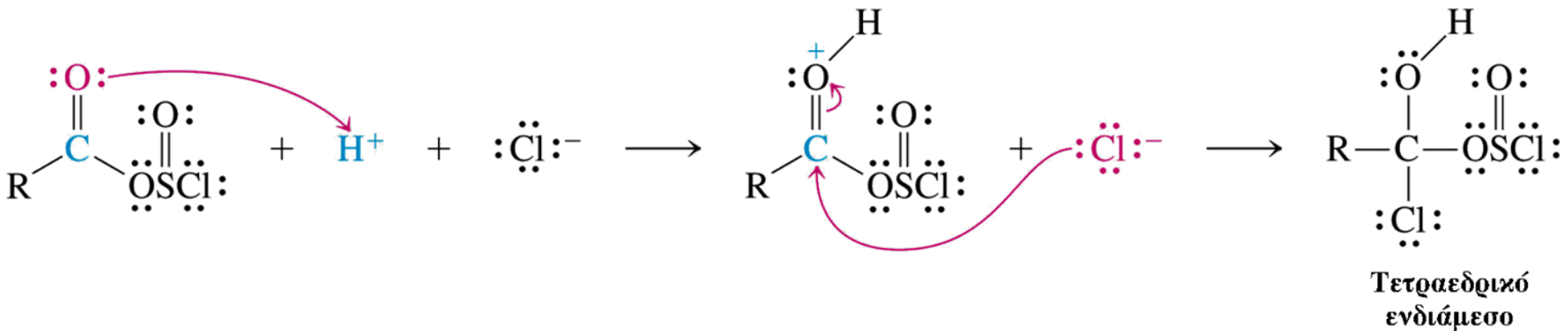
Περιλαμβάνει την κατεργασία με  $\text{SOCl}_2$  :

- μετά νατρίου αλάτων των *καρβοξυλικών οξέων* ή
- των ίδιων των *καρβοξυλικών οξέων* (με κατεργασία με  $\text{PBr}_3$  λαμβάνονται τα αντίστοιχα ακυλοβρομίδια)

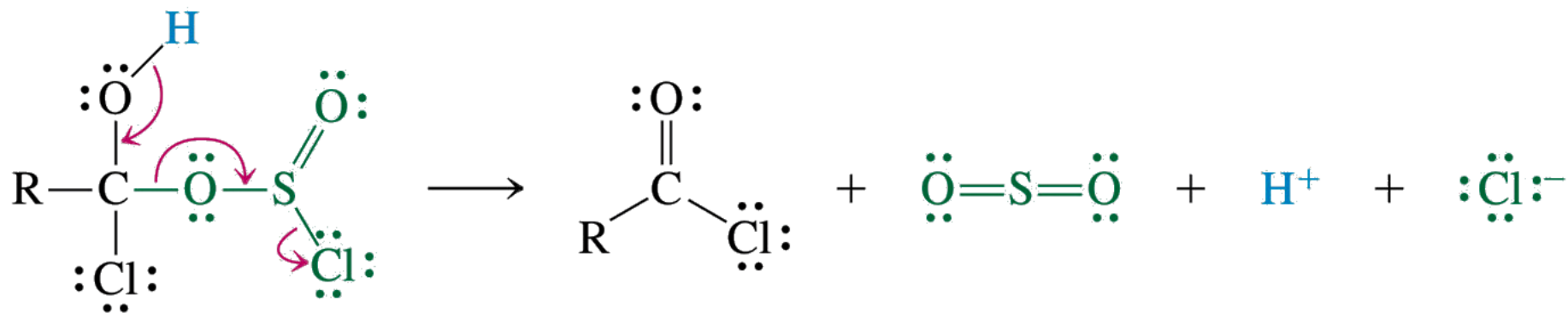


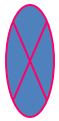
## Μηχανισμός σχηματισμού ακυλοχλωριδίου από θειονυλοχλωρίδιο

### Στάδιο 1. Προσθήκη



### Στάδιο 2. Απόσπαση

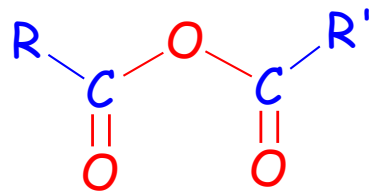




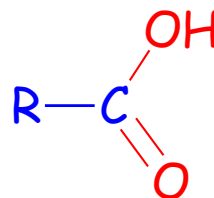
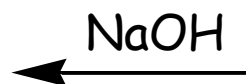
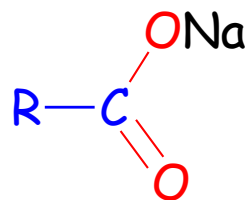
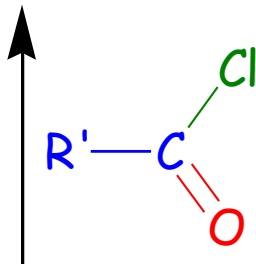
## Ανυδριτών

Περιλαμβάνει :

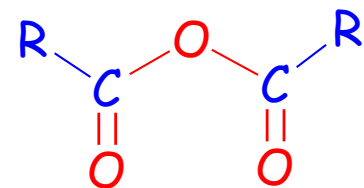
- την αντίδραση *μετά νατρίου αλάτων των καρβοξυλικών οξέων* με **ακυλοχλωρίδια** (μικτοί ανυδρίτες) ή
- την κατεργασία των *καρβοξυλικών οξέων* με το αφυδατικό αντιδραστήριο DCC (απλοί ανυδρίτες)



μικτός ανυδρίτης



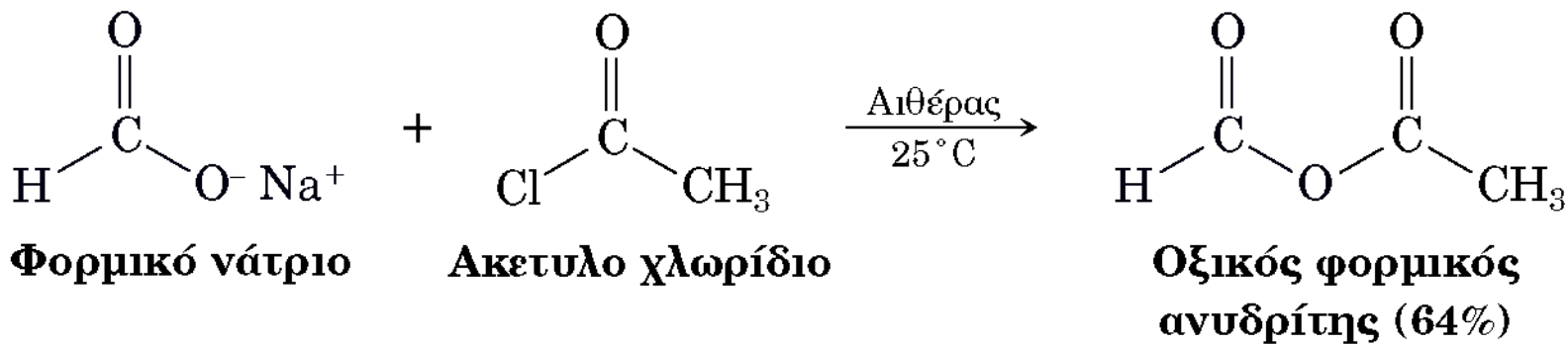
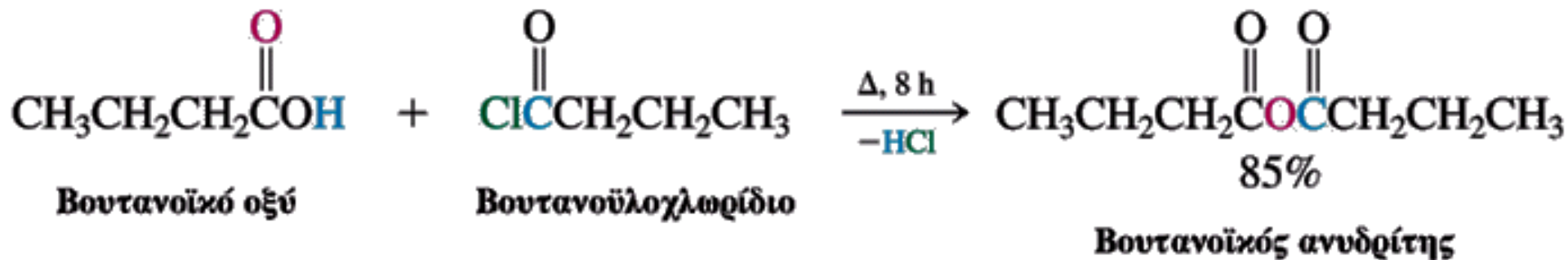
απλός ανυδρίτης



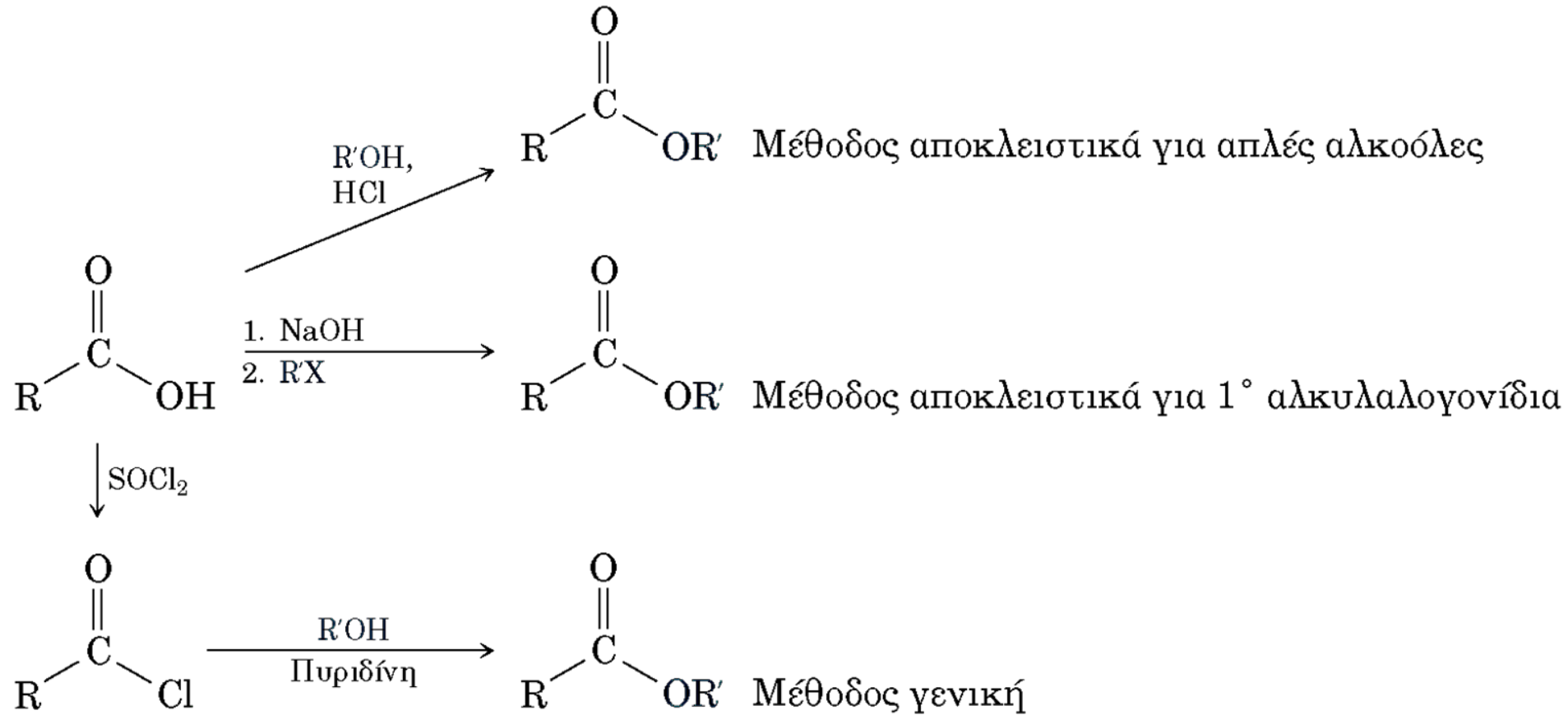
# Σχηματισμός ανυδριτών καρβοξυλικών οξέων

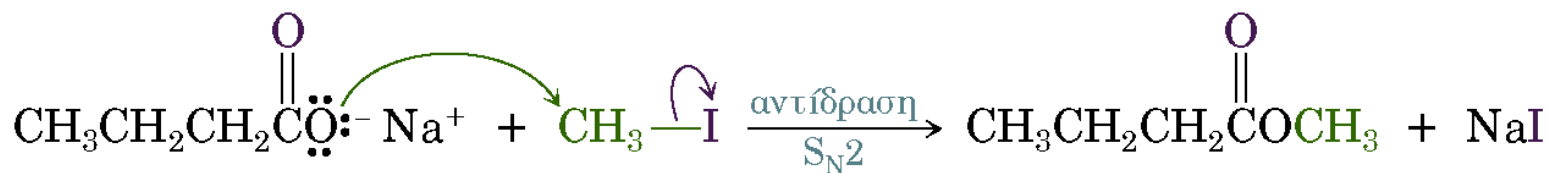
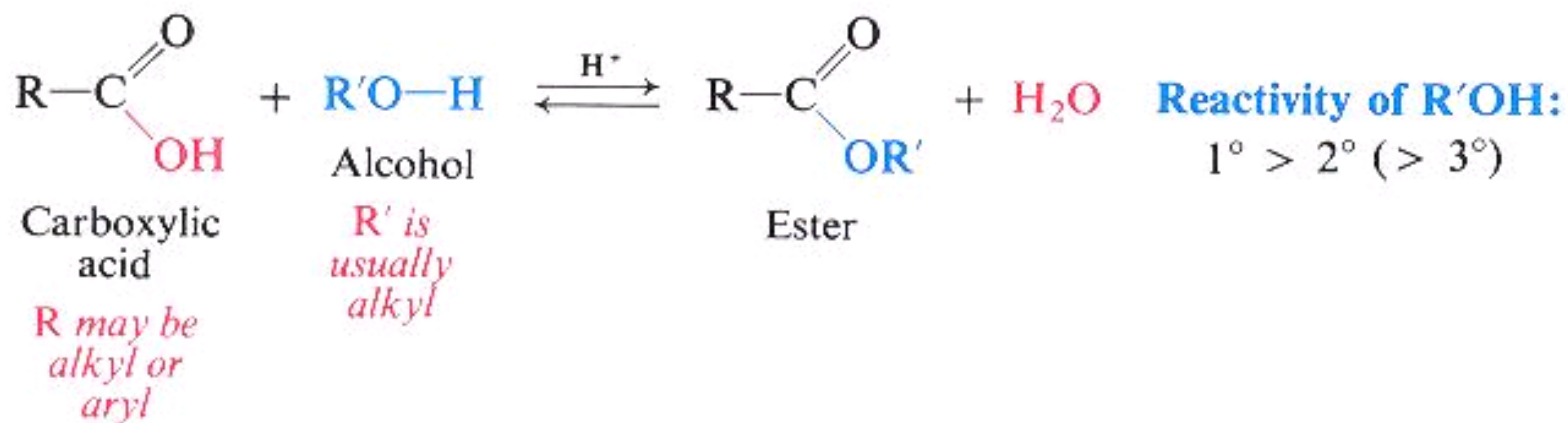


Καρβοξυλικός ανυδρίτης



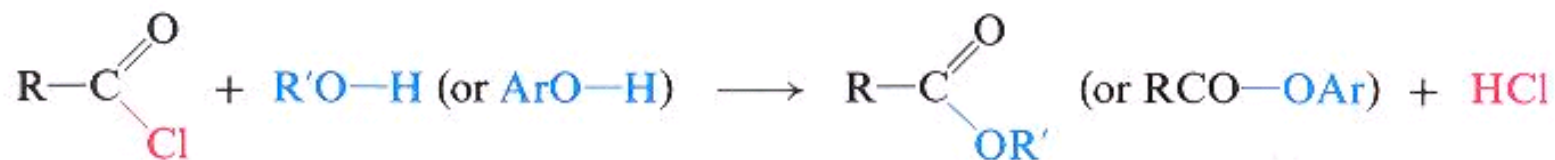
# Σχηματισμός εστέρων από καρβοξυλικά οξέα



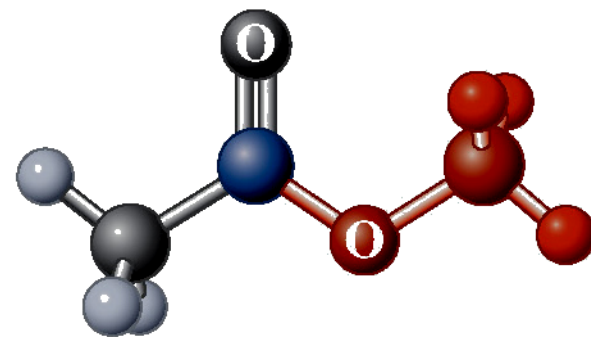
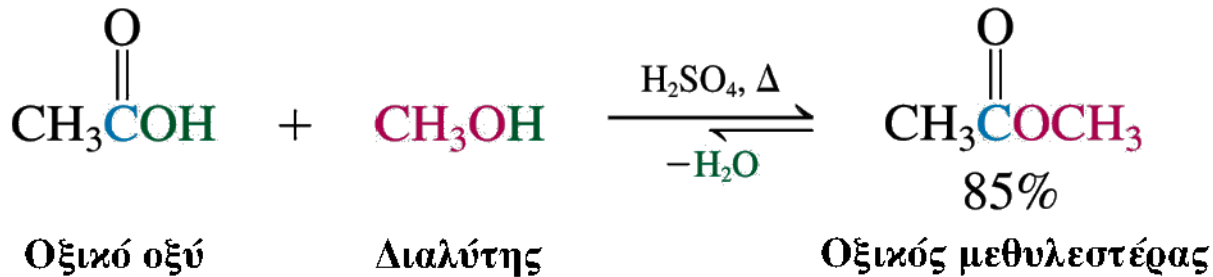
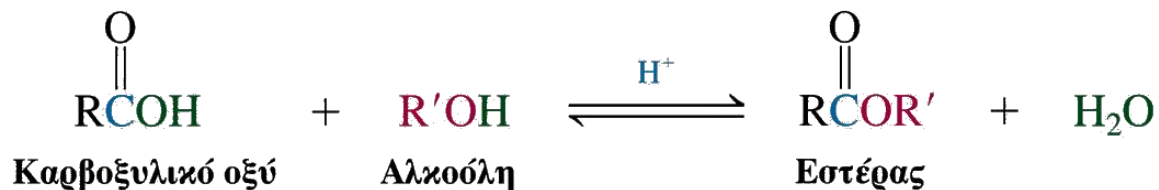


**Βουτανοϊκό νάτριο**

**Βουτανοϊκό μεθύλιο,  
ένας εστέρας (97%)**



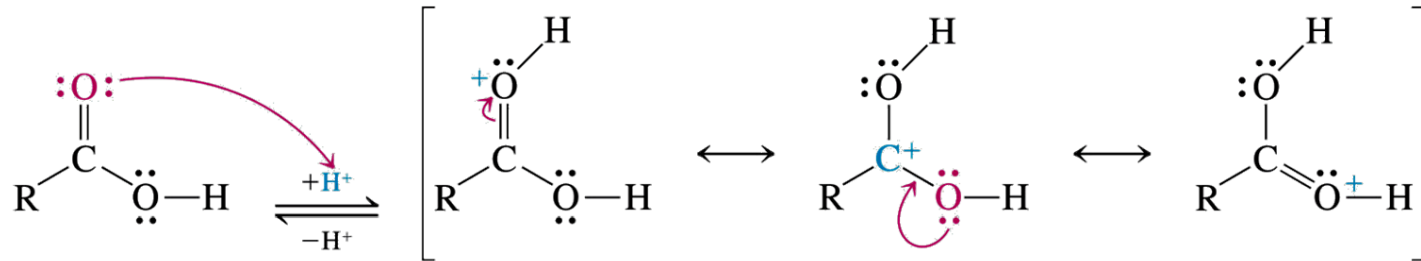
## Καταλυόμενη από οξέα εστεροποίηση (Fischer)



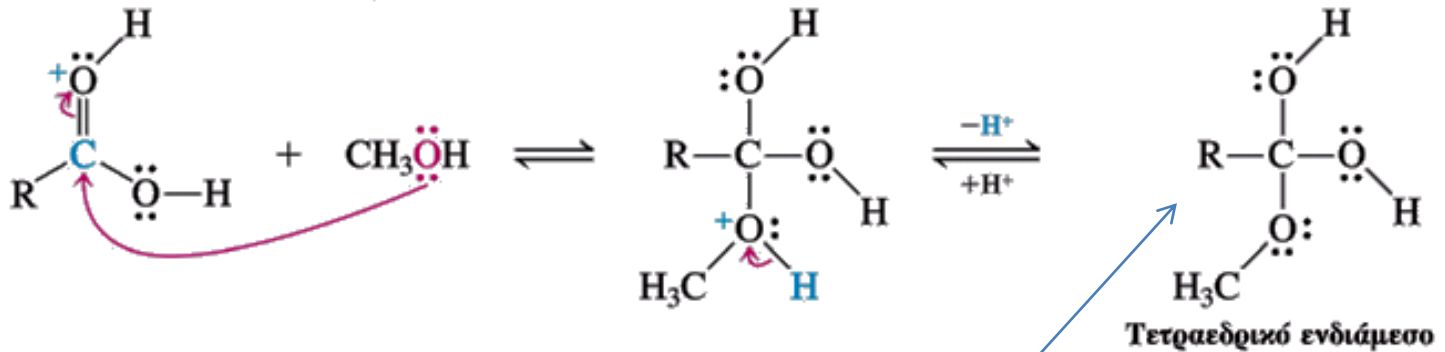


# Μηχανισμός καταλύμενης από οξύ εστεροποίησης

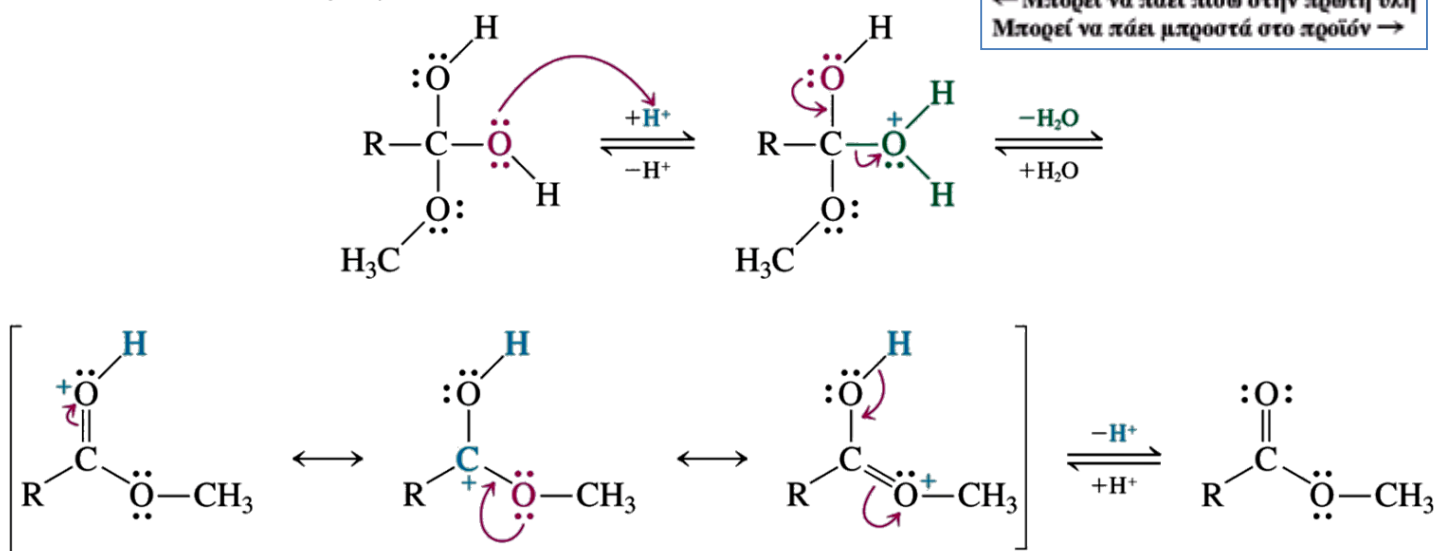
**Στάδιο 1.** Πρωτονίωση της καρβοξυλικής ομάδας



**Στάδιο 2.** Προσβολή από μεθανόλη

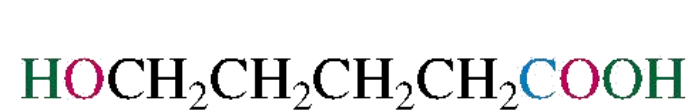


**Στάδιο 3.** Απόσπαση νερού

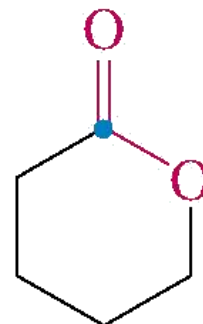
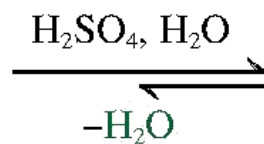


# Σχηματισμός λακτονών από υδροξυ-οξέα

## Σχηματισμός λακτόνης

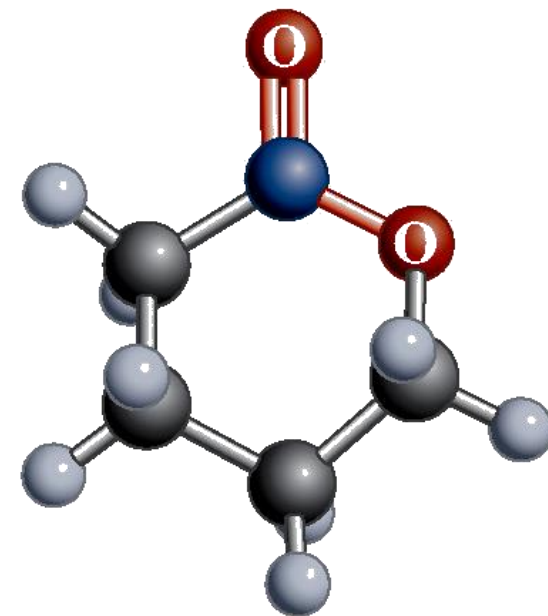


10%

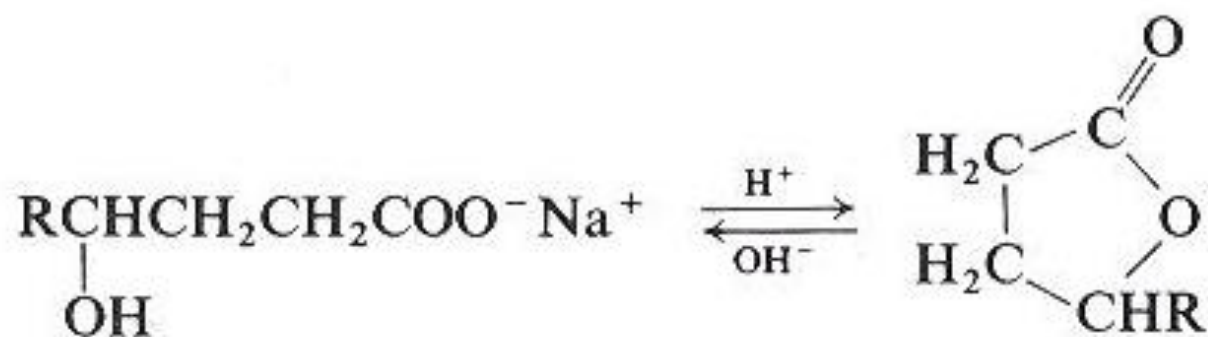


90%

Λακτόνη



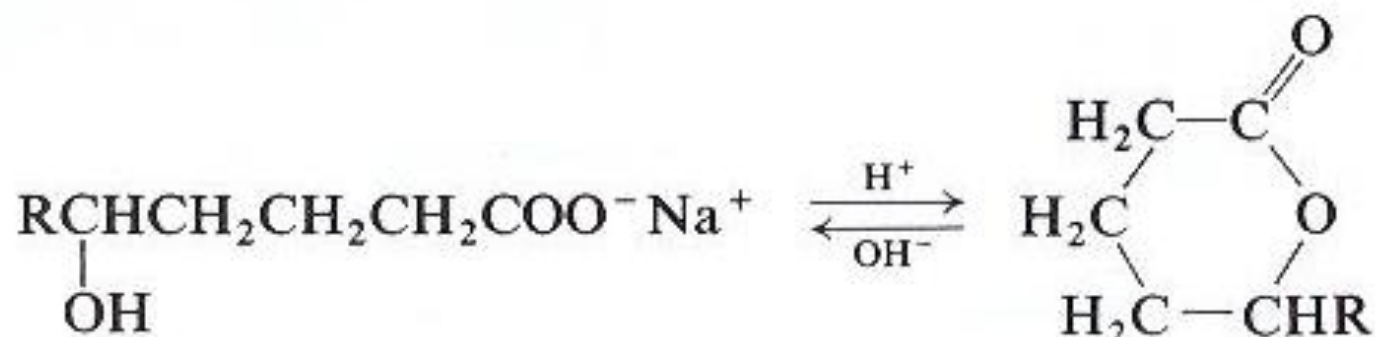
# Λακτόνες



Salt of a  
 $\gamma$ -hydroxy acid

A  $\gamma$ -lactone

*A cyclic ester: five-membered ring*



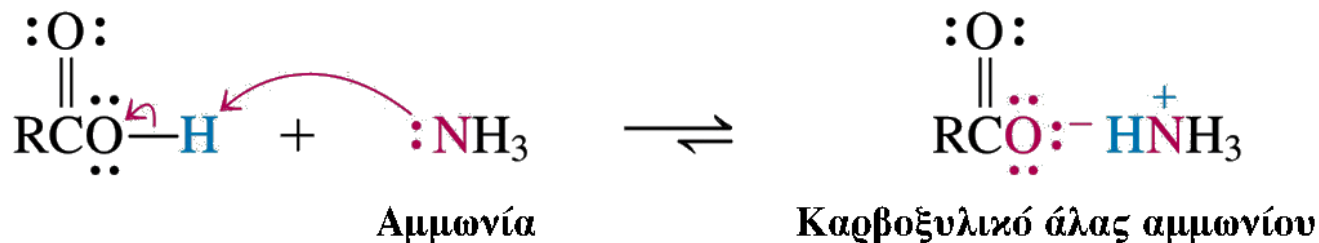
Salt of a  
 $\delta$ -hydroxy acid

A  $\delta$ -lactone

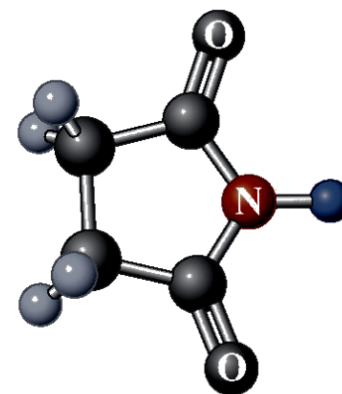
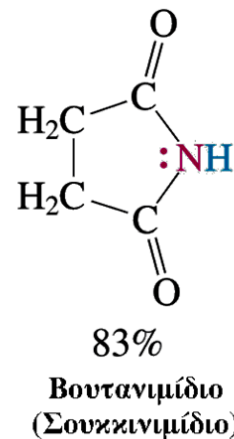
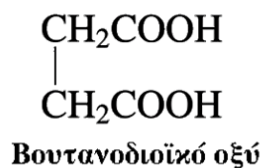
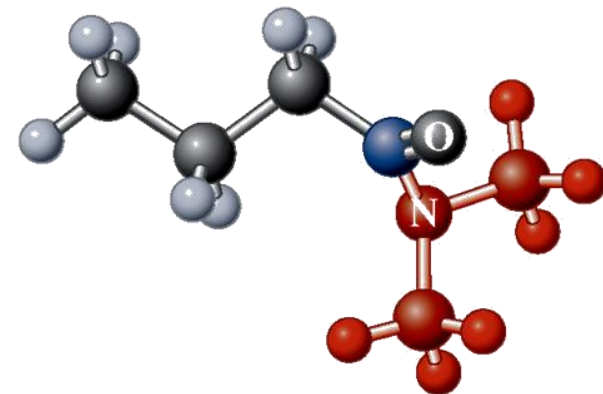
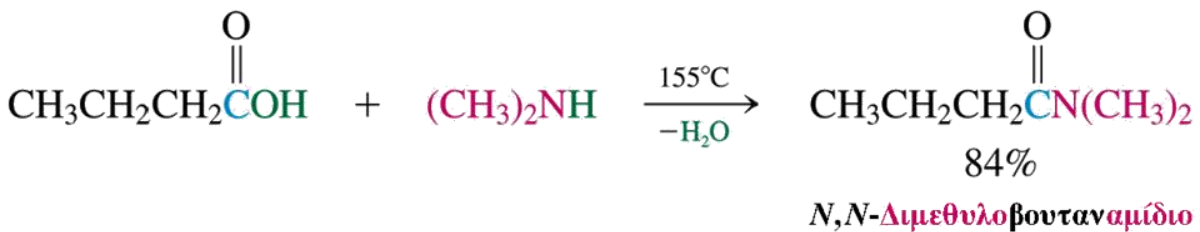
*A cyclic ester: six-membered ring*

# Σχηματισμός αμιδίων από καρβοξυλικά οξέα

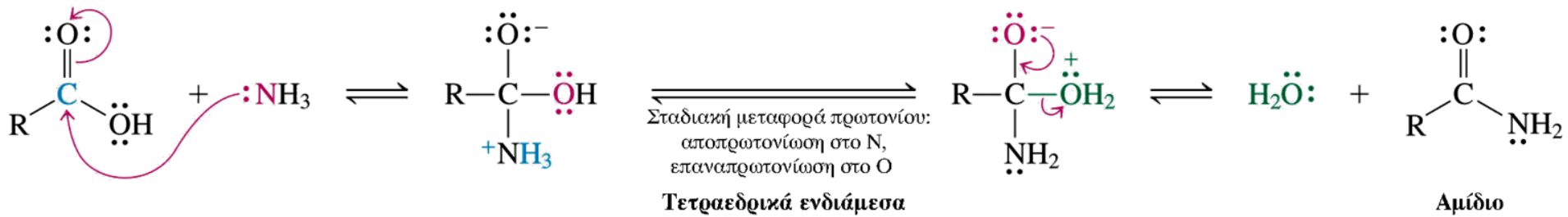
## Άλατα αμμωνίου από καρβοξυλικά οξέα



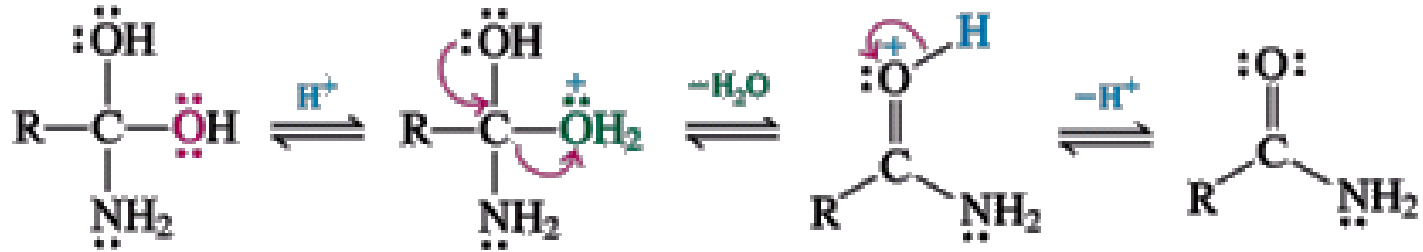
## Σχηματισμός αμιδίου από αμίνη και καρβοξυλικό οξύ



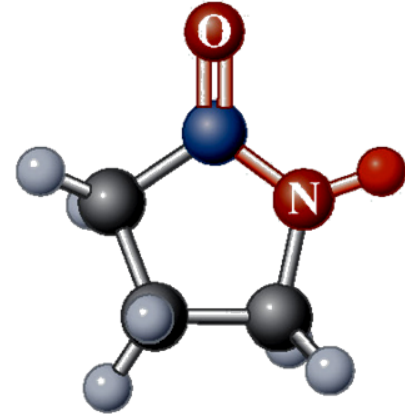
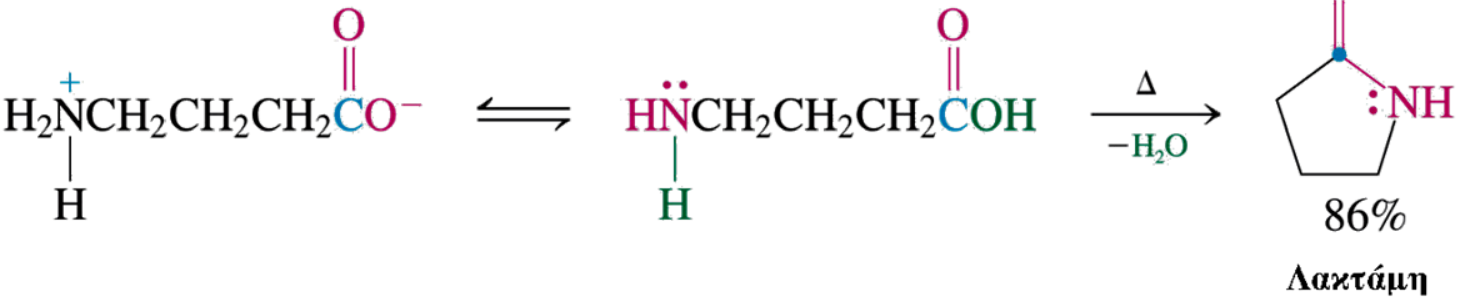
## Μηχανισμός σχηματισμού αμιδίου



## Εναλλακτικός μηχανισμός σχηματισμού αμιδίου

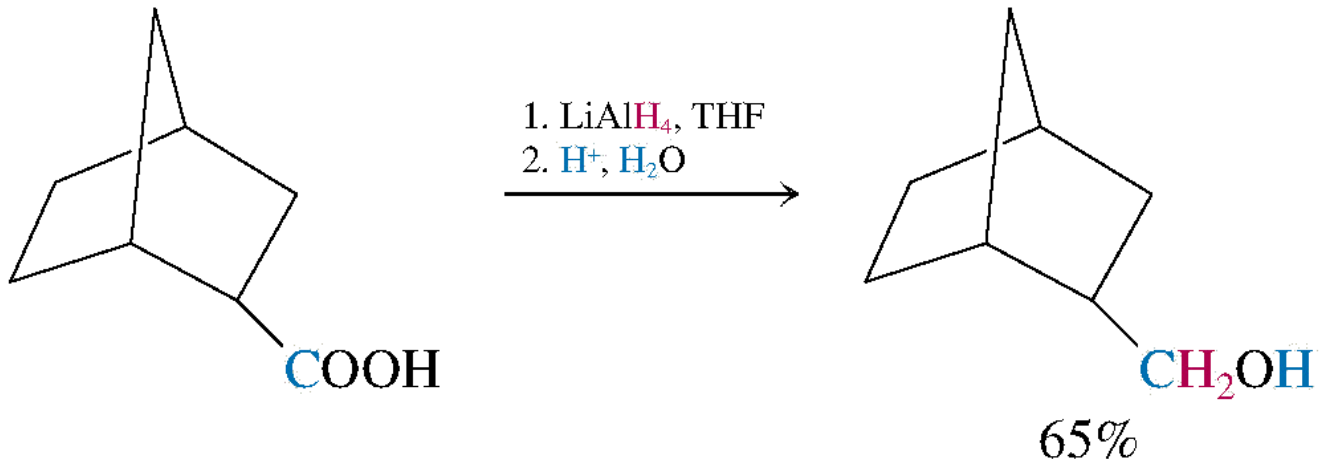
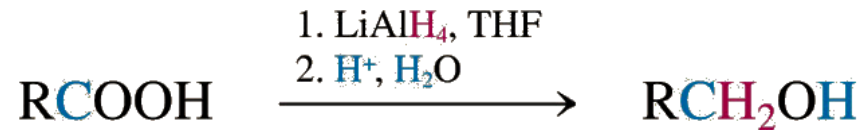


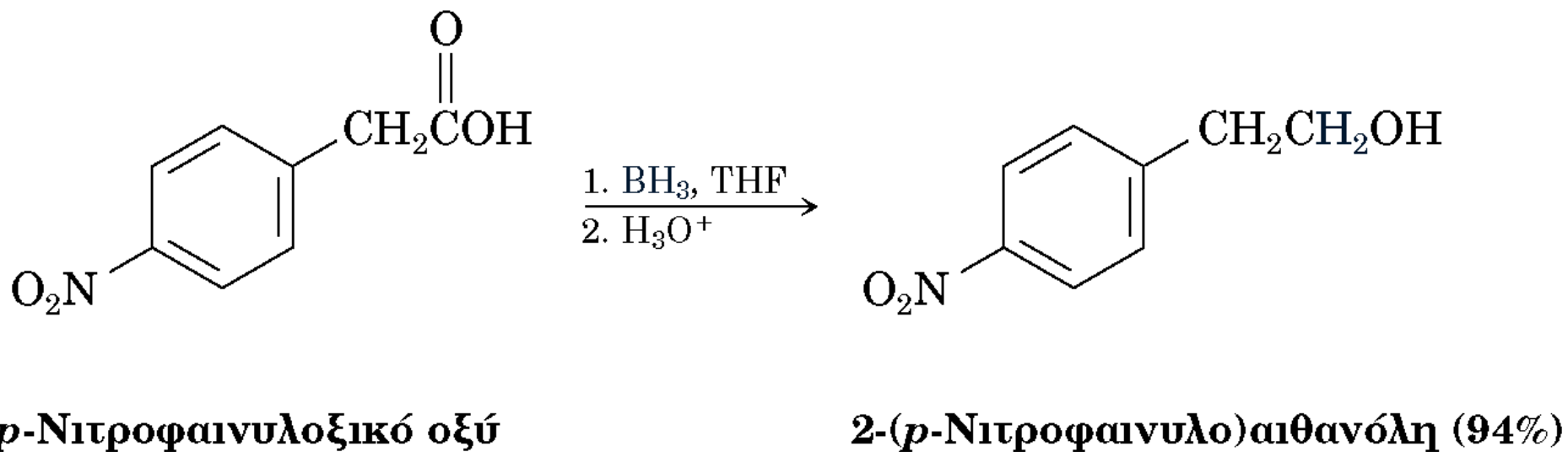
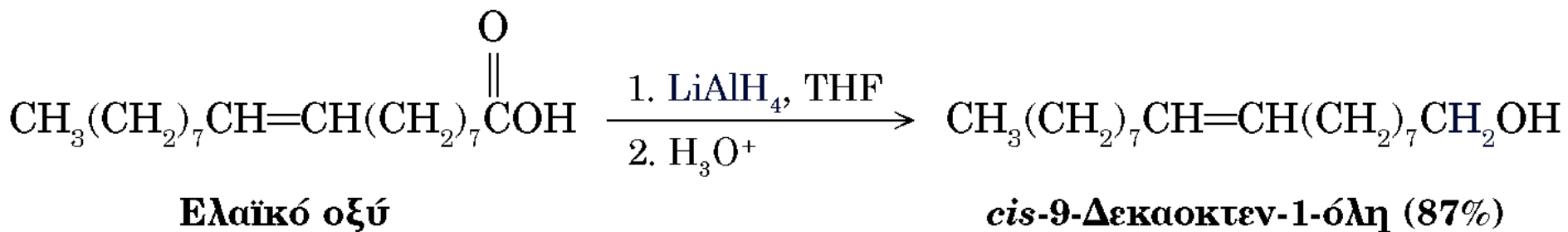
# Σχηματισμός λακταμών από αμινοξυ-οξέα



# Αναγωγή Καρβοξυλικών Οξέων

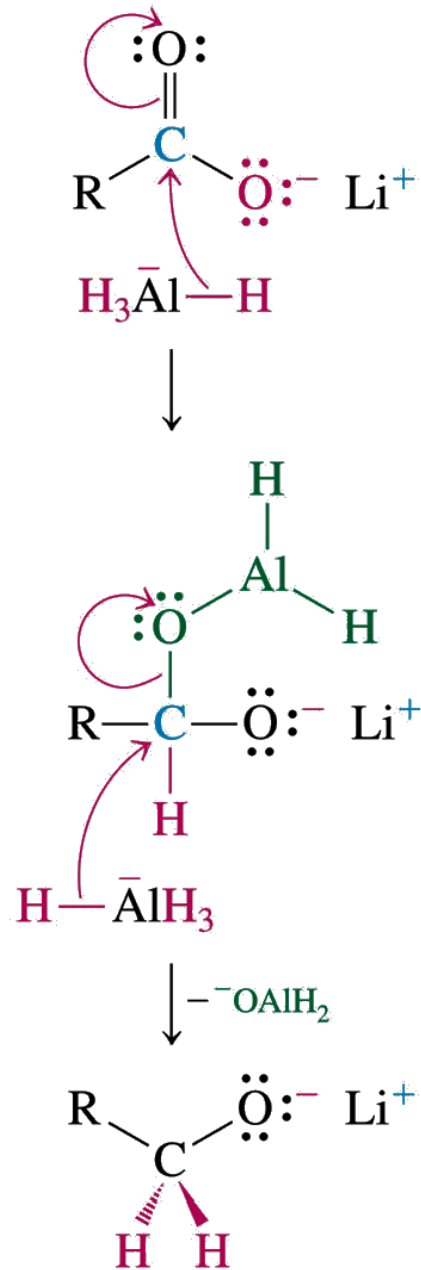
Αναγωγή ενός καρβοξυλικού οξέος





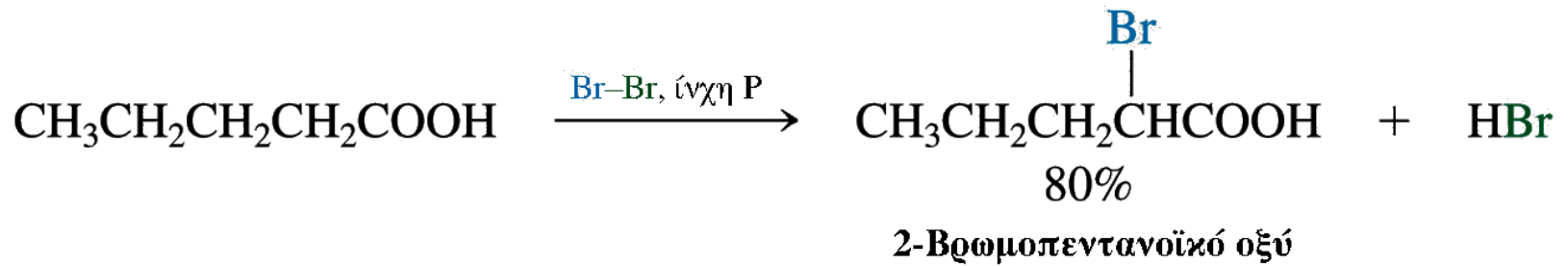


# Διπλή προσθήκη υδριδίου σε καρβοξυλικό ιόν



# α-Αλογόνωση Καρβοξυλικών Οξέων

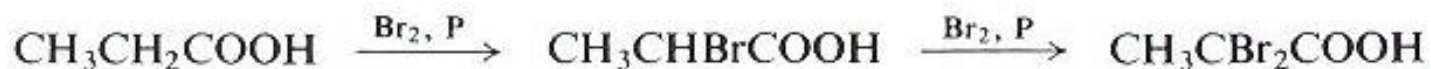
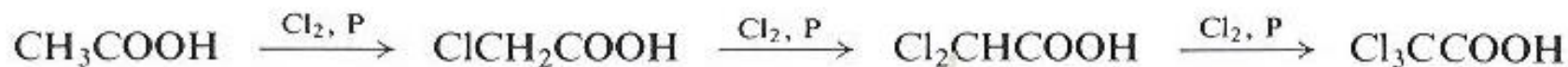
Μία αντίδραση Hell-Volhard-Zelinsky\*



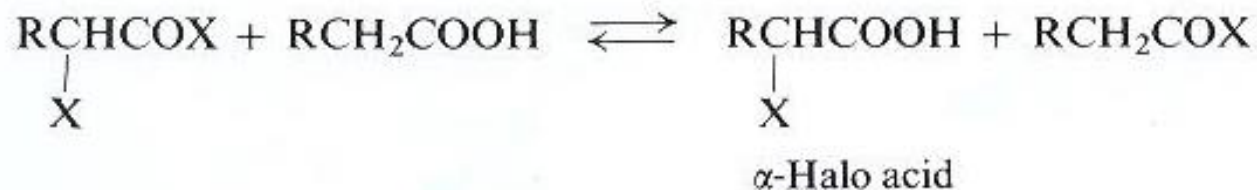
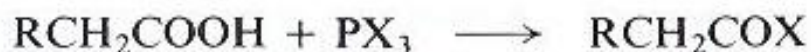
# α-Αλογόνωση Καρβοξυλικών Οξέων

## Halogenation of aliphatic acids. Substituted acids

### Hell-Volhard-Zelinsky reaction

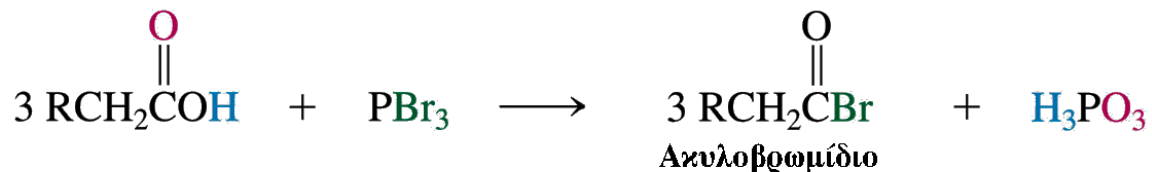


$\downarrow \text{Br}_2, \text{P}$   
no further substitution

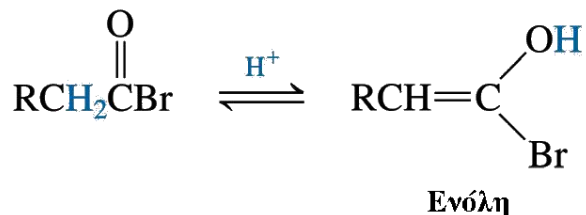


# Μηχανισμός της αντίδρασης Hell-Volhard-Zelinsky

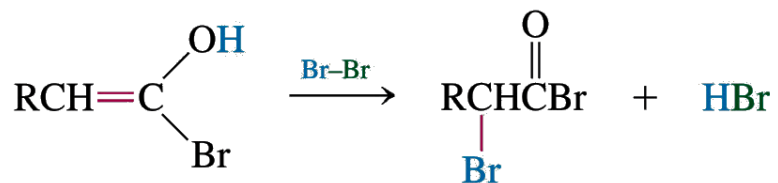
## Στάδιο 1. Σχηματισμός ακυλοβρωμιδίου



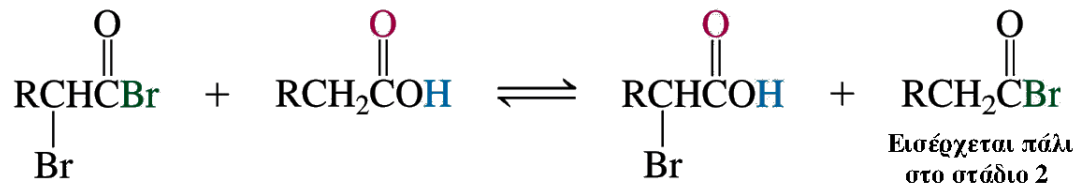
## Στάδιο 2. Ενολοποίηση

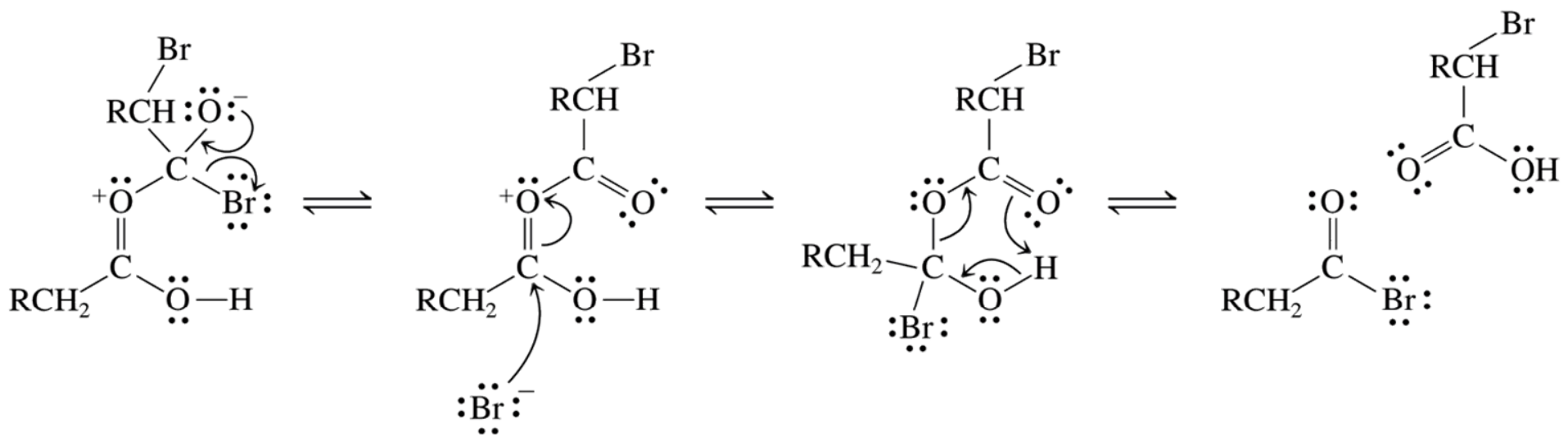
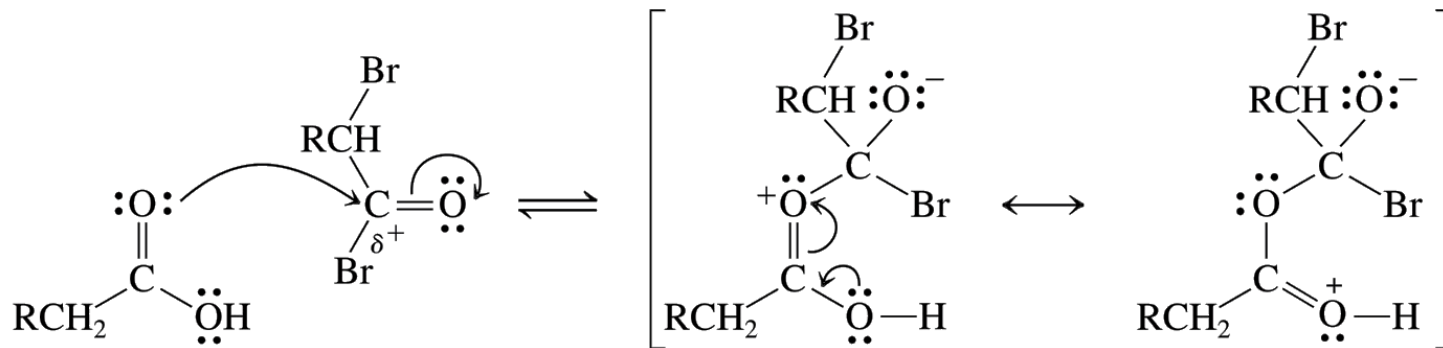


## Στάδιο 3. Βρωμίωση

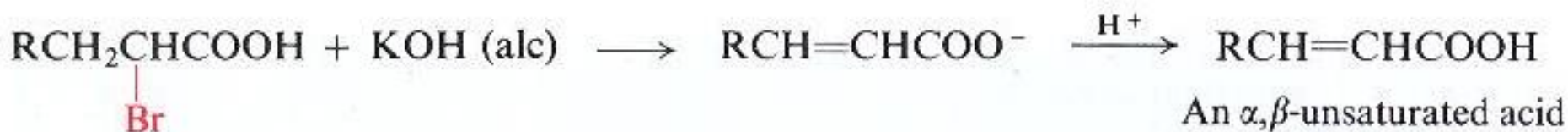
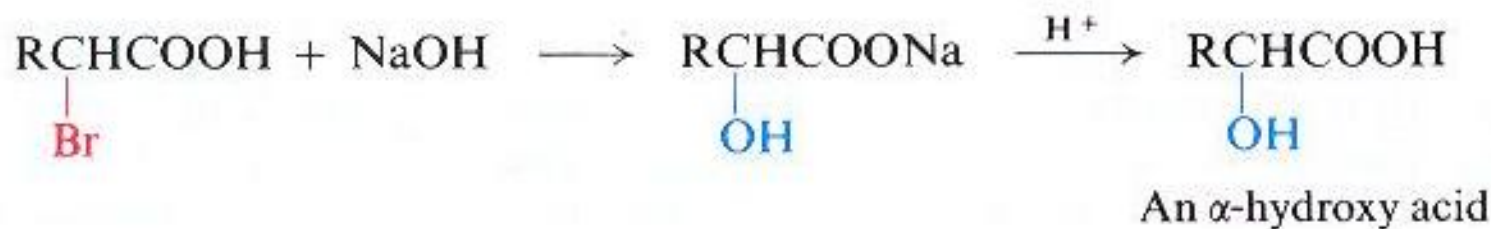
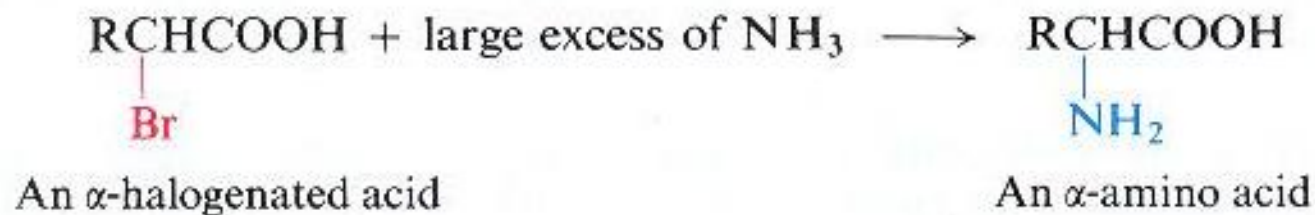


## Στάδιο 4. Ανταλλαγή

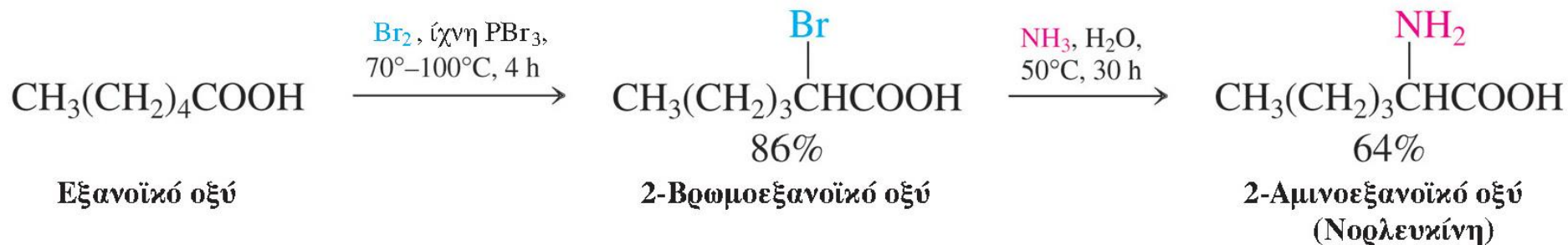




# Συνθετική αξία της α-αλογόνωσης



## Παράδειγμα:





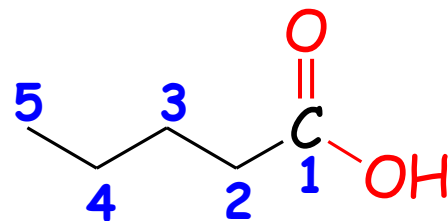
## (S)-3-μεθοξυβαλερικό οξύ

Μητρική ένωση



βαλερικό οξύ

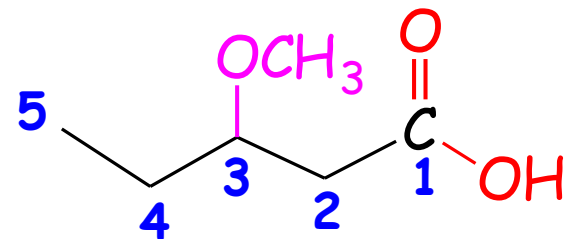
κοινό όνομα



Υποκαταστάτης

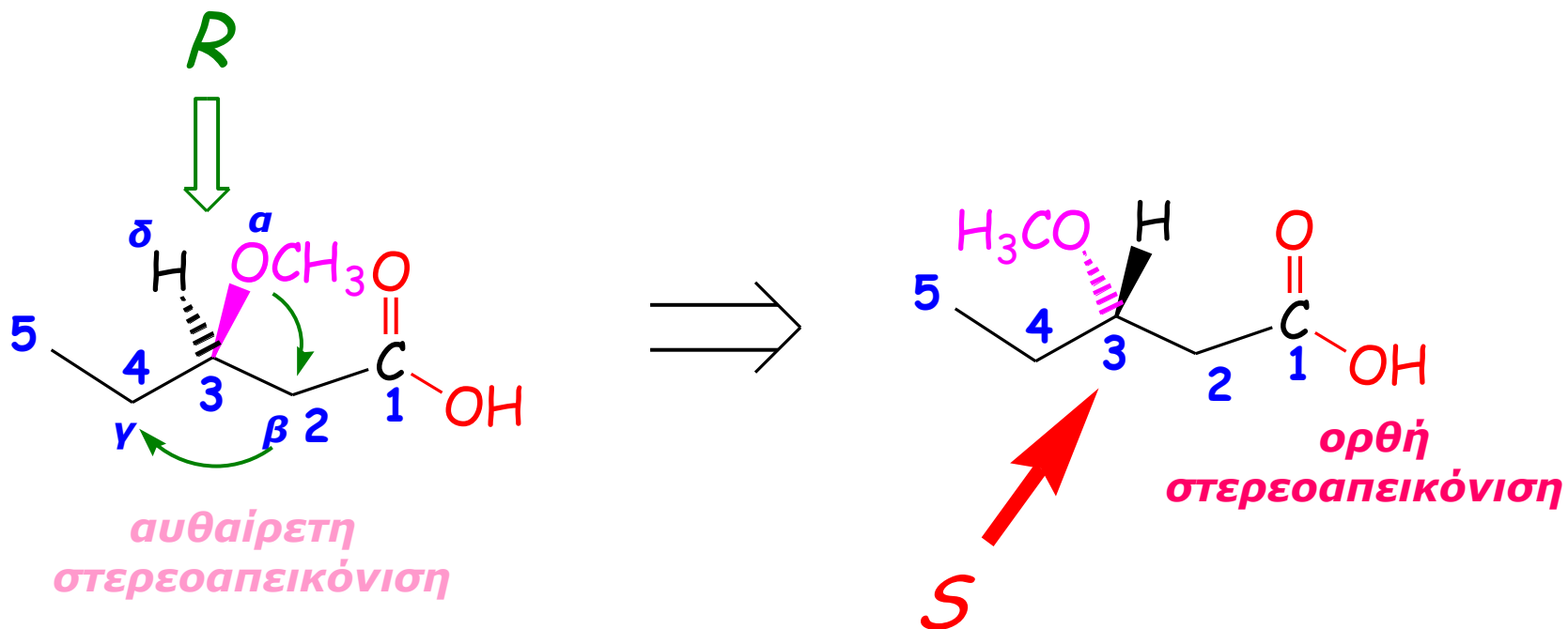


μεθοξυ (θέση: 3)

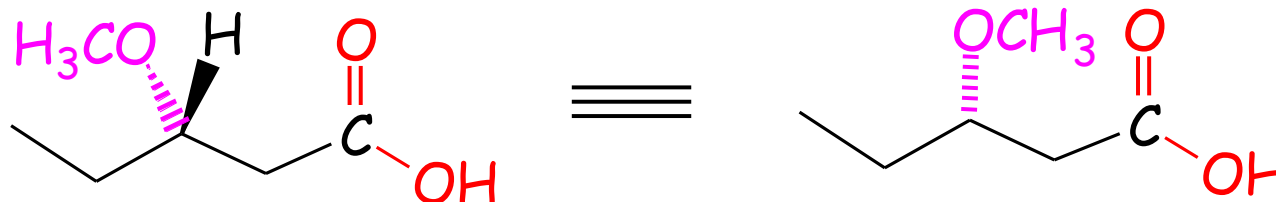




Στερεοαπεικόνιση  $\Rightarrow$  **S** (στον ασύμμετρο C-3)  $\Rightarrow$



**(S)-3-μεθοξυβαλερικό οξύ**



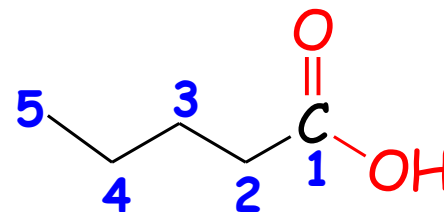
# *cis*-2-πεντενοϊκό οξύ

Μητρική ένωση



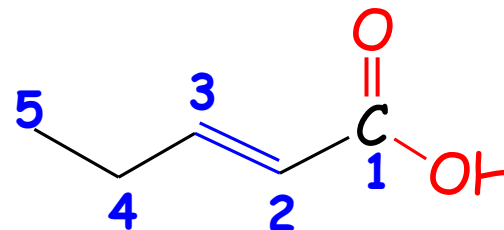
**ΠΕΝΤΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ**

όνομα IUPAC

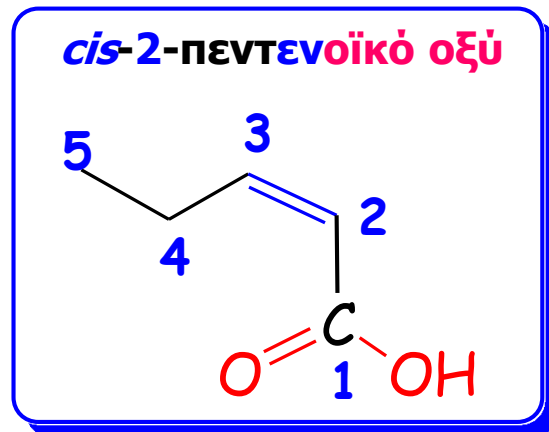


Στη θέση: **2**

**διπλός δεσμός**



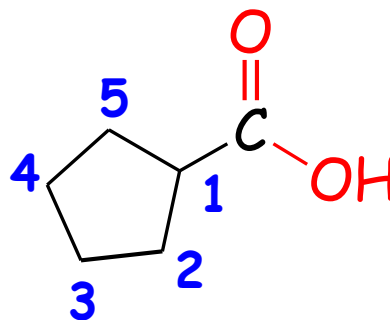
Στεreoχημεία **διπλού δεσμού** : ***cis***



# 3-μεθοξυκυκλοπεντανοκαρβοξυλικό οξύ

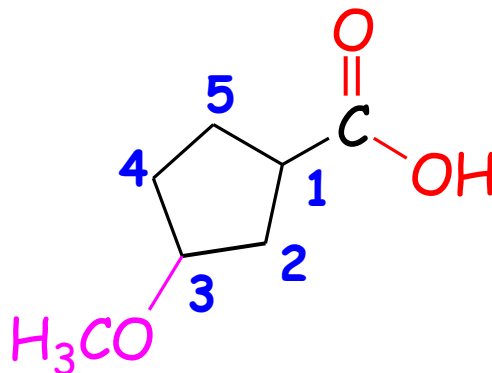
Μητρική ένωση  $\Rightarrow$  **κυκλοπεντανοκαρβοξυλικό οξύ**  $\Rightarrow$

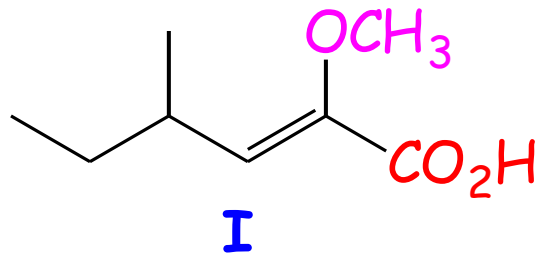
Όνομα IUPAC



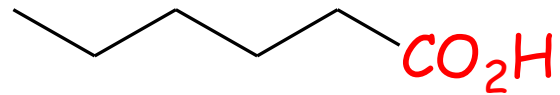
Υποκαταστάτης  $\Rightarrow$  **μεθοξυ** (θέση: **3**)  $\Rightarrow$

**3-μεθοξυ**κυκλοπεντανοκαρβοξυλικό οξύ



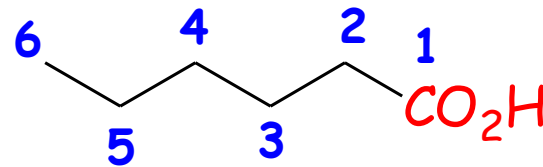


Μητρική ένωση

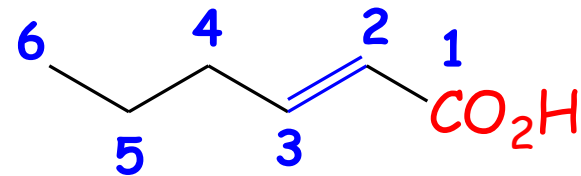


εξανοϊκό οξύ

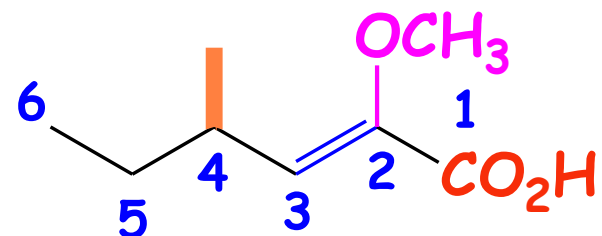
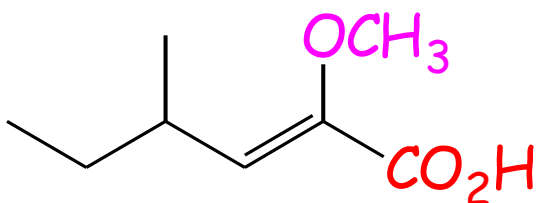
Αρίθμηση



διπλός δεσμός στη θέση 2



2-εξενοϊκό οξύ



Υποκαταστάτες



- μία **μεθοξυ-ομάδα** στη θέση **2**
- μία **μεθυλ-ομάδα** στη θέση **4**

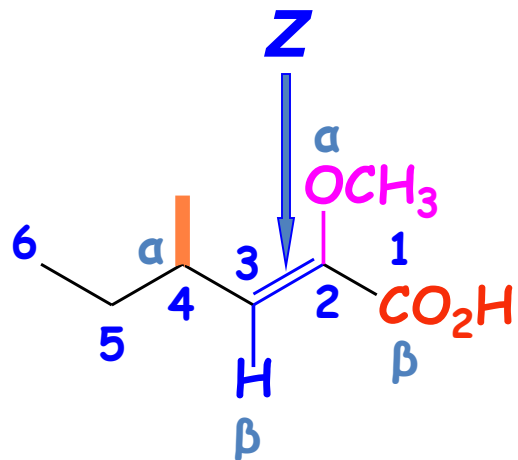


Όνομα **IUPAC**

**2-μεθοξυ-4-μεθυλ-2-εξενοϊκό οξύ**

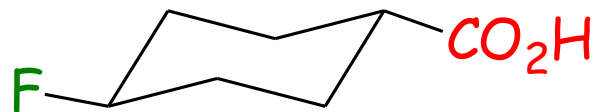
προσδιορισμός στερεοχημικής δομής *διπλού δεσμού*





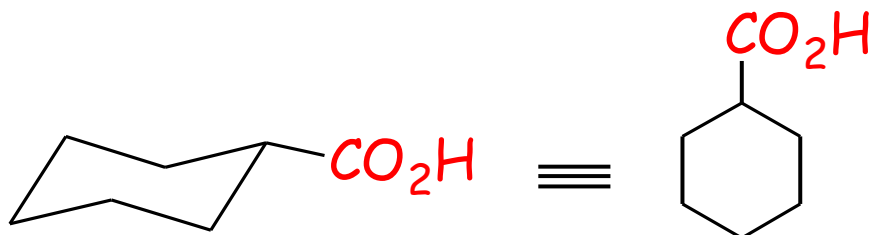
πλήρες όνομα IUPAC

**(Z)-2-μεθοξυ-4-μεθυλ-2-εξενοϊκό οξύ**



II

Μητρική ένωση



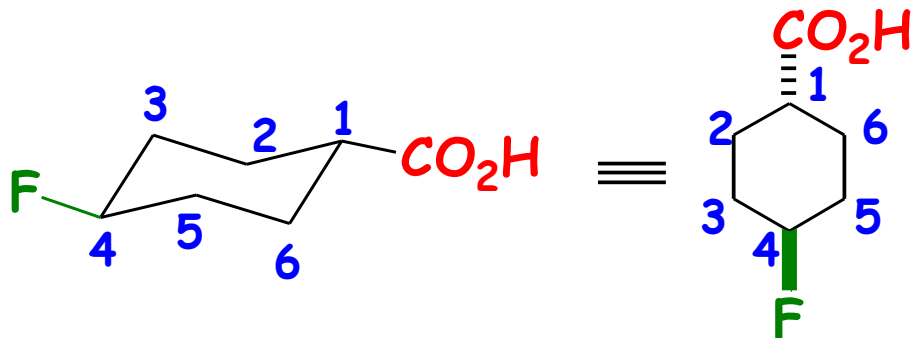
κυκλοεξανοκαρβοξυλικό οξύ

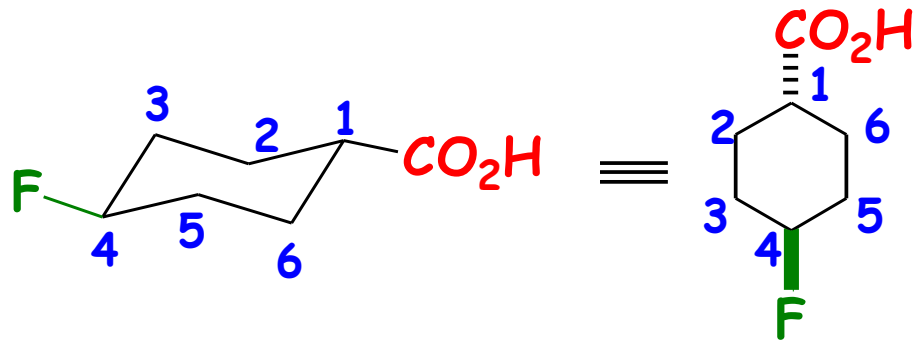
Υποκαταστάτης



φθορο-ομάδα στη θέση 4

Αρίθμηση





Όνομα IUPAC

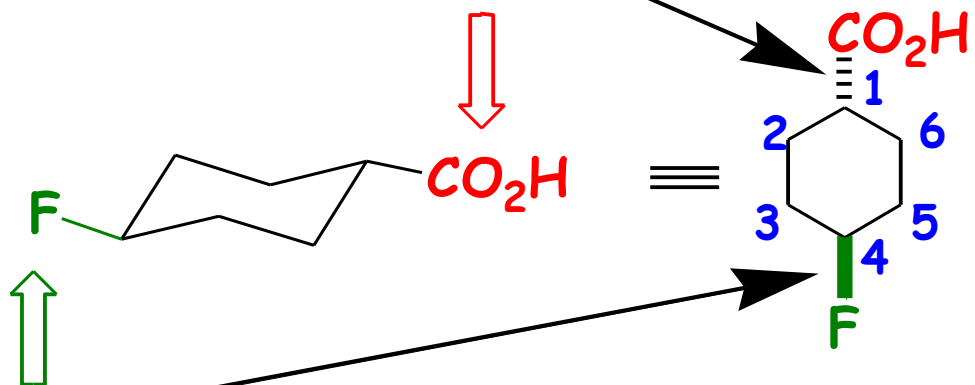
**4-φθοροκυκλοεξανοκαρβοξυλικό οξύ**

προσδιορισμός σχετικής στερεοχημικής δομής





Υποκαταστάτης κάτω  
από το μέσο επίπεδο  
του δακτυλίου



Υποκαταστάτης  
πάνω από το μέσο επίπεδο  
του δακτυλίου

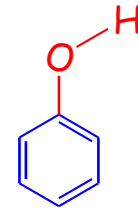
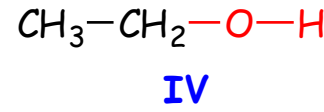
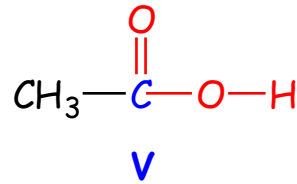
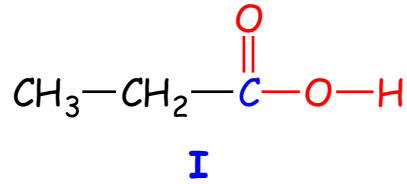
πλήρες όνομα IUPAC

*trans*-4-φθοροκυκλοεξανοκαρβοξυλικό οξύ

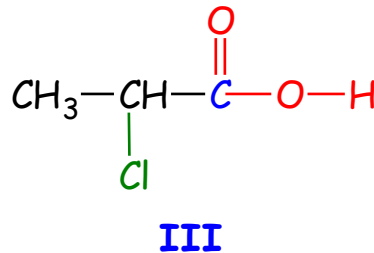
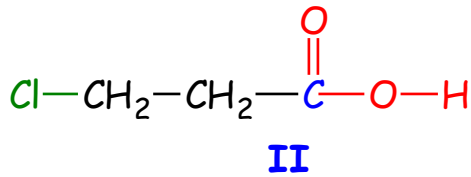
Κατατάξτε κατά σειρά αυξανόμενης οξύτητας τις παρακάτω ενώσεις. Εξηγήστε με λίγα λόγια την επιλογή σας.

- 1) προπανοϊκό οξύ
- 2) 3-χλωροπροπανοϊκό οξύ
- 3) 2-χλωροπροπανοϊκό οξύ
- 4) αιθανόλη
- 5) οξικό οξύ
- 6) 2,2-διχλωροπροπανοϊκό οξύ
- 7) φαινόλη
- 8) 4-νιτροφαινόλη

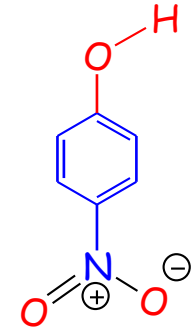
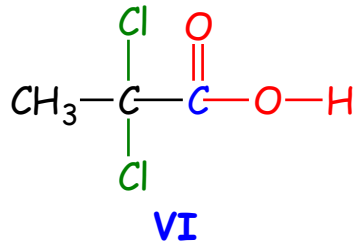
# Απάντηση 12-4



VII



αλκοόλες

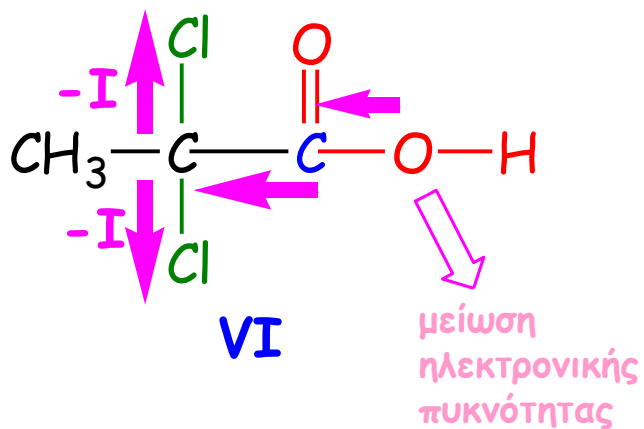
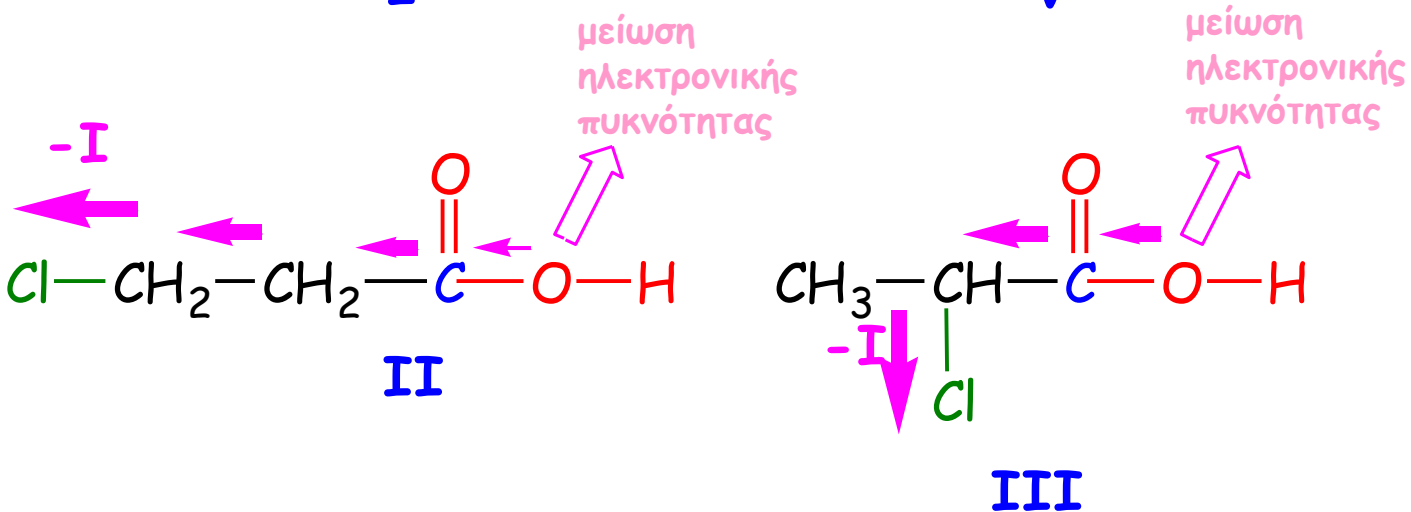
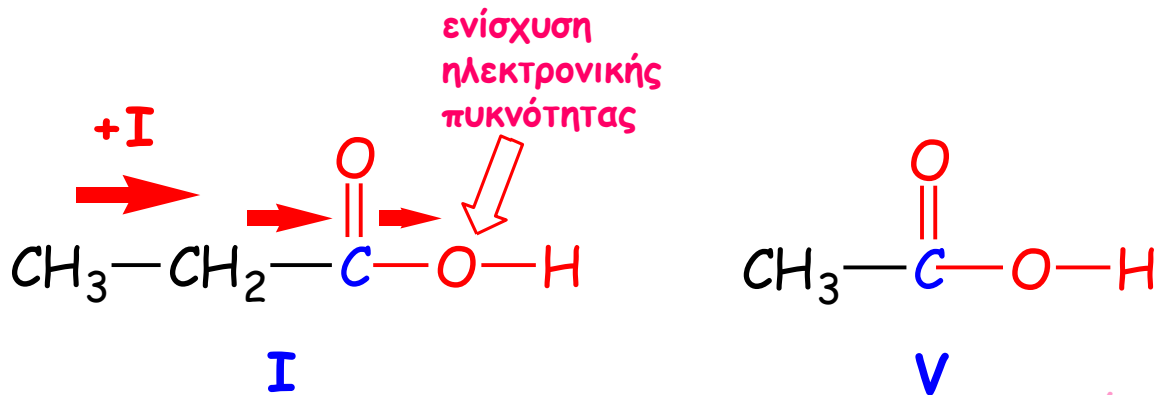


VIII

καρβοξυλικά οξέα

φαινόλες

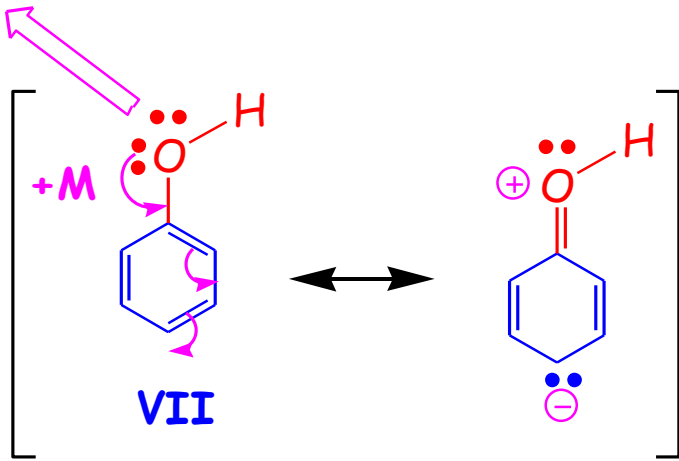
- τα καρβοξυλικά οξέα ισχυρότερα οξέα από τις φαινόλες
- οι φαινόλες ισχυρότερα οξέα από τις αλκοόλες



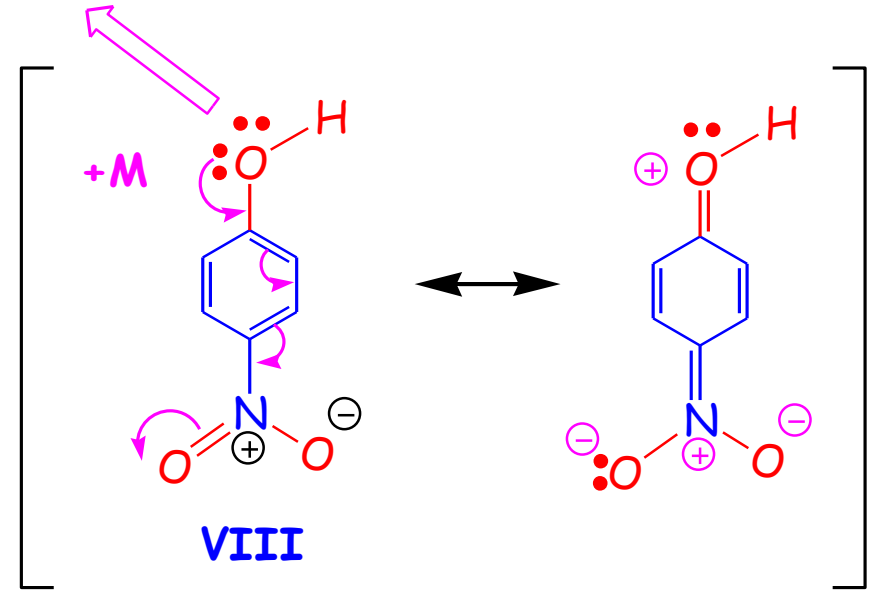
σειρά οξύτητας :

**VI > III > II > V > I**

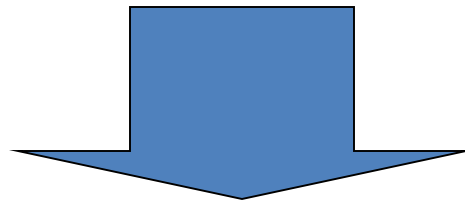
μείωση  
ηλεκτρονικής  
πυκνότητας



μεγαλύτερη  
μείωση  
ηλεκτρονικής  
πυκνότητας



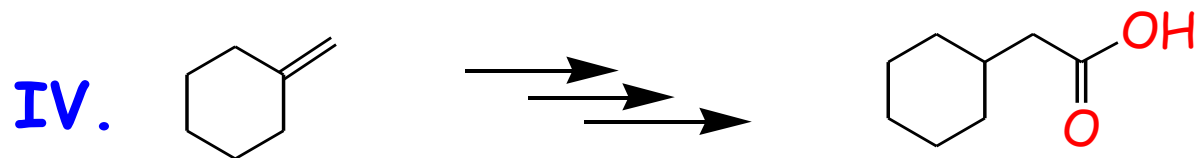
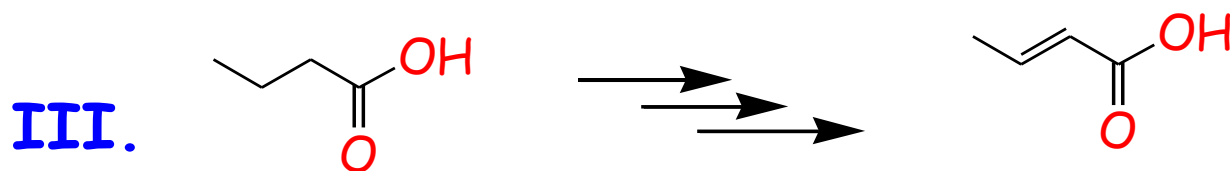
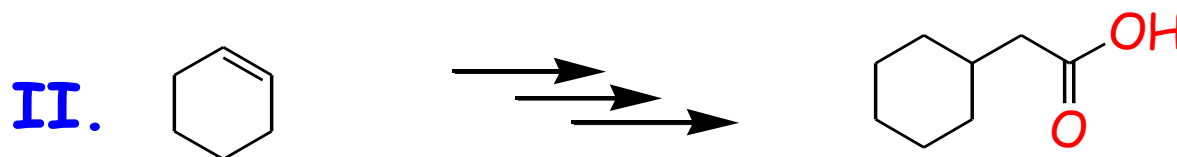
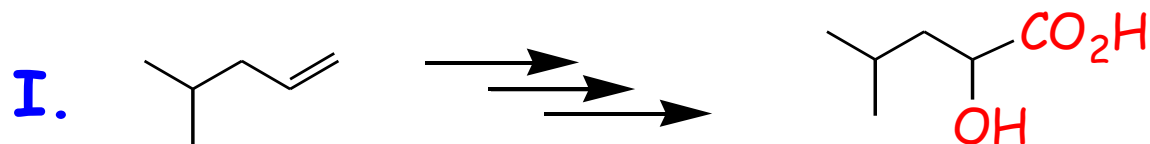
σειρά οξύτητας :  
**VIII > VII**



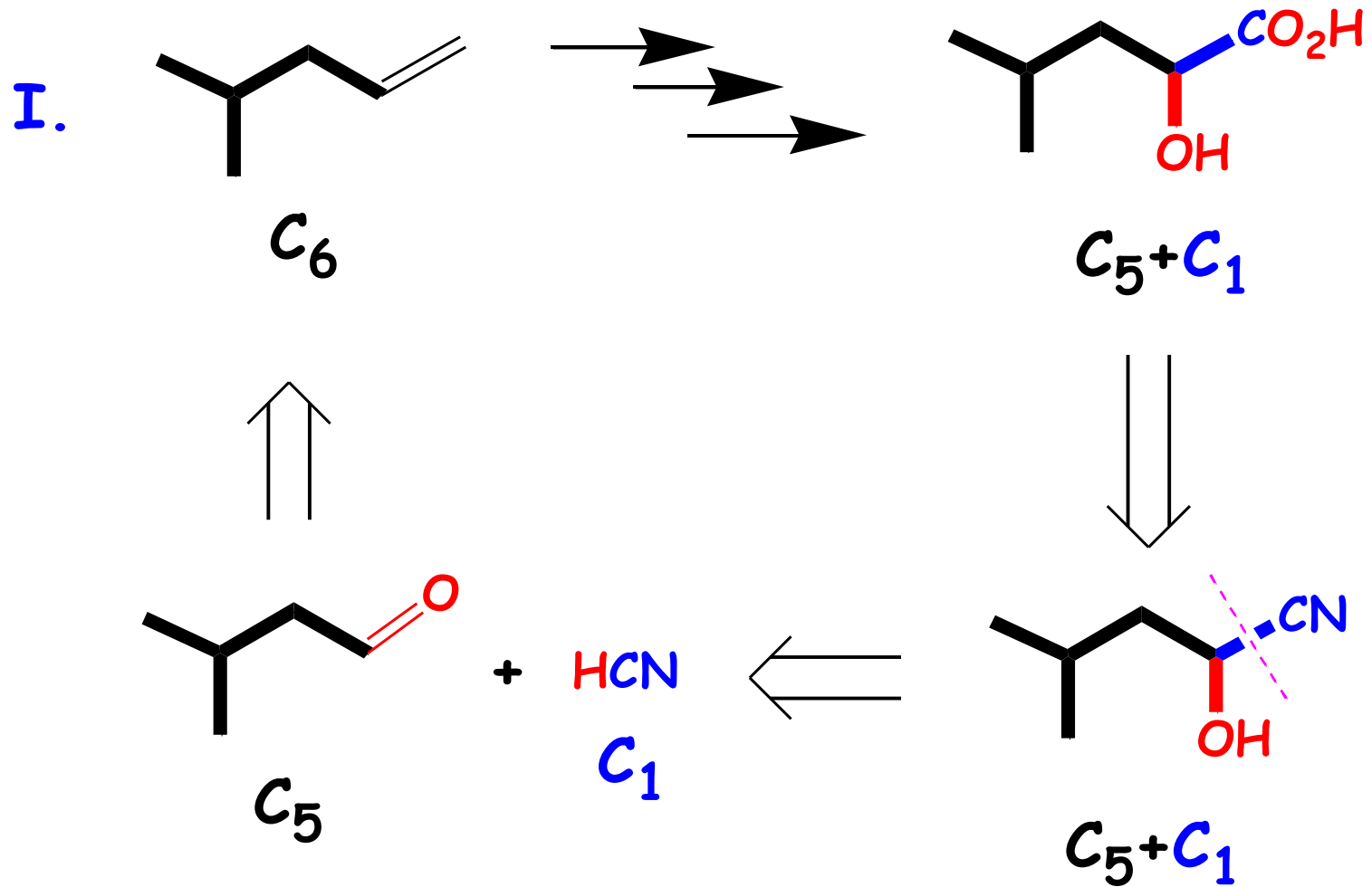
συνολική σειρά οξύτητας :  
**VI > III > II > V > I > VIII > VII > IV**

## Πρόβλημα 12-6

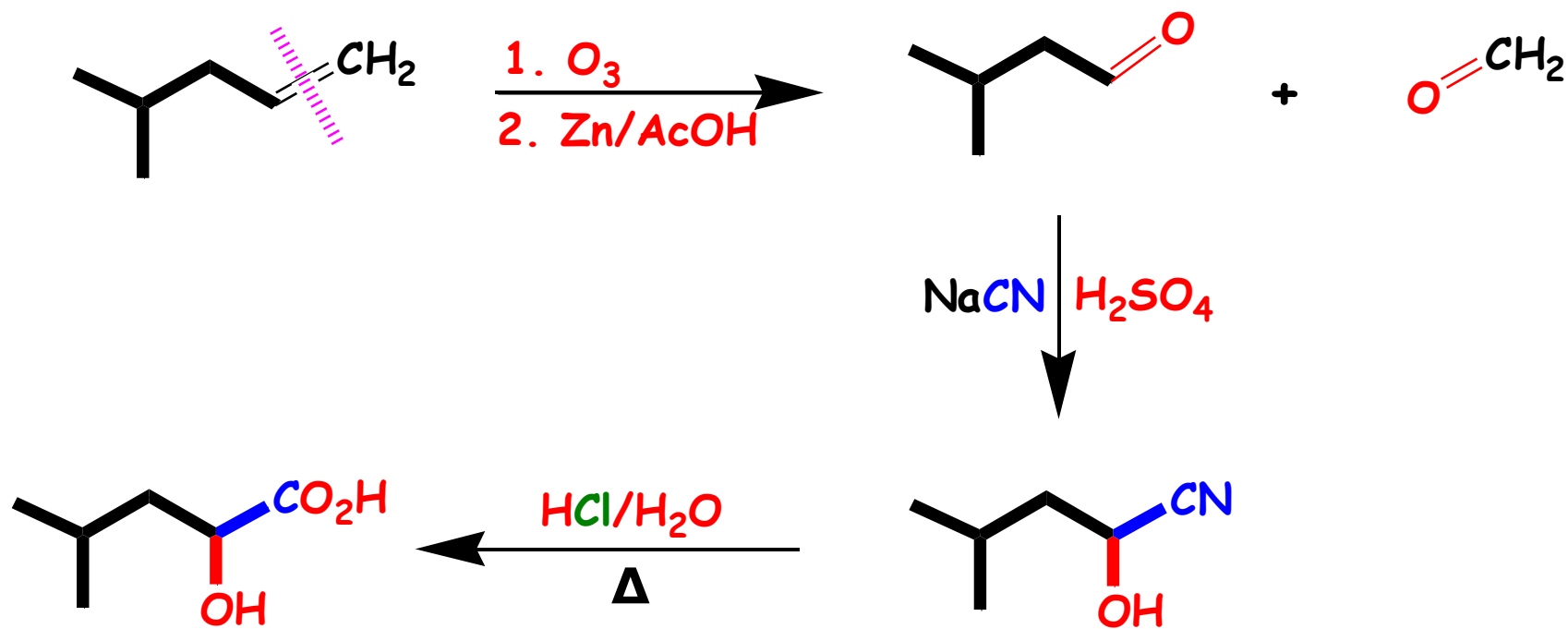
Προτείνετε συνθετικές πορείες για τη μετατροπή των ακόλουθων ενώσεων στα αντίστοιχα προϊόντα (μπορείτε να χρησιμοποιήσετε οιαδήποτε ανόργανα αντιδραστήρια εσείς επιθυμείτε):



## Απάντηση 12-6

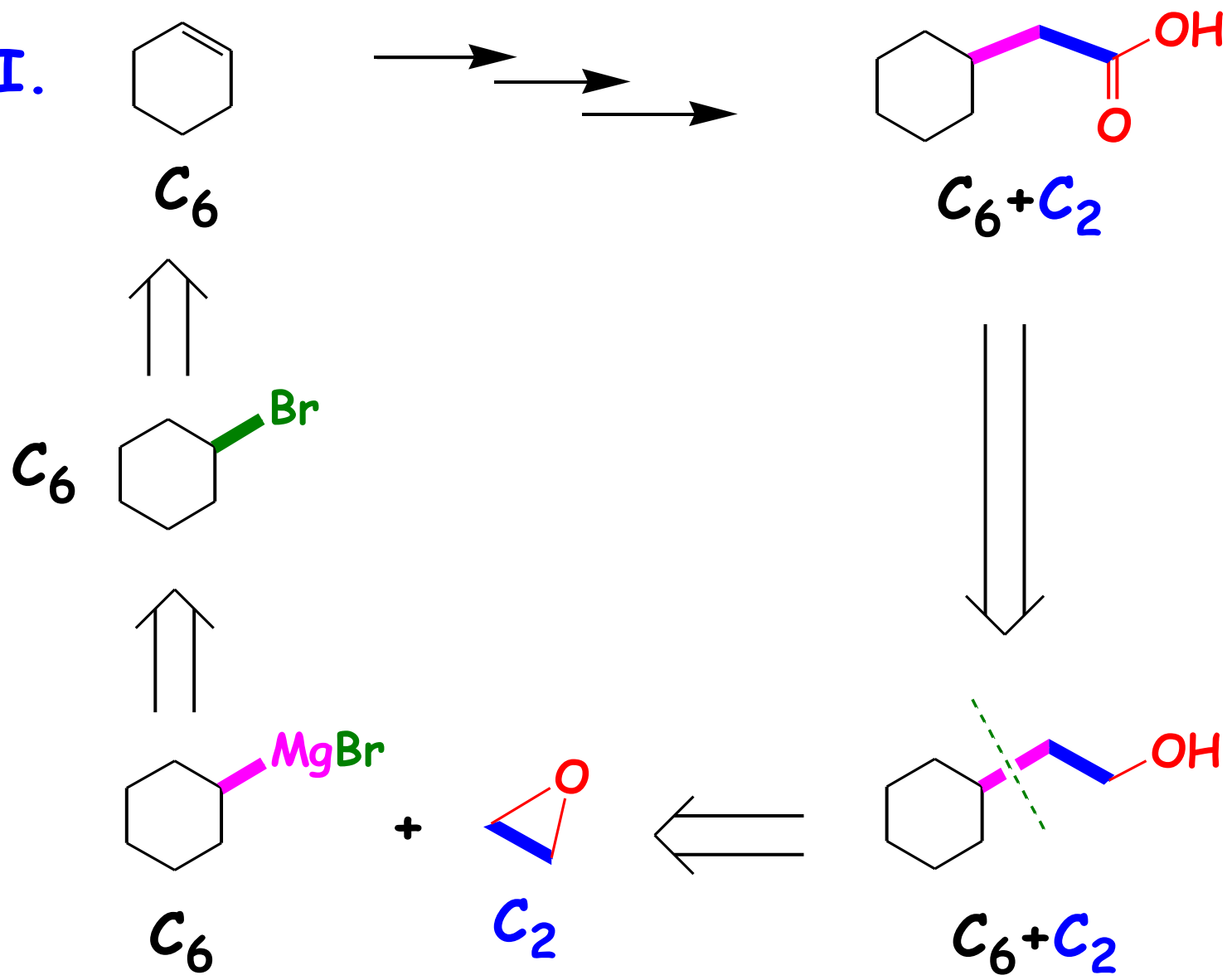


## Σύνθεση

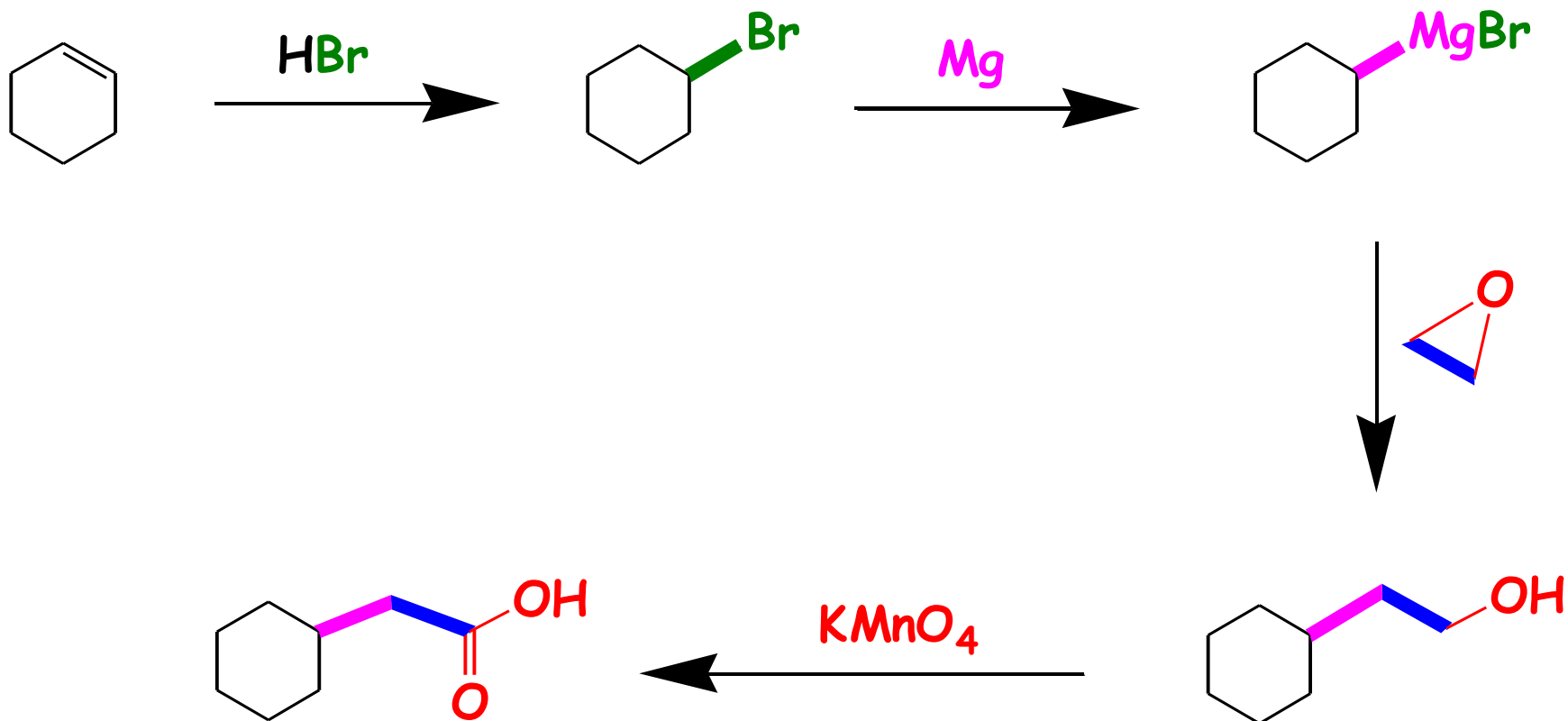




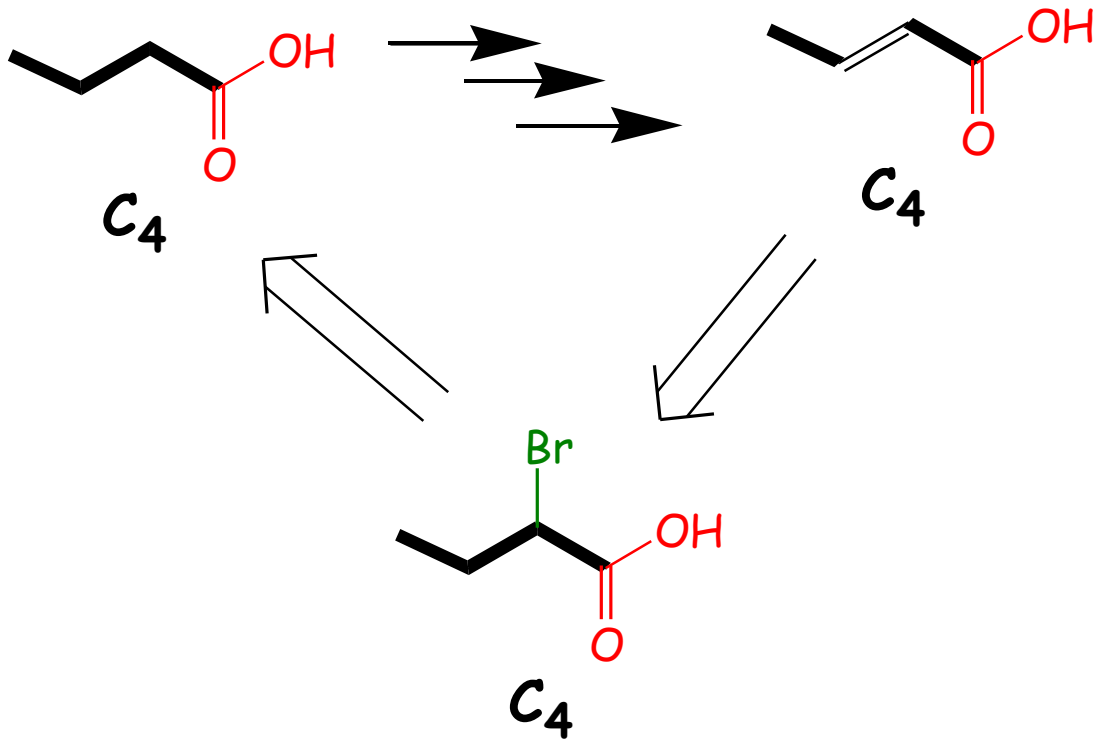
II.



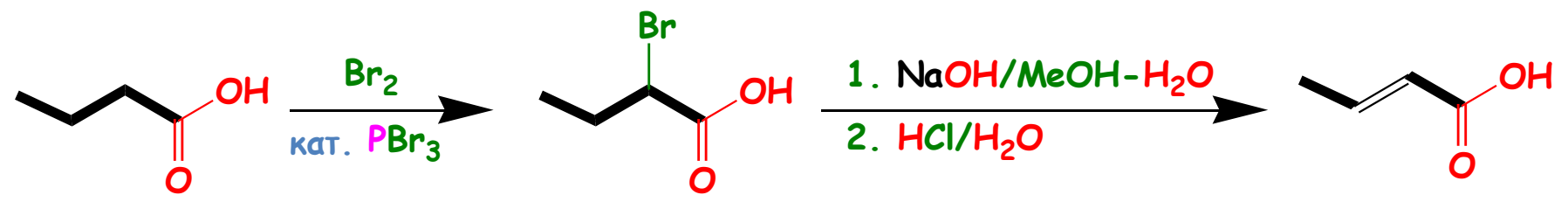
## Σύνθεση

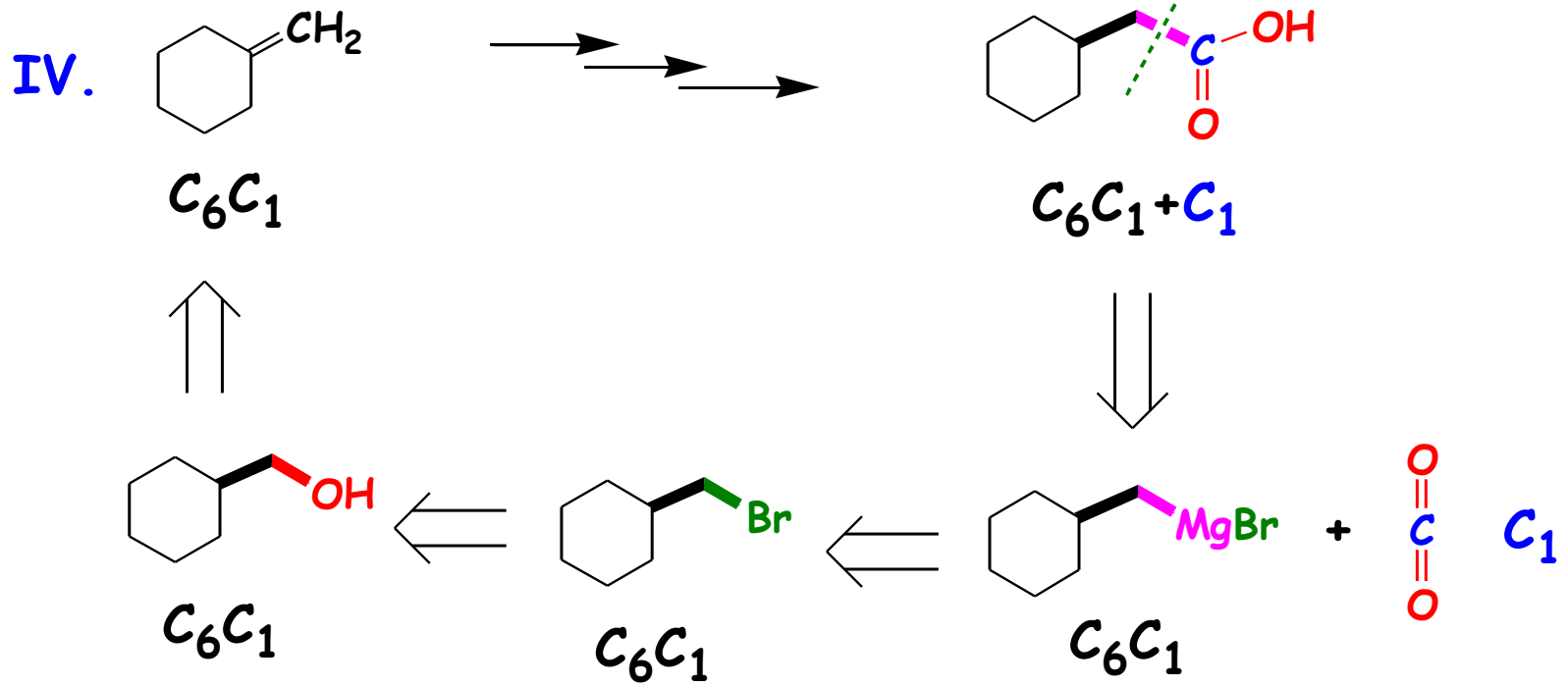


III.

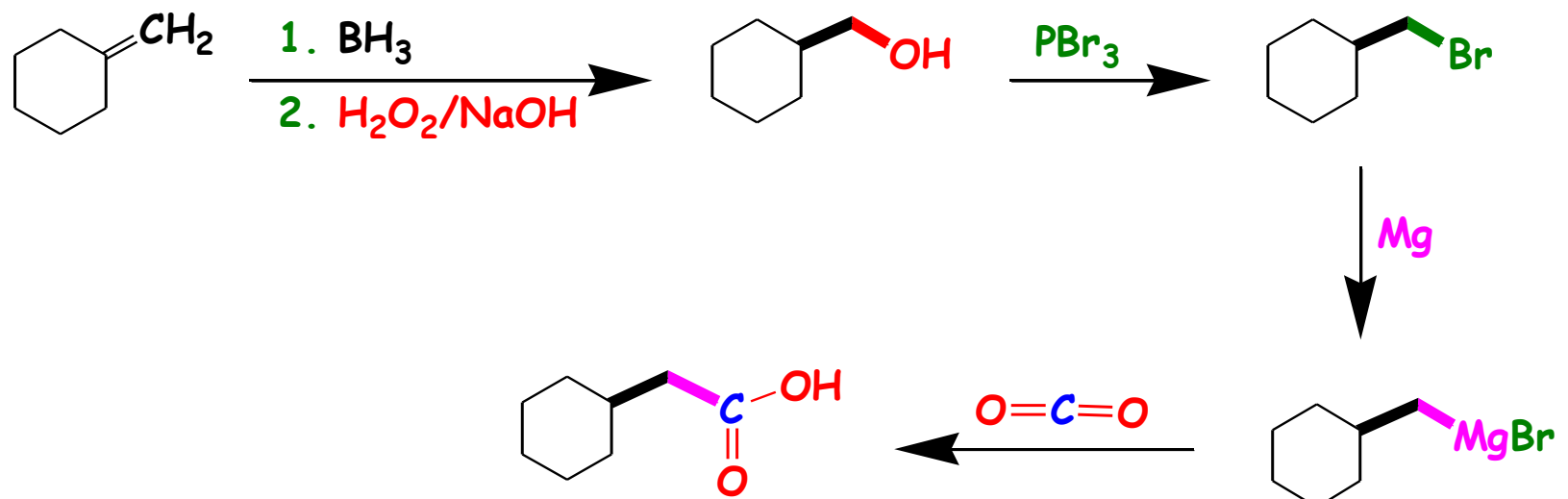


Σύνθεση





### Σύνθεση



## Πρόβλημα 12-7

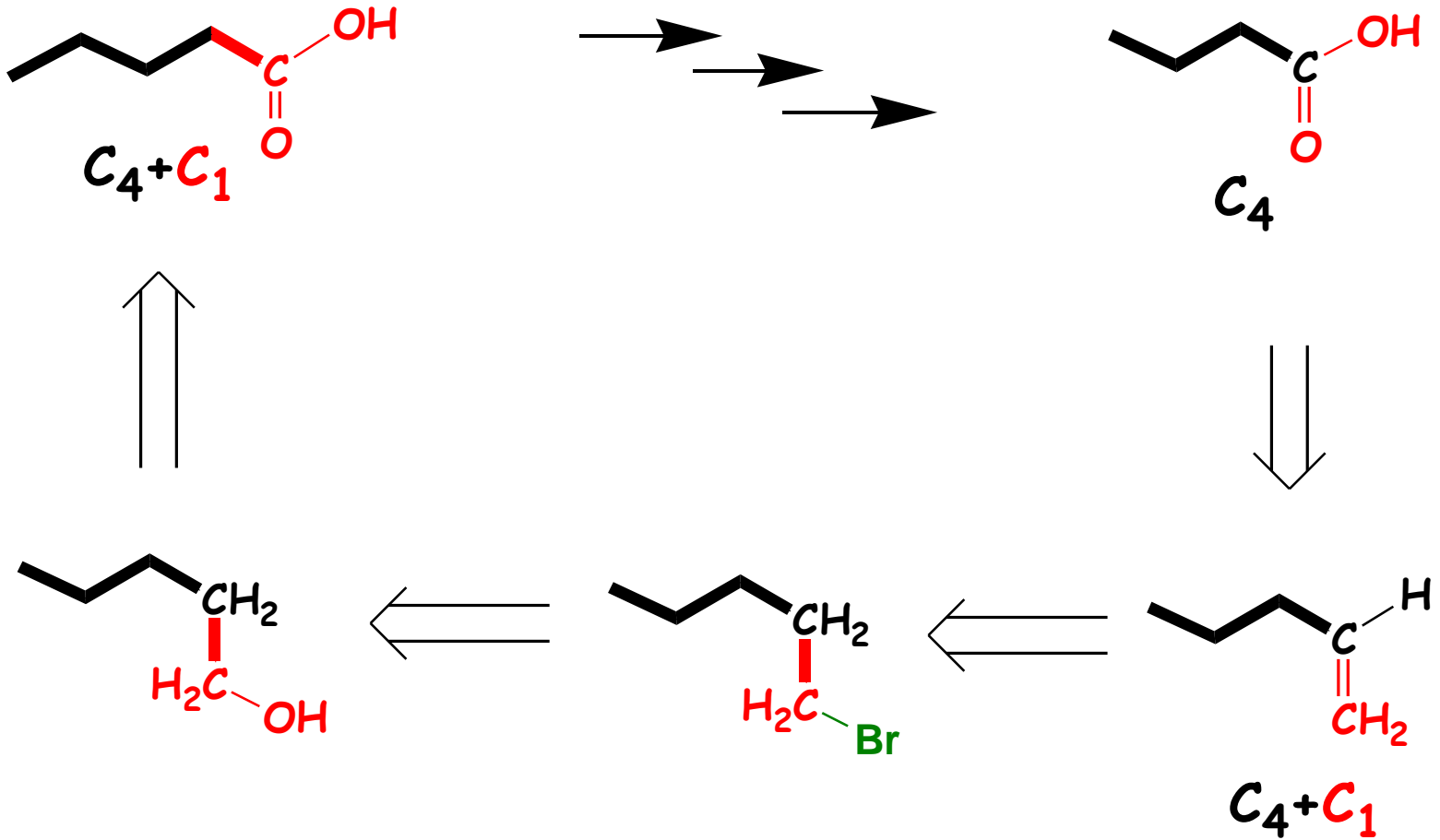
Στο παράδειγμα 13.1 (σελ. 176) του βιβλίου σας προτείνετε μια συγκεκριμένη αλληλουχία αντιδράσεων για να μετατραπεί ένα οξύ στο αντίστοιχο ομόλογό του με ένα άτομο άνθρακα λιγότερο ή περισσότερο. Χρησιμοποιείτε τις γνώσεις που έχετε αποκτήσει μέχρι τώρα για να προτείνετε μια τελείως διαφορετική αλληλουχία αντιδράσεων για την επίτευξη του ίδιου στόχου.

Για το σκοπό αυτό δείξτε πως είναι δυνατόν να μετατραπεί το πεντανοϊκό οξύ σε

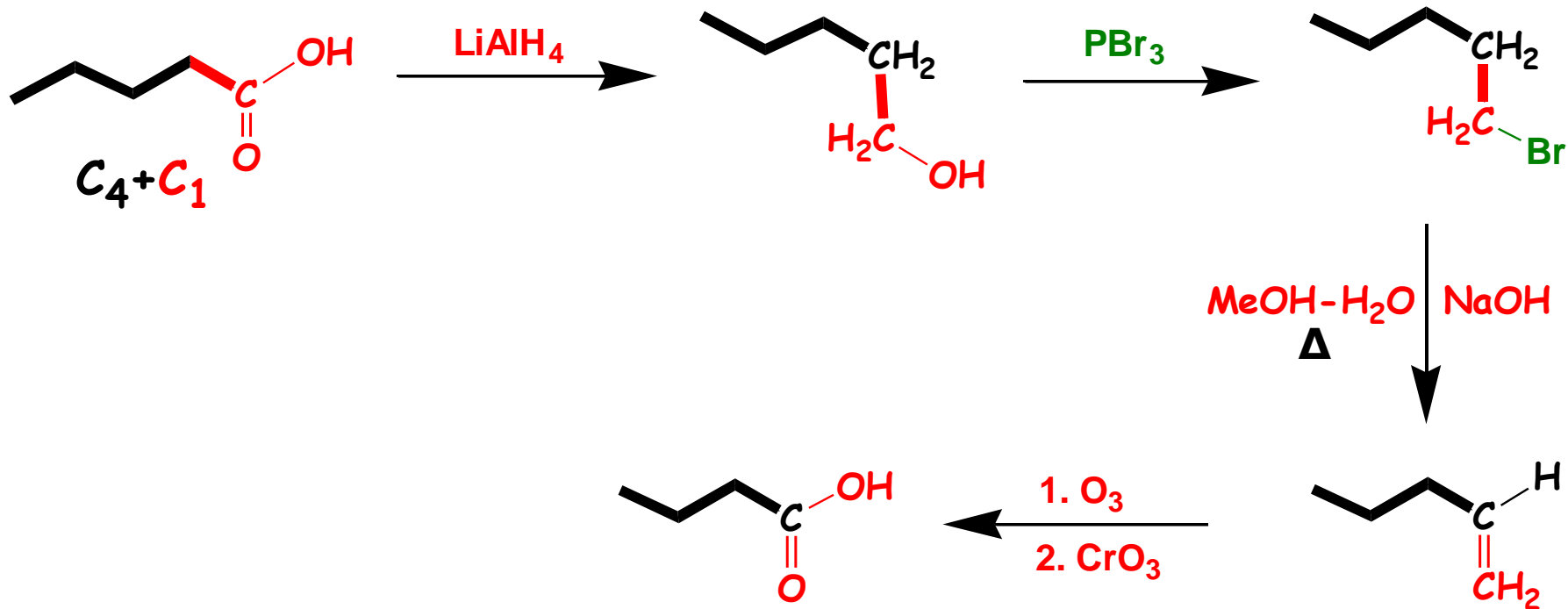
- βουτανοϊκό οξύ και
- εξανοϊκό οξύ

# Απάντηση 12-7

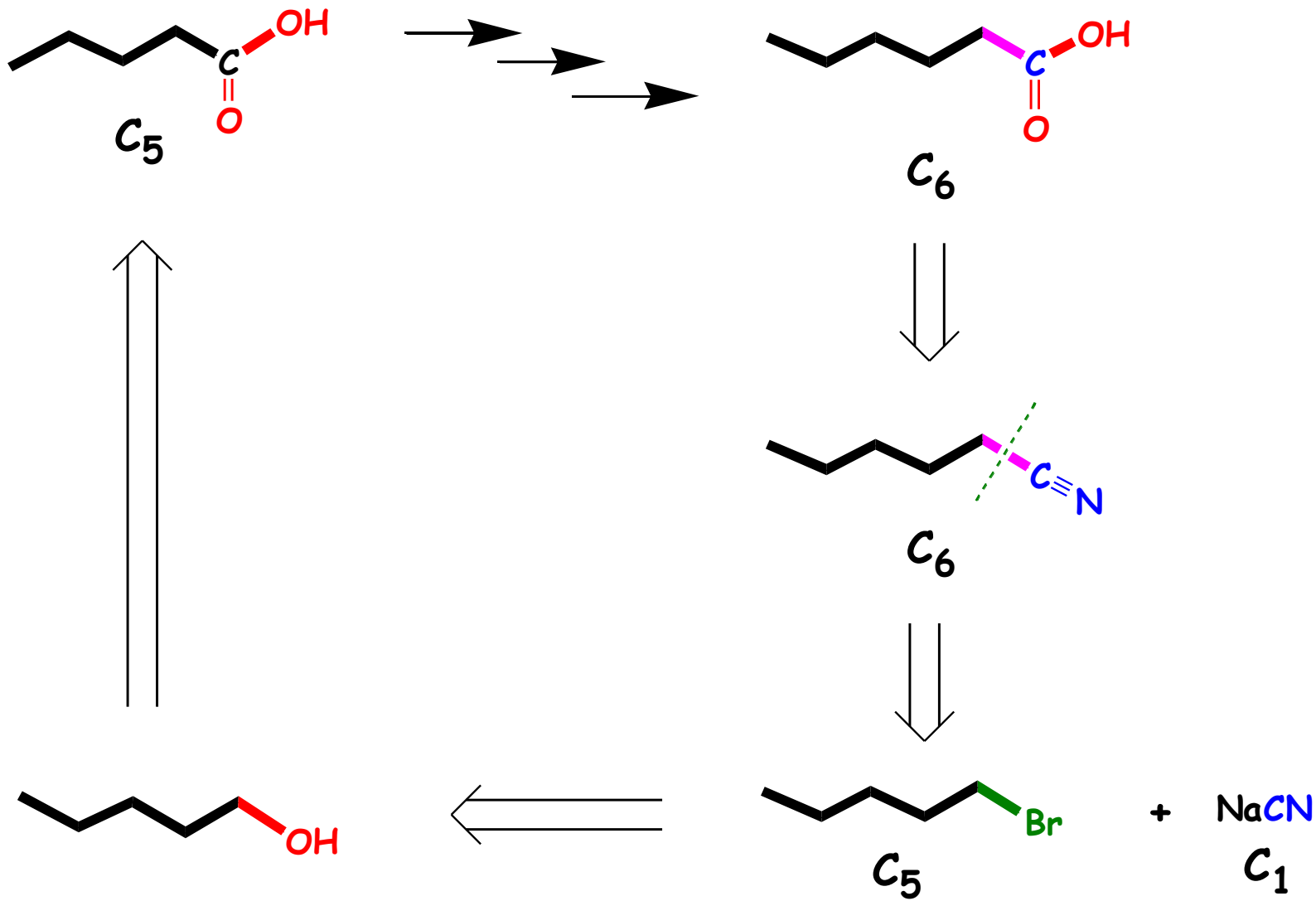
A.



## Σύνθεση



B.





# Σύνθεση

