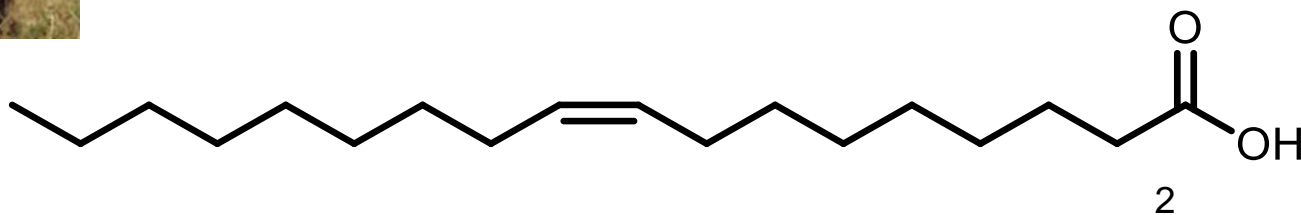
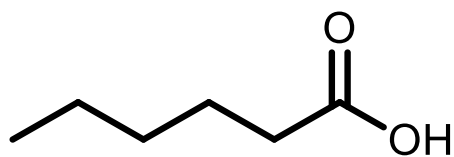
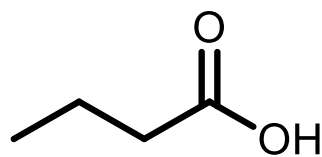
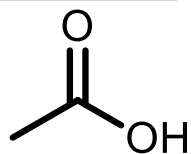
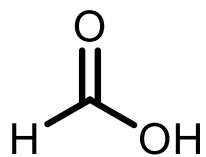
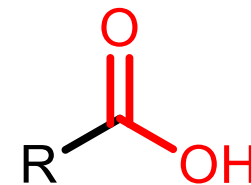
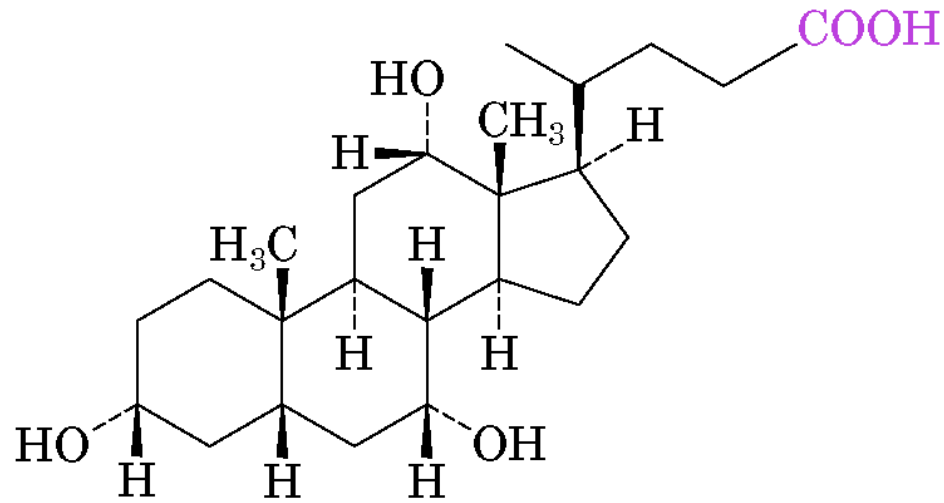


**ΚΕΦ.20. ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ & ΝΙΤΡΙΛΙΑ**

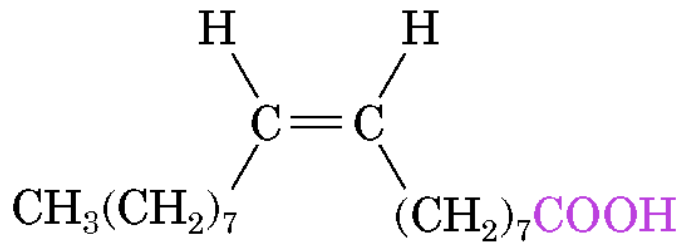
ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2024



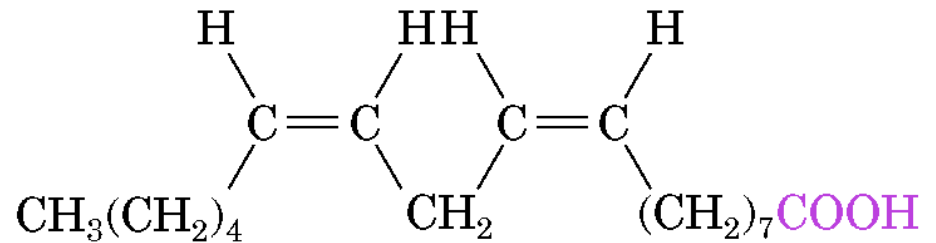
Λειτουργική ομάδα	Δομή	Κατάληξη ονομασίας
Καρβοξυλικό οξύ	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	-ικό οξύ (-καρβοξυλικό οξύ)
Αλογονίδιο οξέος	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{X} \end{array}$	-υλο αλογονίδιο (-καρβονυλο αλογονίδιο)
Ανυδρίτης οξέος	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	ανυδρίτης
Αμίδιο	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	-αμίδιο (-καρβοξαμίδιο)
Εστέρας	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$	-ικό αλκύλιο (καρβοξυλικό αλκύλιο)
Νιτρίλιο	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	-ονιτρίλιο (-καρβονιτρίλιο)



**Χολικό οξύ**

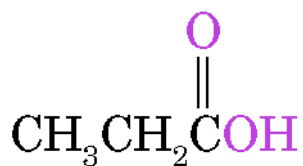


**Ελαϊκό οξύ**

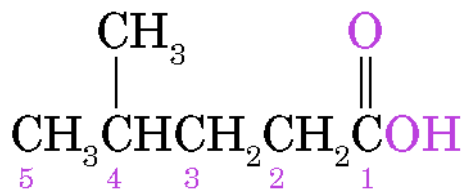


**Λινελαϊκό οξύ**

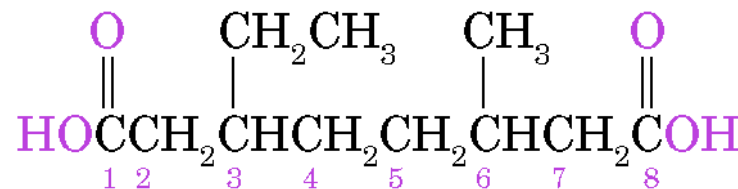
## 20.1



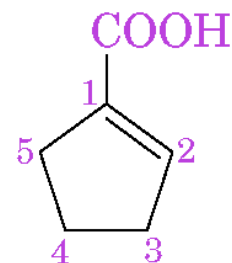
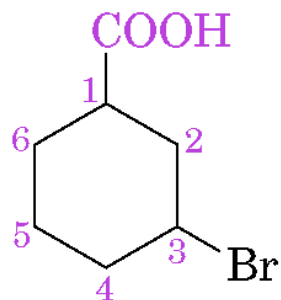
Προπανοϊκό οξύ



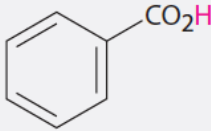
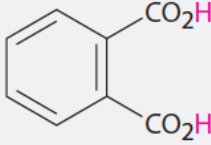
4-Μεθυλοπεντανοϊκό οξύ

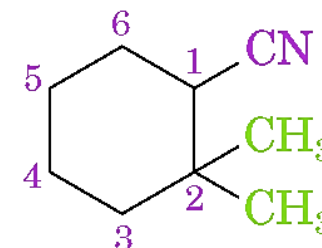
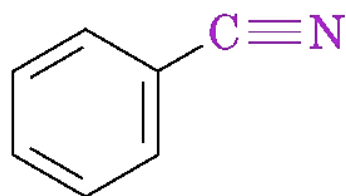
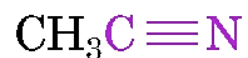


3-Αιθυλο-6-μεθυλοοκτανοδιοϊκό οξύ



ΠΙΝΑΚΑΣ 20-1 Εμπειρικές ονομασίες ορισμένων καρβοξυλικών οξέων και ακυλομάδων

Δομή	Ονομασία	Ακυλο ομάδα	Δομή	Ονομασία	Ακυλο ομάδα
$\text{HCO}_2\text{H}$	Φορμικό	Φορμυλο	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{CCO}_2\text{H} \end{array}$	Πυροσταφυλικό	Σταφυλοϋλο
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Οξικό	Ακετυλο	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{HOCH}_2\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	Γλυκερικό	Γλυκεροϋλο
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Προπιονικό	Προπιονυλο	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{HO}_2\text{CCHCH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	Μηλικό	Μηλοϋλο
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Βουτυρικό	Βουτυρυλο	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{HO}_2\text{CCCH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	Οξαλοξικό	Οξαλοακετυλο
$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$	Οξαλικό	Οξαλυλο		Βενζοϊκό	Βενζοϋλο
$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Μηλονικό	Μηλονυλο		Φθαλικό	Φθαλοϋλο
$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Σουκινικό	Σουκινυλο			
$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Γλουταρικό	Γλουταρυλο			
$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Αδιπικό	Αδιποϋλο			
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{H}$	Ακρυλικό	Ακρυλοϋλο			
$\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	Μηλεϊνικό (cis)	Μηλεϊνοϋλο			
	Φουμαρικό (trans)	Φουμαροϋλο			
$\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Γλυκολικό	Γλυκολοϋλο			
$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	Γαλακτικό	Γαλακτοϋλο			



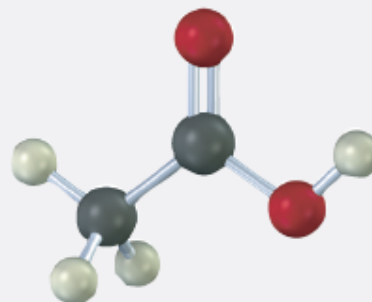
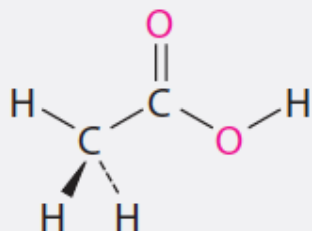
**Ακετονιτρίλιο**  
(από το οξικό οξύ)

**Βενζονιτρίλιο**  
(από το βενζοϊκό οξύ)

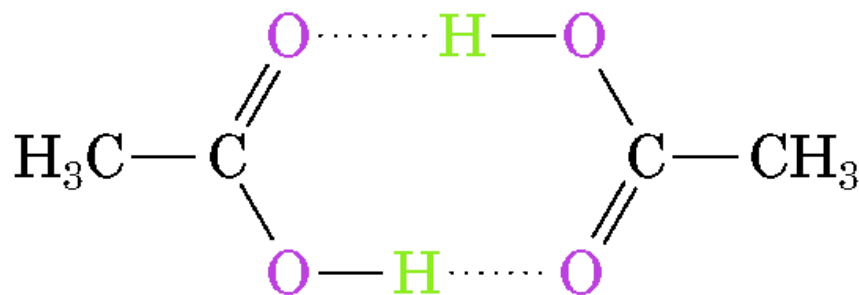
**2,2-Διμεθυλοκυκλοεξανοκαρβονιτρίλιο**  
(από το 2,2-διμεθυλοκυκλοεξανο-  
καρβοξυλικό οξύ)

**ΠΙΝΑΚΑΣ 20-2 Φυσικές παράμετροι του οξικού οξέος**

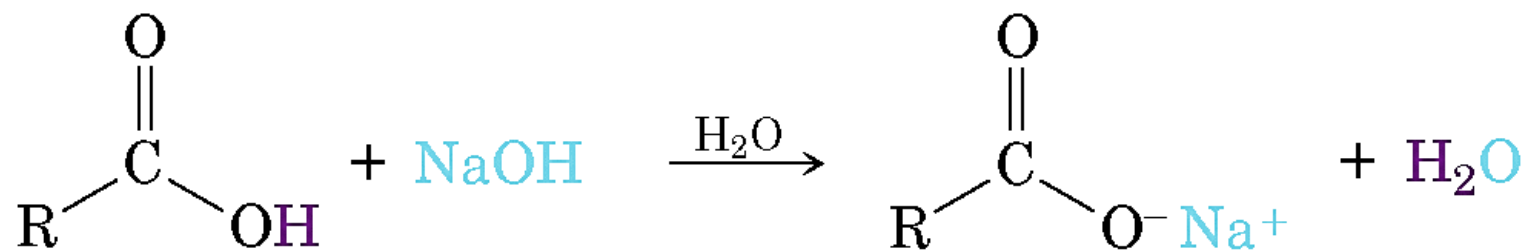
xray



Γωνία δεσμού (μοίρες)	Μήκος δεσμού (pm)
C–C=O	119
C–C–OH	119
O=C–OH	122

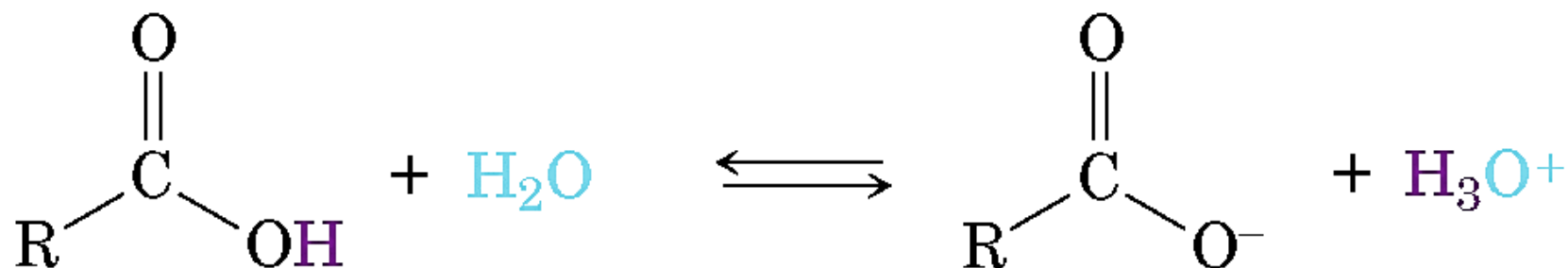

**Διμερές οξικού οξέος**






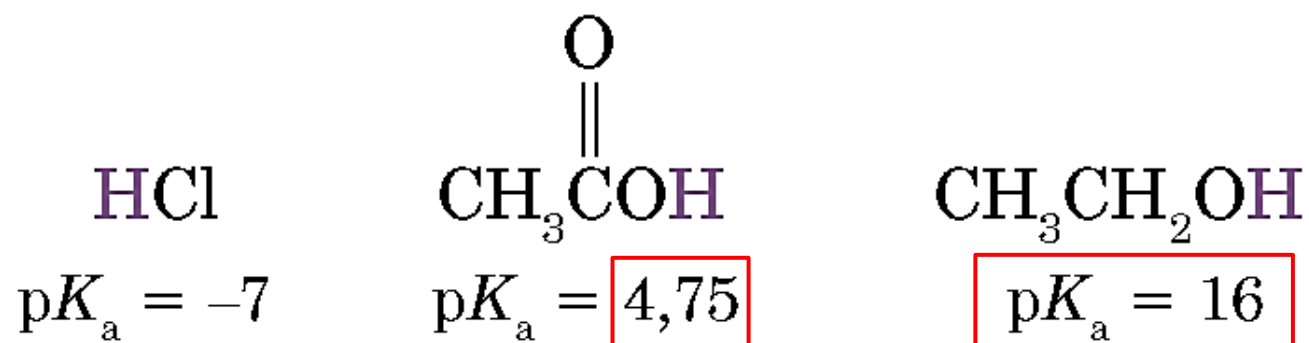
Καρβοξυλικό οξύ  
(αδιάλυτο στο νερό)

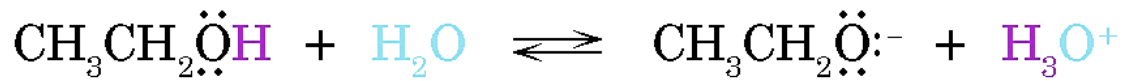
Άλας καρβοξυλικού οξέος  
(ευδιάλυτο στο νερό)



ΠΙΝΑΚΑΣ 20-3 Οξύτητα ορισμένων καρβοξυλικών οξέων

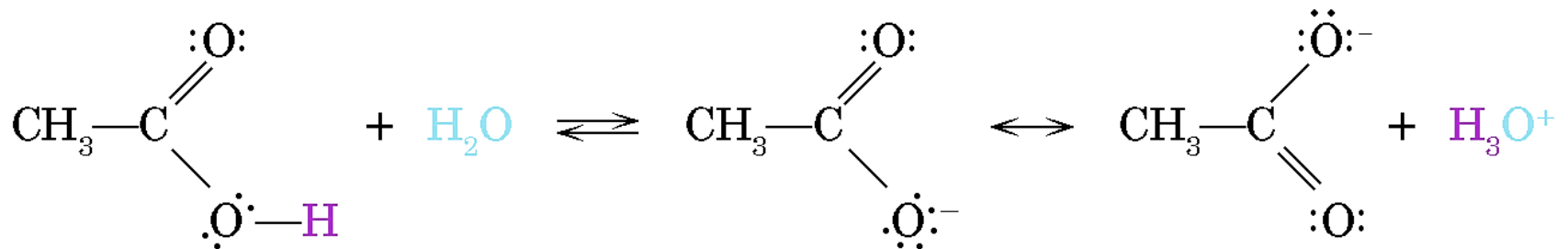
Δομή	$K_a$	$pK_a$	
$CF_3CO_2H$	0,59	0,23	 <p>Ισχυρότερο οξύ</p> <p>Ασθενέστερο οξύ</p>
$HCO_2H$	$1,77 \times 10^{-4}$	3,75	
$HOCH_2CO_2H$	$1,5 \times 10^{-4}$	3,84	
$C_6H_5CO_2H$	$6,46 \times 10^{-5}$	4,19	
$H_2C=CHCO_2H$	$5,6 \times 10^{-5}$	4,25	
$CH_3CO_2H$	$1,75 \times 10^{-5}$	4,76	
$CH_3CH_2CO_2H$	$1,34 \times 10^{-5}$	4,87	
$CH_3CH_2OH$ (αιθανόλη)	$(1 \times 10^{-16})$	(16)	





**Αλκοόλη**

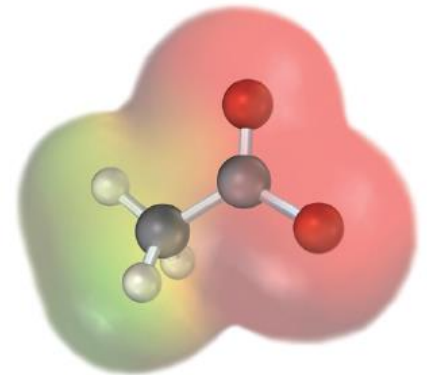
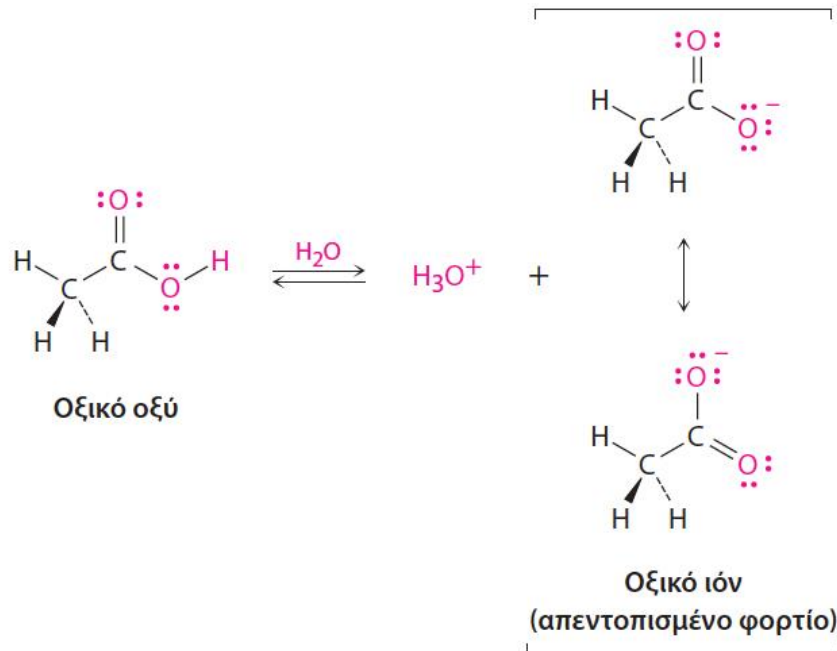
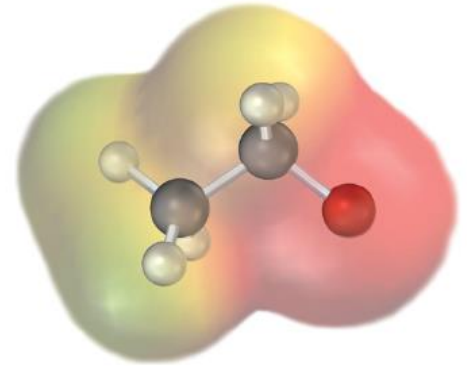
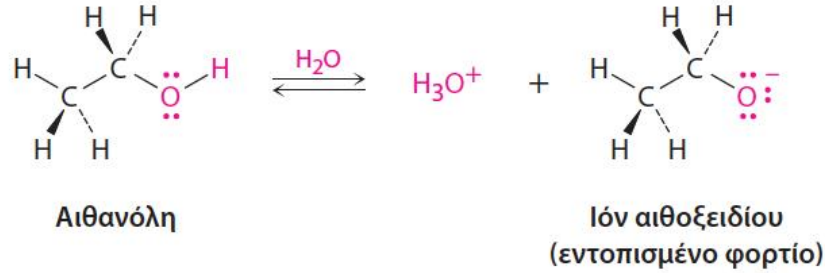
Μη σταθεροποιημένο  
ιόν αλκοξειδίου

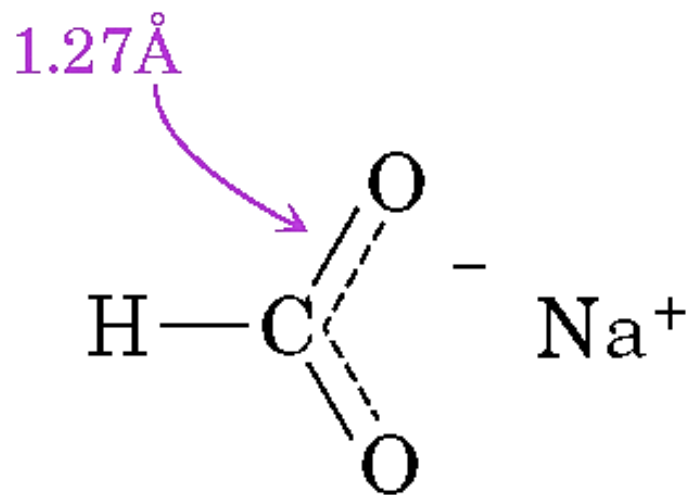


**Καρβοξυλικό οξύ**

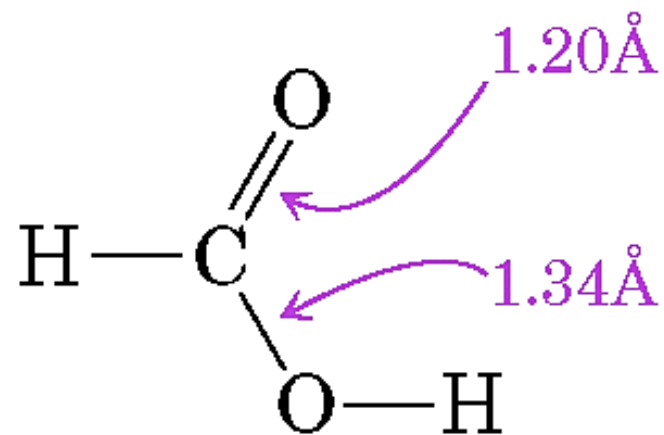
Σταθεροποιημένο λόγω συντονισμού καρβοξυλικό ιόν  
(δύο ισοδύναμες δομές συντονισμού)

**ΕΙΚΟΝΑ 20-1** Στο ιόν αλκοξειδίου το φορτίο εντοπίζεται σε ένα άτομο οξυγόνου και είναι λιγότερο σταθερό, ενώ στο ιόν καρβοξυλίου το φορτίο μοιράζεται εξίσου στα δύο οξυγόνα και επομένως είναι σταθερότερο.





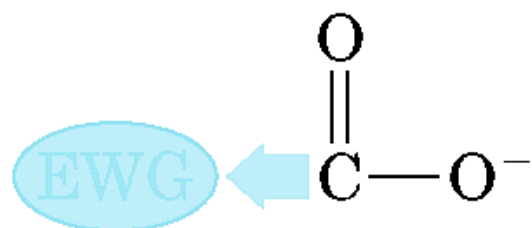
**Φορμικό νάτριο**



**Φορμικό οξύ**

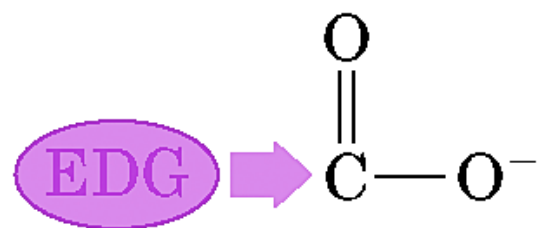
$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

καὶ  $\text{p}K_a = -\log K_a$



Ομάδα δέκτης ηλεκτρονίων  
(Electron-withdrawing group)

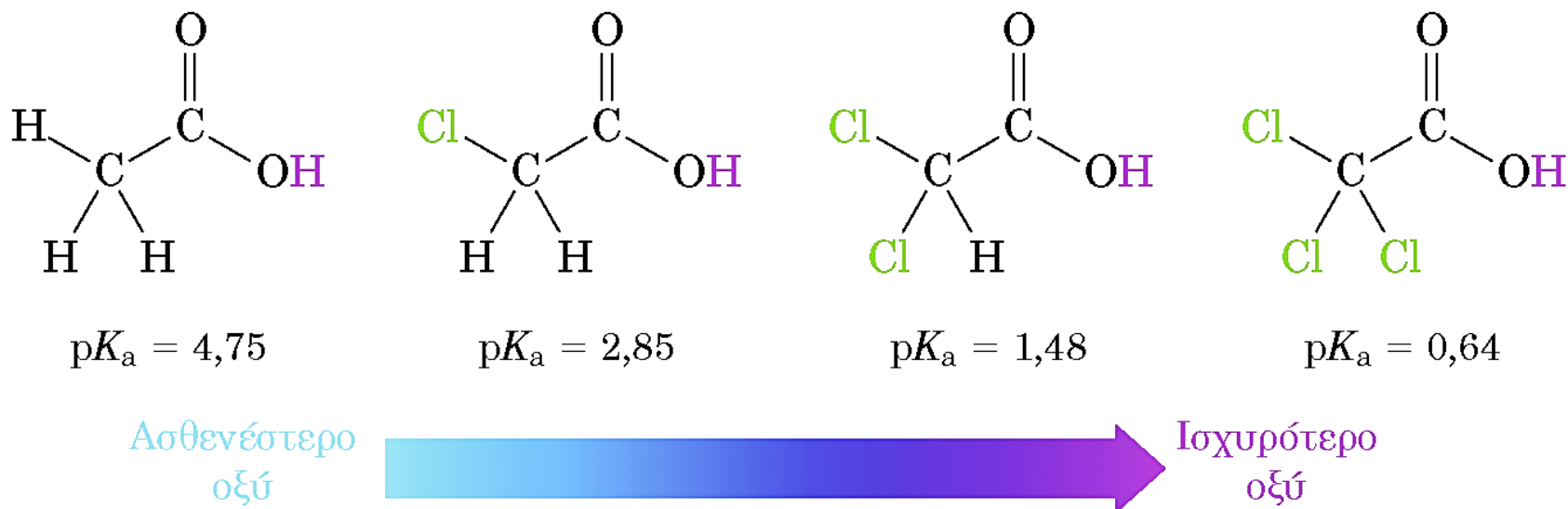
σταθεροποιεί το  
καρβοξυλικό ιόν και  
αυξάνει την οξύτητα ( $K_a$ )  
του οξέος



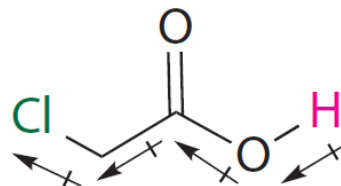
Ομάδα δότης ηλεκτρονίων  
(Electron-donating group)

αποσταθεροποιεί το  
καρβοξυλικό ιόν και  
ελαττώνει την οξύτητα ( $K_a$ )  
του οξέος

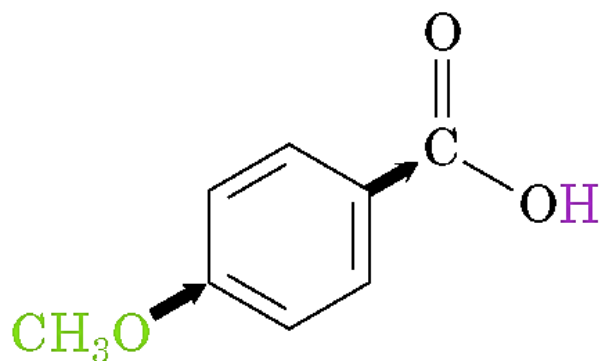




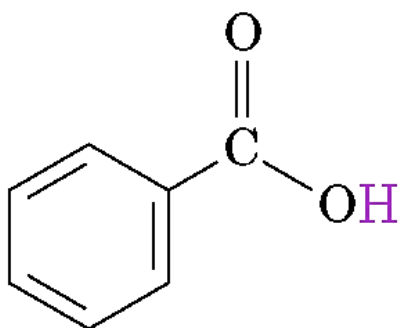
**Σχήμα 20.3** Σχετικές οξύτητες των χλωροϋποκατεστημένων οξικών οξέων.



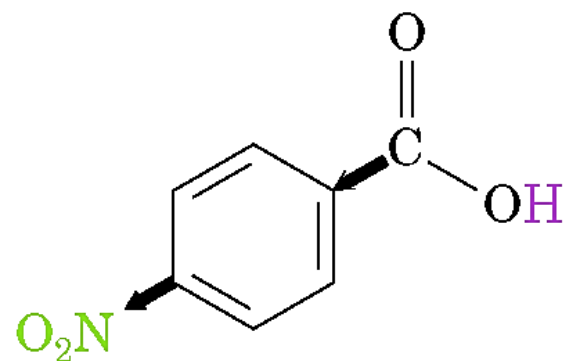
Το αποτέλεσμα της έλξης ηλεκτρονίων από το χλώριο που διαδίδεται μέσω των  $\sigma$  δεσμών αυξάνει τον θετικό χαρακτήρα του πρωτονίου του OH



*p*-Μεθοξυβενζοϊκό οξύ  
( $pK_a = 4,46$ )



Βενζοϊκό οξύ  
( $pK_a = 4,19$ )



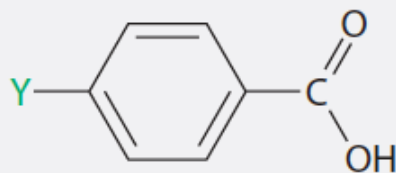
*p*-Νιτροβενζοϊκό οξύ  
( $pK_a = 3,41$ )

Ασθενέστερο  
οξύ

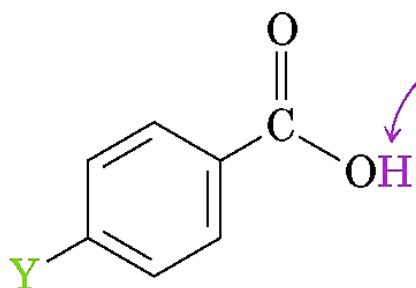


Ισχυρότερο  
οξύ

**ΠΙΝΑΚΑΣ 20-4** Επίδραση υποκαταστατών στην οξύτητα *p*-υποκατεστημένων βενζοϊκών οξέων

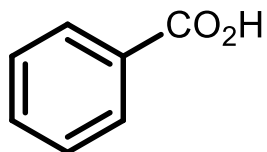
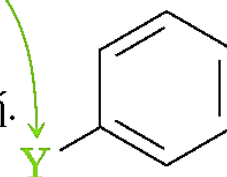


	Y	$K_a \times 10^{-5}$	$pK_a$	
<p>Ισχυρότερο οξύ</p> <p>Ασθενέστερο οξύ</p>	-NO <sub>2</sub>	39	3,41	} Απενεργοποιητές
	-CN	28	3,55	
	-CHO	18	3,75	
	-Br	11	3,96	
	-Cl	10	4,0	
	-H	6,46	4,19	
	-CH <sub>3</sub>	4,3	4,34	} Ενεργοποιητές
	-OCH <sub>3</sub>	3,5	4,46	
	-OH	3,3	4,48	

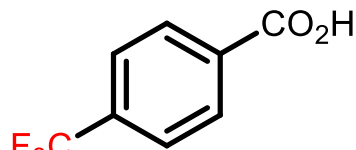


Βρίσκοντας την  $K_a$   
αυτού του οξέος...

... μπορούμε να  
προβλέψουμε τη  
δραστικότητα αυτού του  
υποκατεστημένου βενζολίου  
για ηλεκτρονιόφιλη προσβολή.



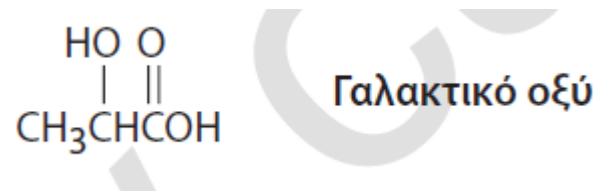
(pKa = 4,19)



(pKa = 3,6)

Η ομάδα  $-CF_3$  είναι ενεργοποιητής ή  
απενεργοποιητής σε μια ηλεκτρονιόφιλη  
αρωματική υποκατάσταση;

**20-6** Ποιο περιμένετε να είναι ισχυρότερο, το γαλακτικό οξύ που παράγεται στους καταπονημένους μυς ή το οξικό οξύ; Εξηγήστε



---

**20-8** Η τιμή  $pK_a$  του *p*-κυκλοπροπυλοβενζοϊκού οξέος είναι 4,45. Είναι το κυκλοπροπυλοβενζόλιο περισσότερο ή λιγότερο δραστικό από το βενζόλιο ως προς την αντίδραση της ηλεκτρονιόφιλης βρωμίωσης; Εξηγήστε.

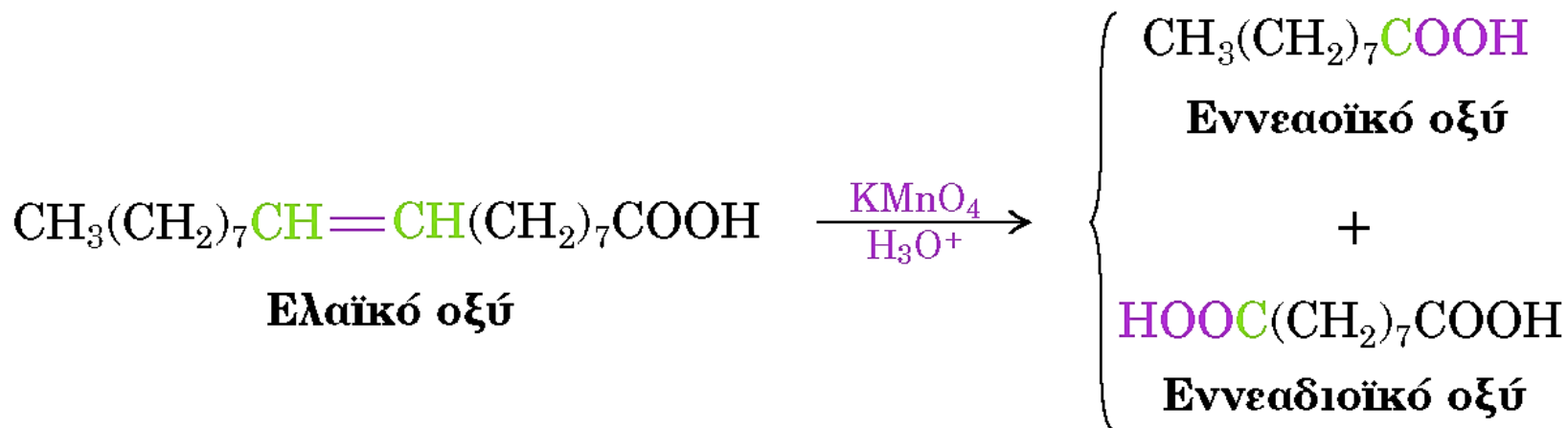
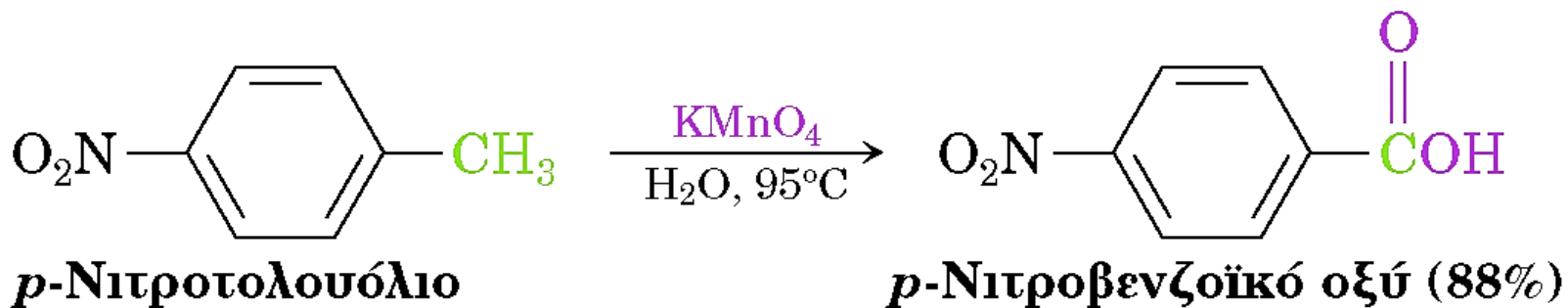
---

**20-9\*** Κατατάξτε τις ακόλουθες ενώσεις κατά σειρά αυξανόμενης οξύτητας, χωρίς να συμβουλευτείτε πίνακες τιμών  $pK_a$  για την απάντησή σας.

(α) Βενζοϊκό οξύ, *p*-μεθυλοβενζοϊκό οξύ, *p*-χλωροβενζοϊκό οξύ

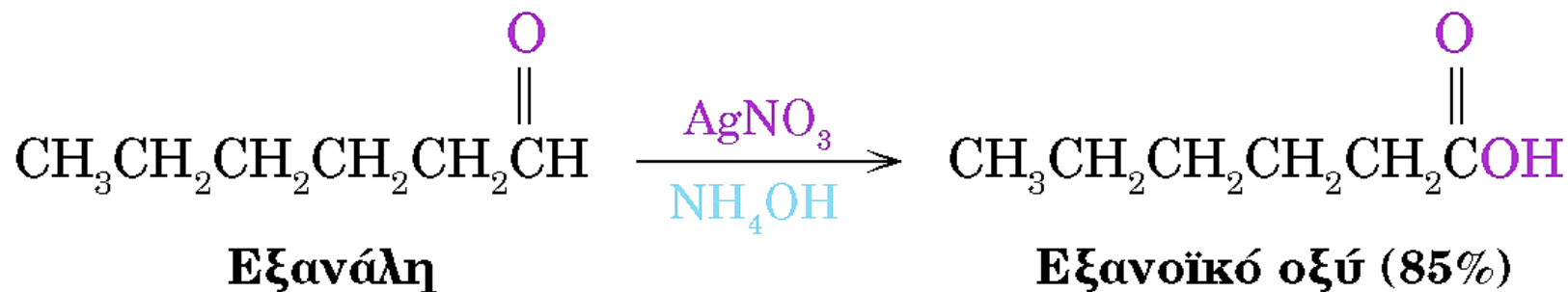
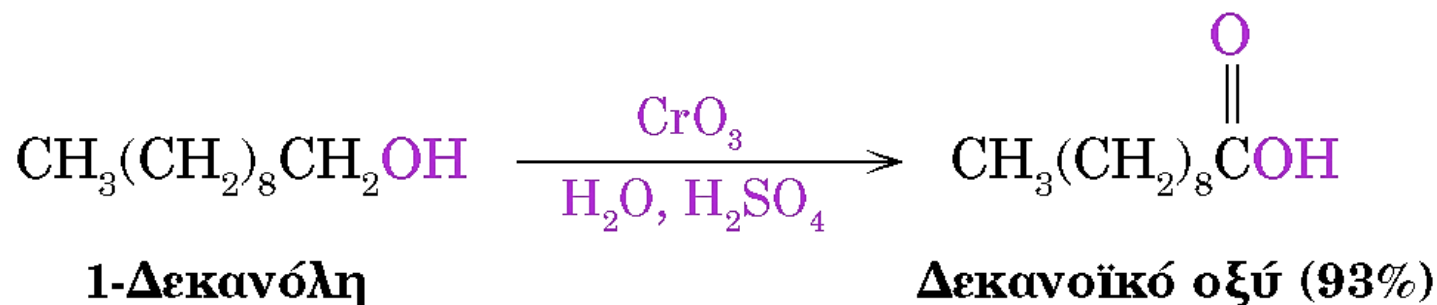
(β) *p*-Νιτροβενζοϊκό οξύ, οξικό οξύ, βενζοϊκό οξύ

## οξείδωση ανθρακικής αλυσίδας

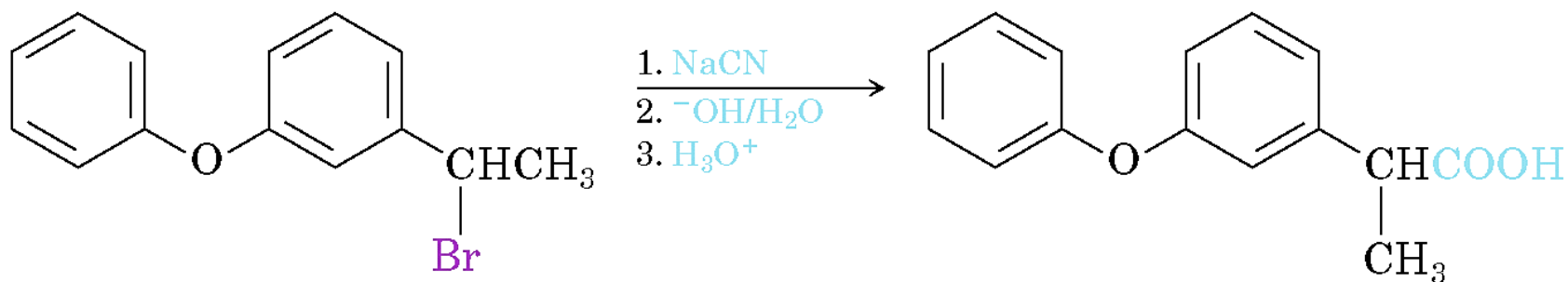




## οξείδωση αλκοόλης/αλδεΐδης

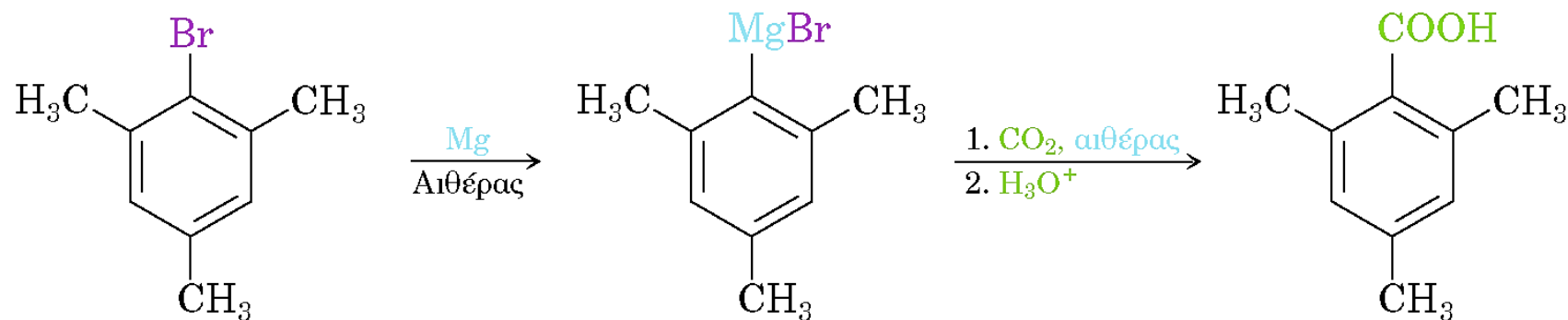


## Υδρόλυση νιτριλίων



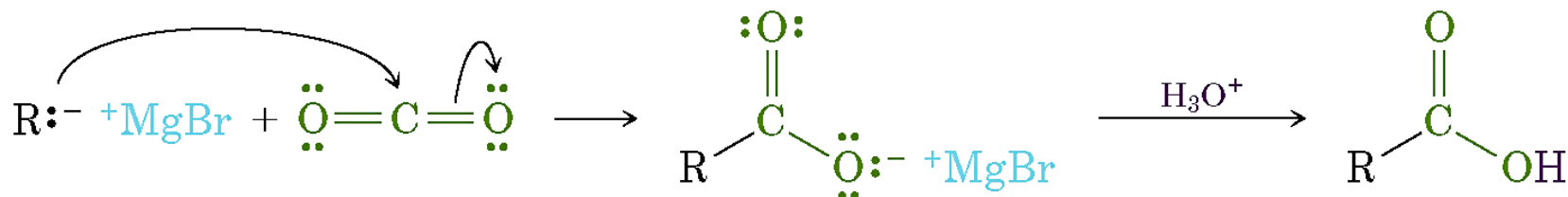
**Φαινοπροφένη**  
(φάρμακο κατά της αρθρίτιδας)

## καρβοξυλίωση αντιδραστηρίων Grignard



1-Βρωμο-2,4,6-τριμεθυλο-  
βενζόλιο

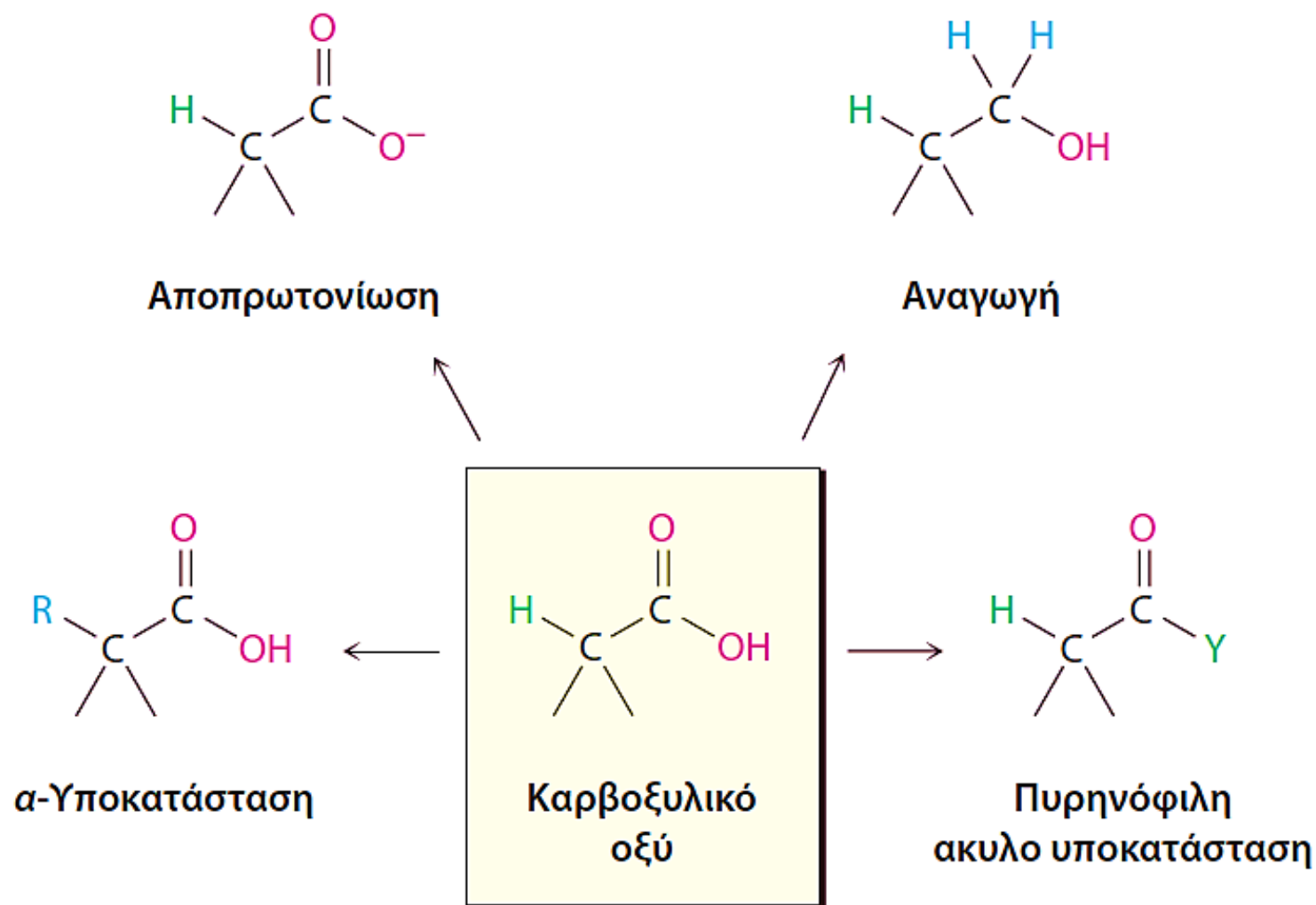
2,4,6-Τριμεθυλοβενζοϊκό οξύ  
(87%)



**20-10\*** Πώς θα παρασκευάσετε τα παρακάτω καρβοξυλικά οξέα;

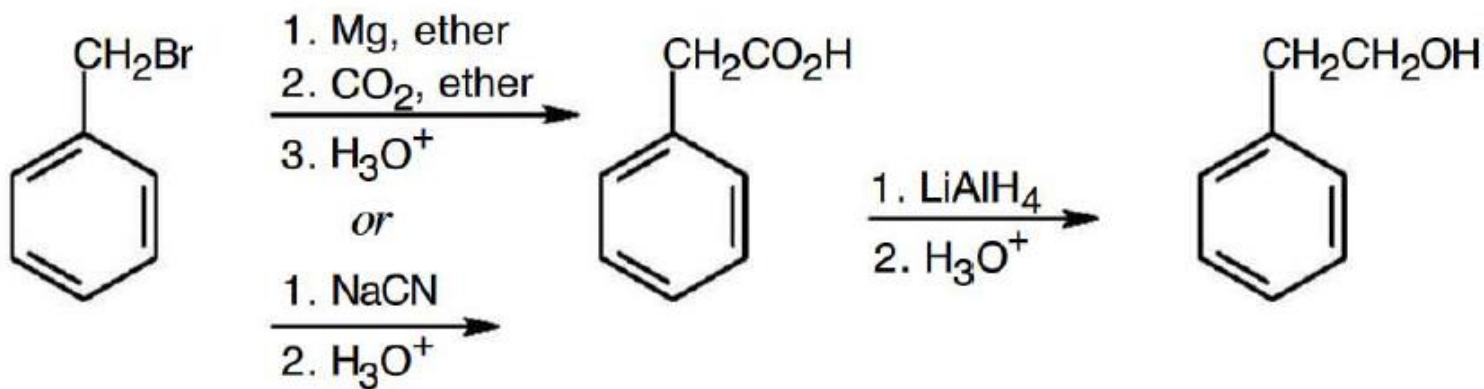
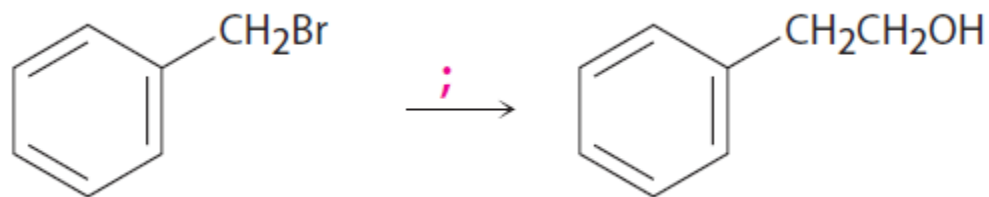
(α)  $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2\text{H}$  από  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$

(β)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  από  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

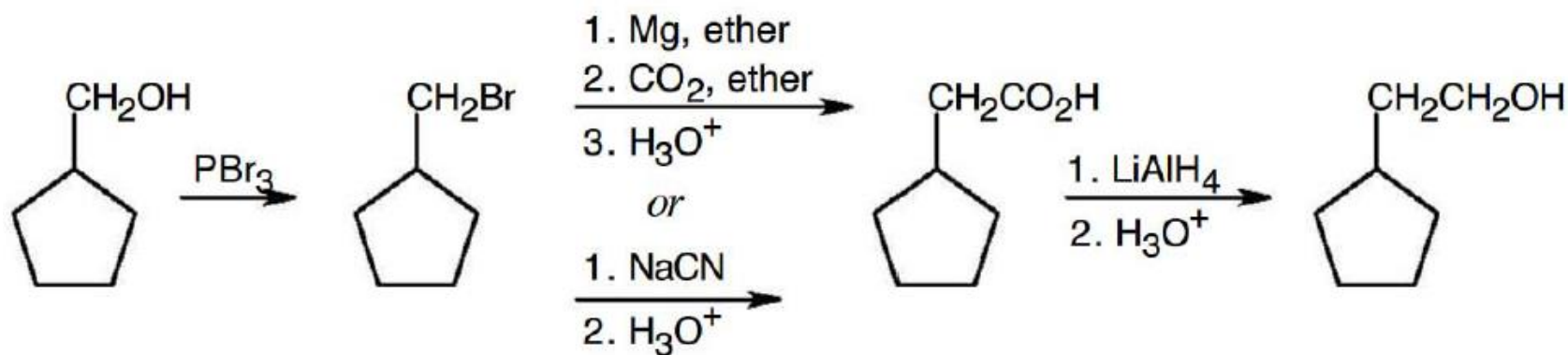
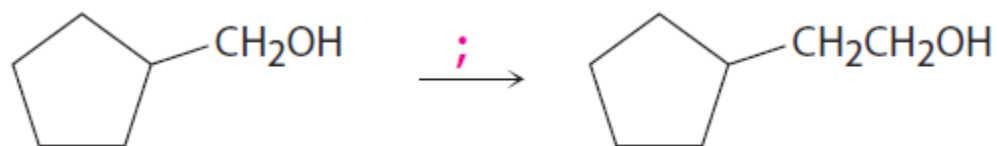


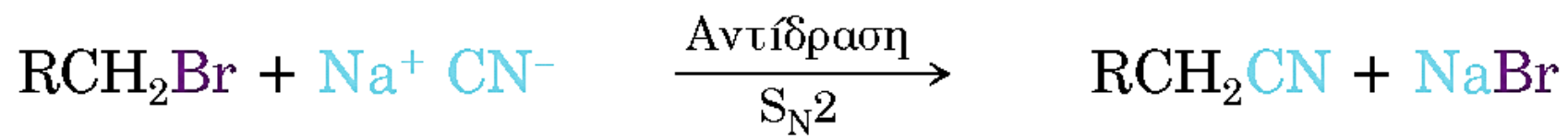
**ΕΙΚΟΝΑ 20-2** Ορισμένες γενικές αντιδράσεις των καρβοξυλικών οξέων.

**20-11\*** Πώς θα παρασκευάσετε τη 2-φαινυλαιθανόλη από βενζυλο βρωμίδιο; Απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.



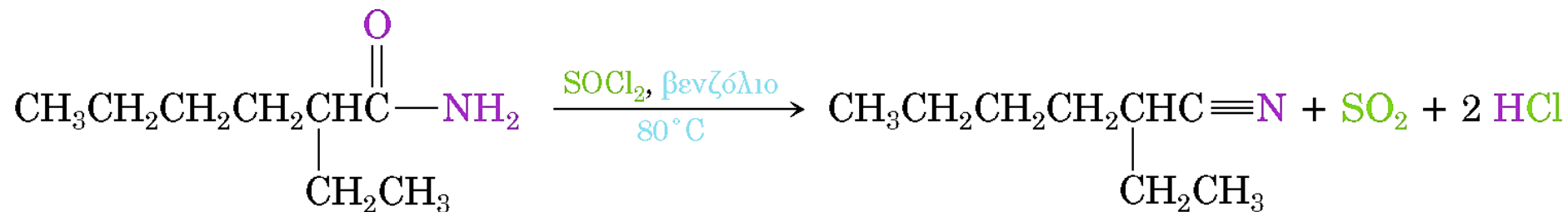
**20-12\*** Πώς θα πραγματοποιήσετε την παρακάτω μετατροπή; Απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.





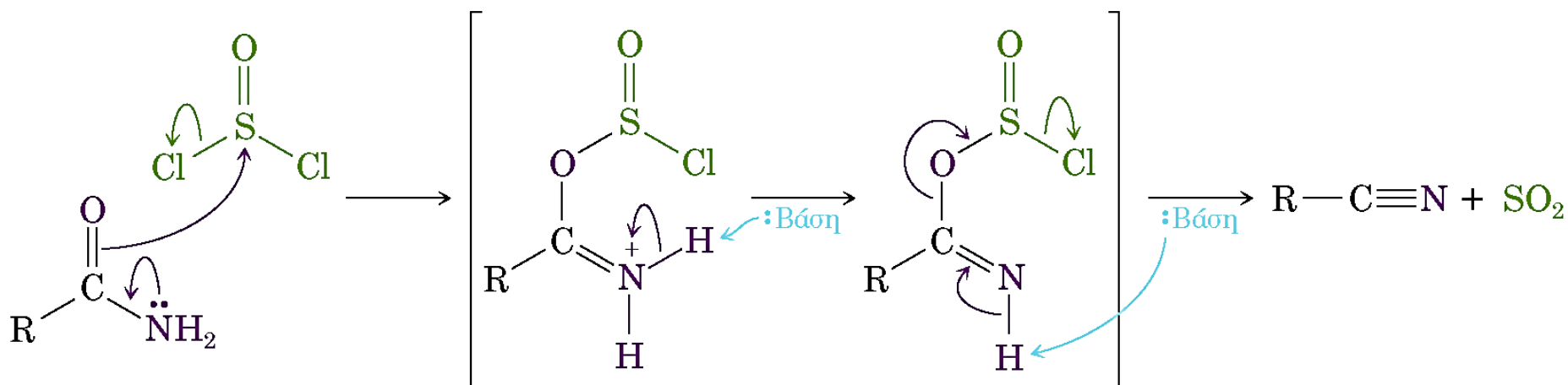


## Παρασκευή νιτριλίων



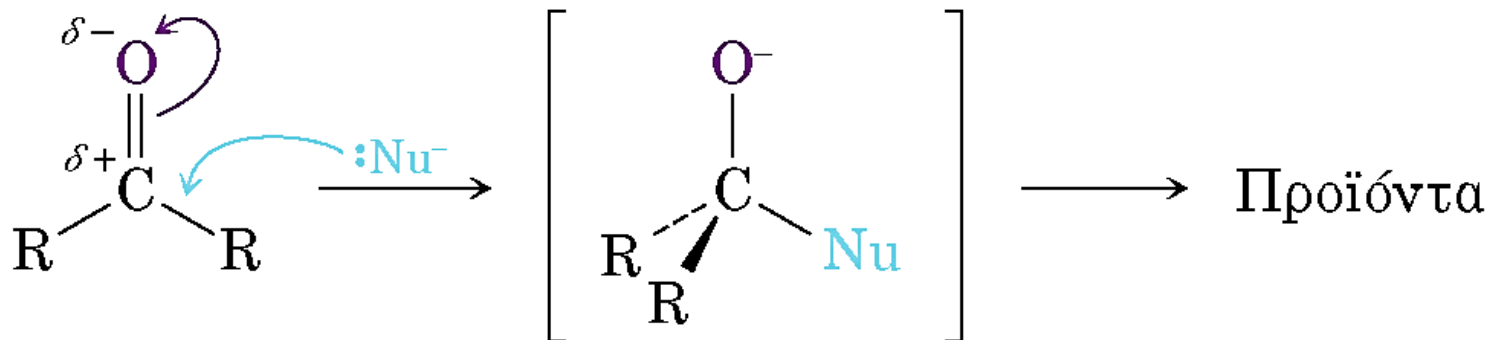
2-Αιθυλοεξαναμίδιο

2-Αιθυλοεξανονιτρίλιο (94%)

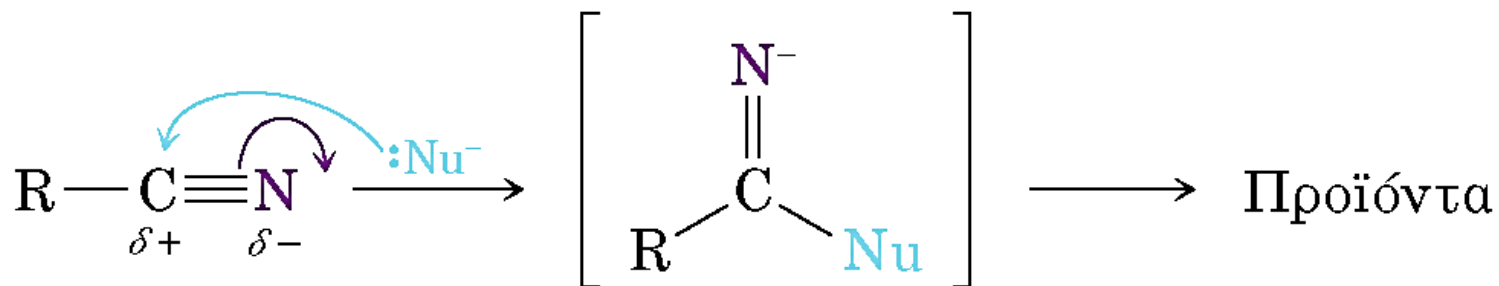


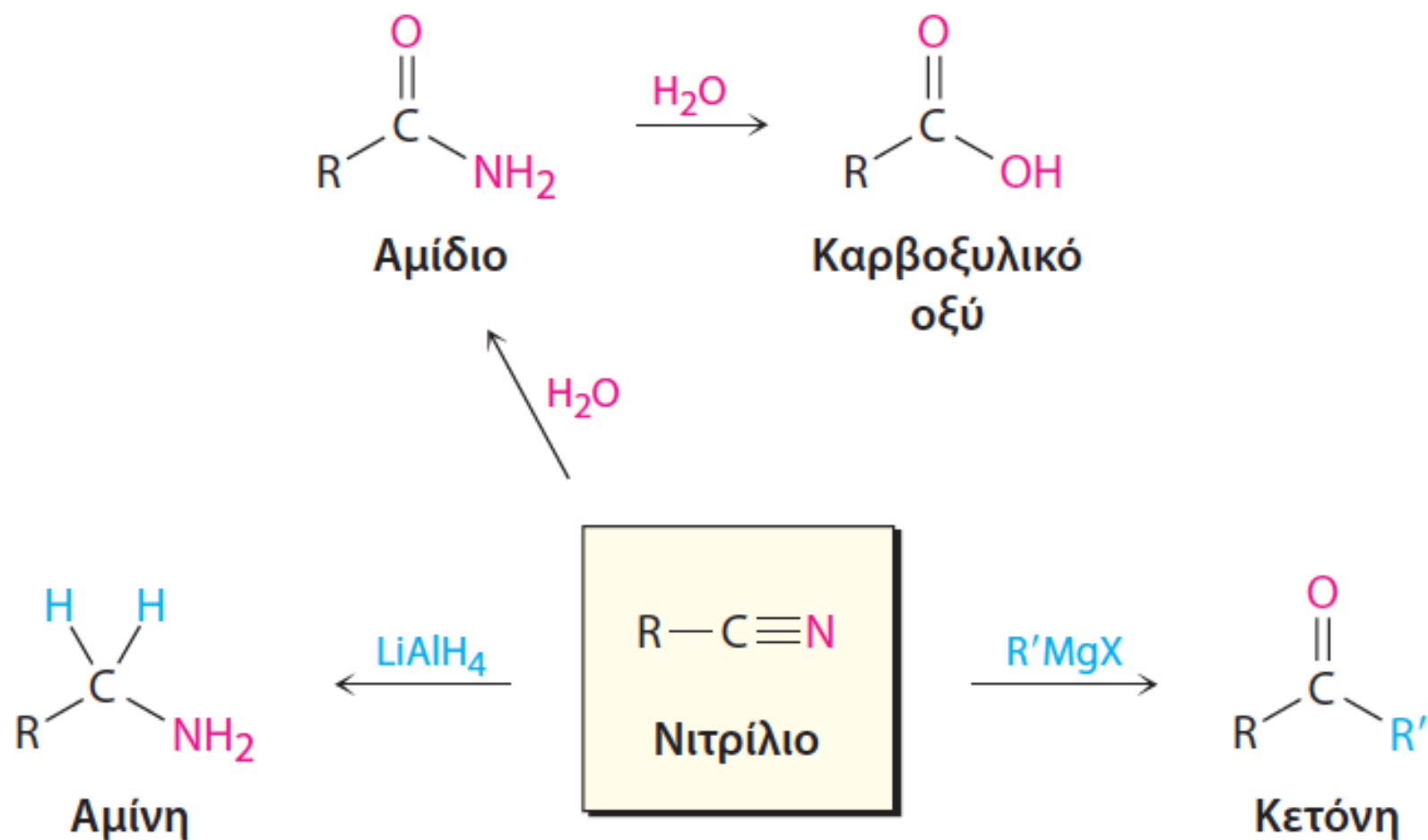
## Αντιδράσεις νιτριλίων

Καρβονυλο  
ένωση



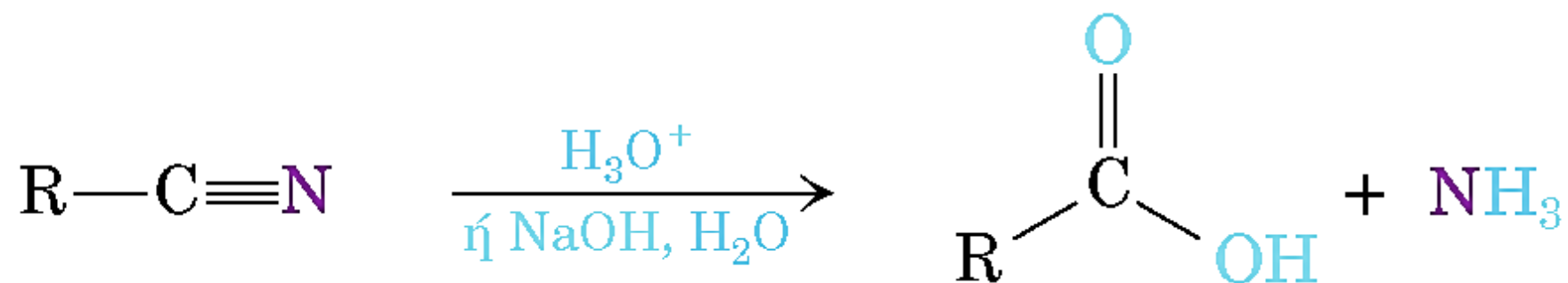
Νιτρίλιο



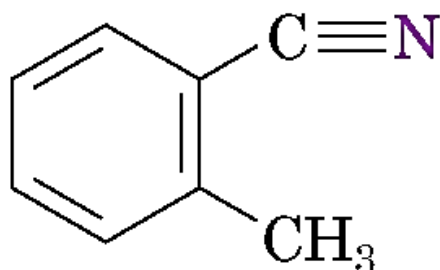


**ΕΙΚΟΝΑ 20-3** Μερικές αντιδράσεις των νιτριλίων.

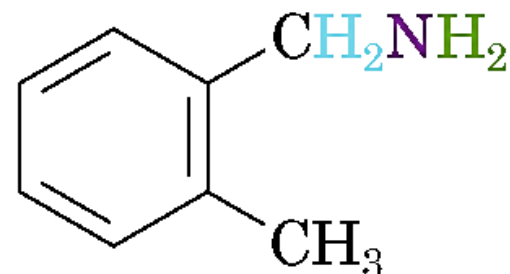
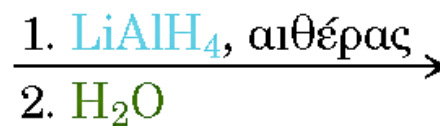
## υδρόλυση νιτριλίων



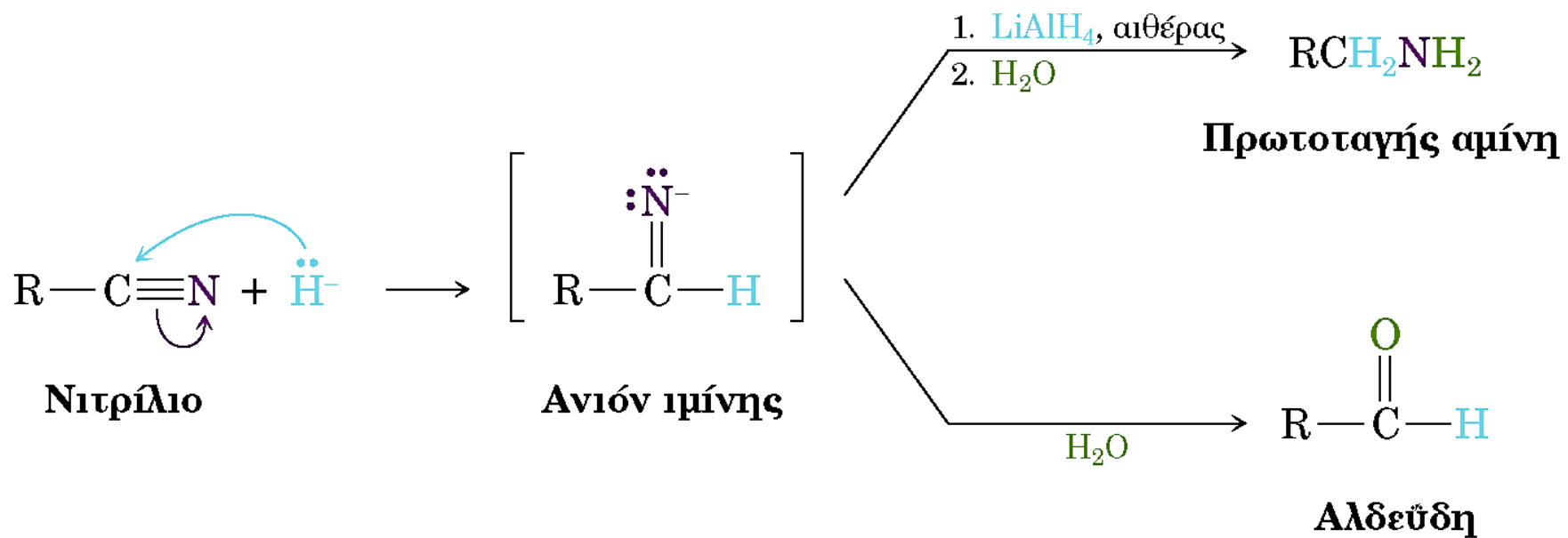
## Αναγωγή νιτριλίων

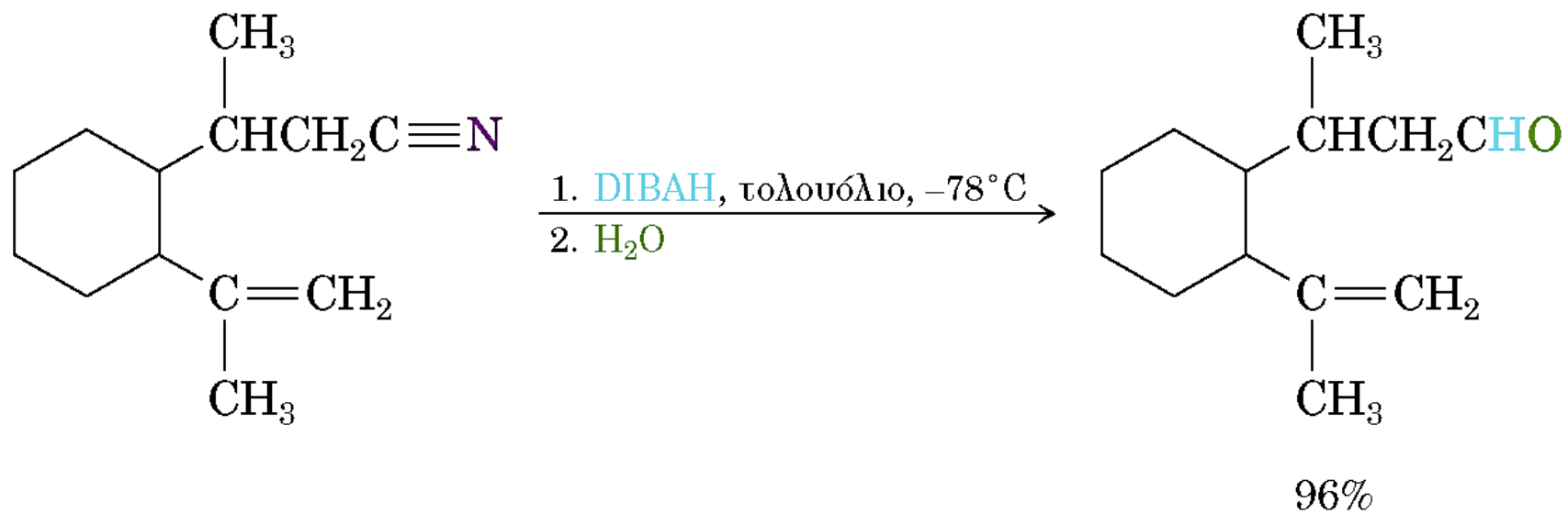


**ο-Μεθυλοβενζονιτρίλιο**

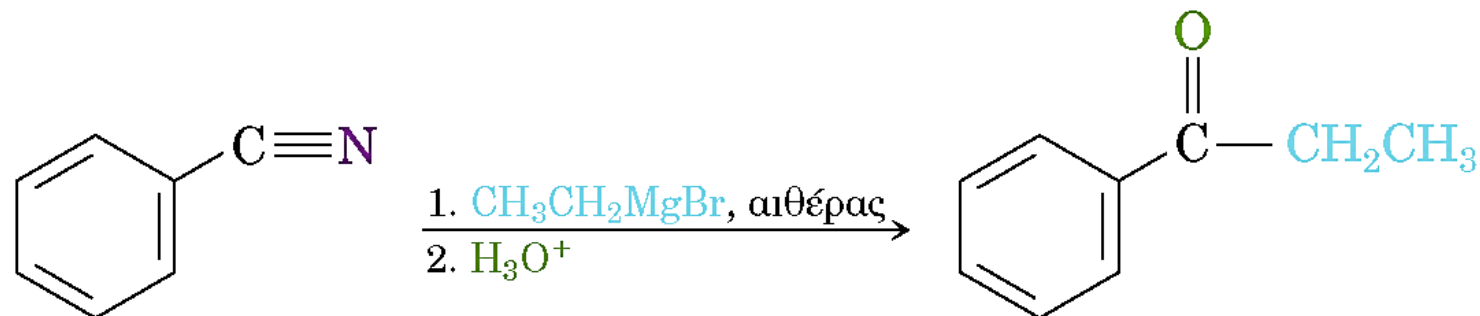


**ο-Μεθυλοβενζυλαμίνη**  
(88%)



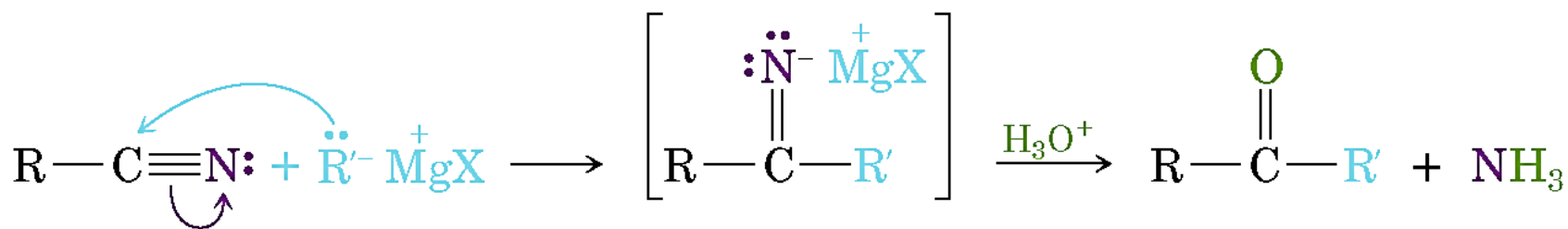


## αναγωγή νιτριλίων με Grignard



**Βενζονιτρίλιο**

**Προπιοφαινόνη**  
(89%)



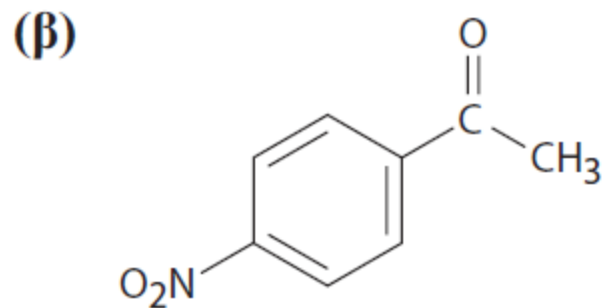
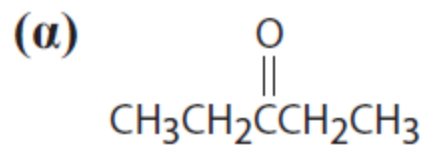
**Νιτρίλιο**

**Ανιόν ιμίνης**

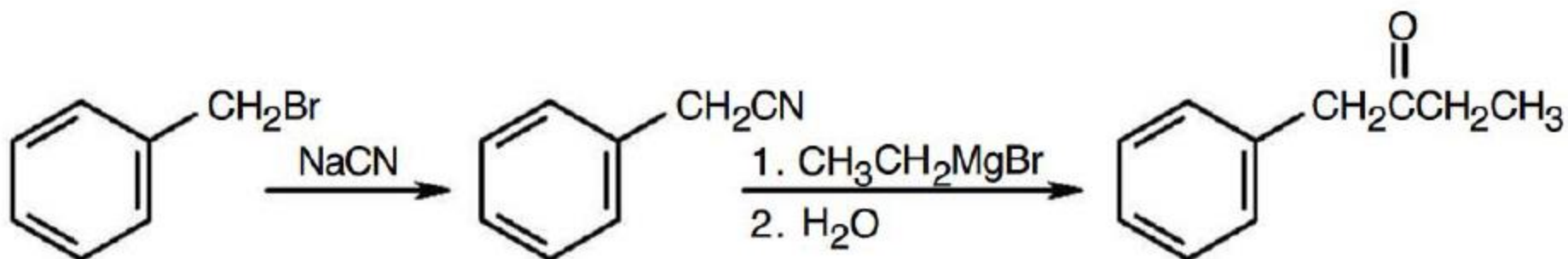
**Κετόνη**



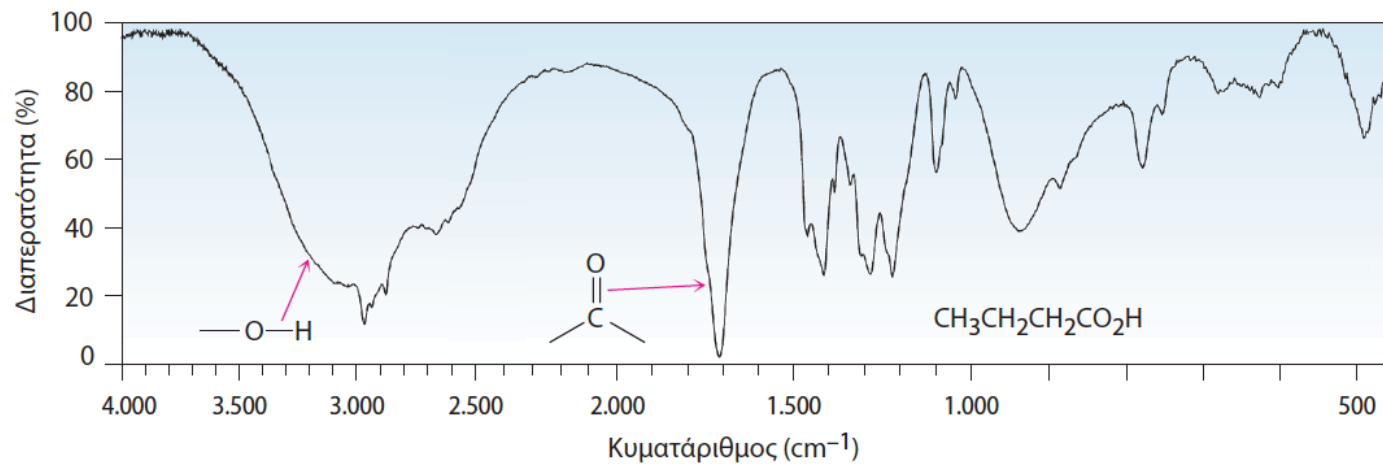
**20-13** Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω καρβονυλικές ενώσεις με πρώτη ύλη κάποιο νιτρίλιο;

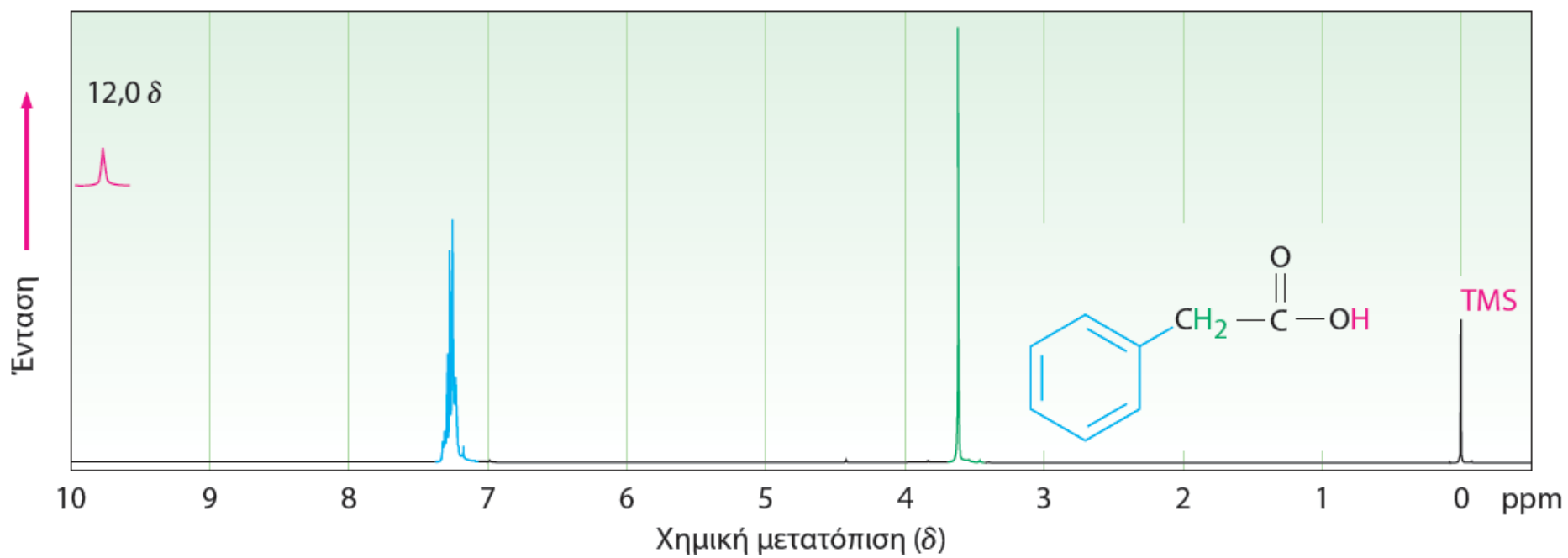


**20-14\*** Πώς θα παρασκευάσετε την 1-φαινυλο-2-βουτανόνη,  $C_6H_5CH_2COCH_2CH_3$  από βενζυλο βρωμίδιο,  $C_6H_5CH_2Br$ ; Απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.



**ΕΙΚΟΝΑ 20-5** Φάσμα IR  
του βουτανοϊκού οξέος,  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ .



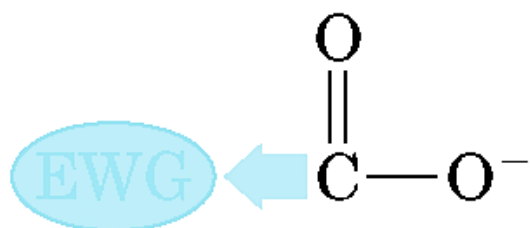


**ΕΙΚΟΝΑ 20-6** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του φαινυλοξικού οξέος,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ .

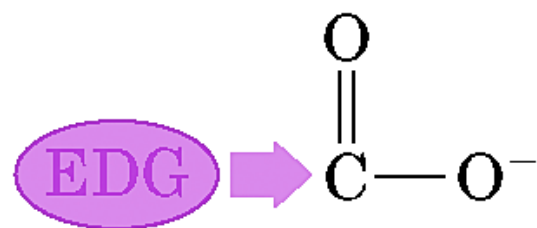
---

## **ΚΕΦ.20. ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ & ΝΙΤΡΙΛΙΑ**

*επανάληψη*

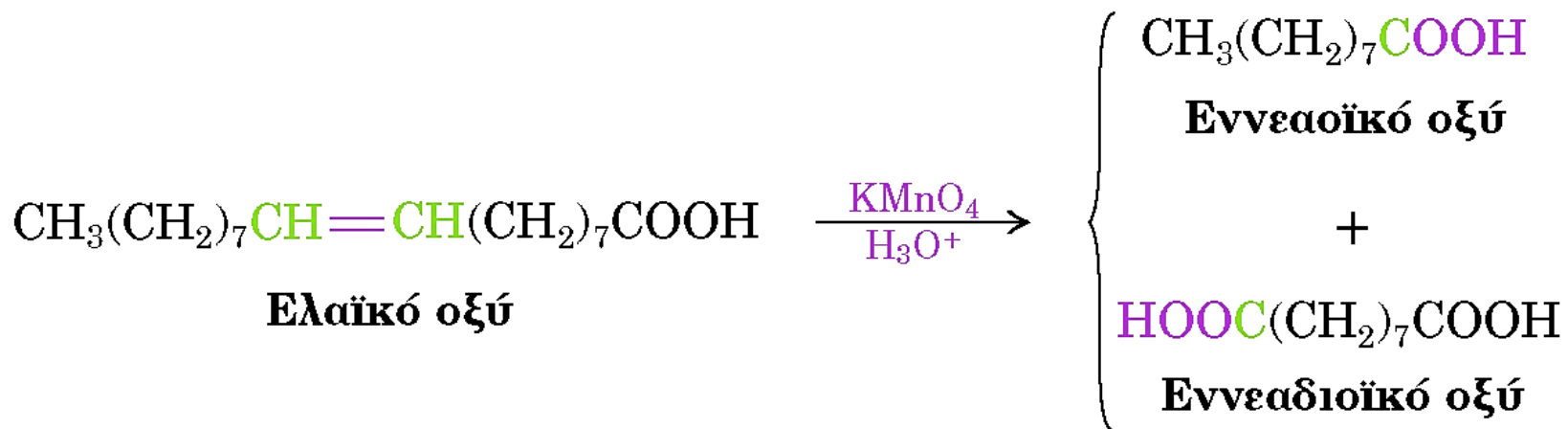
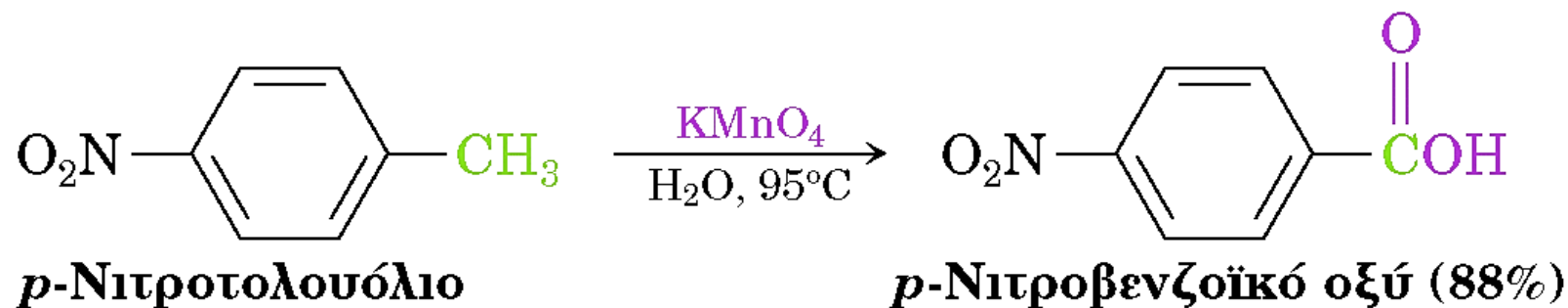


Ομάδα δέκτης ηλεκτρονίων  
(Electron-withdrawing group)  
σταθεροποιεί το  
καρβοξυλικό ιόν και  
αυξάνει την οξύτητα ( $K_a$ )  
του οξέος

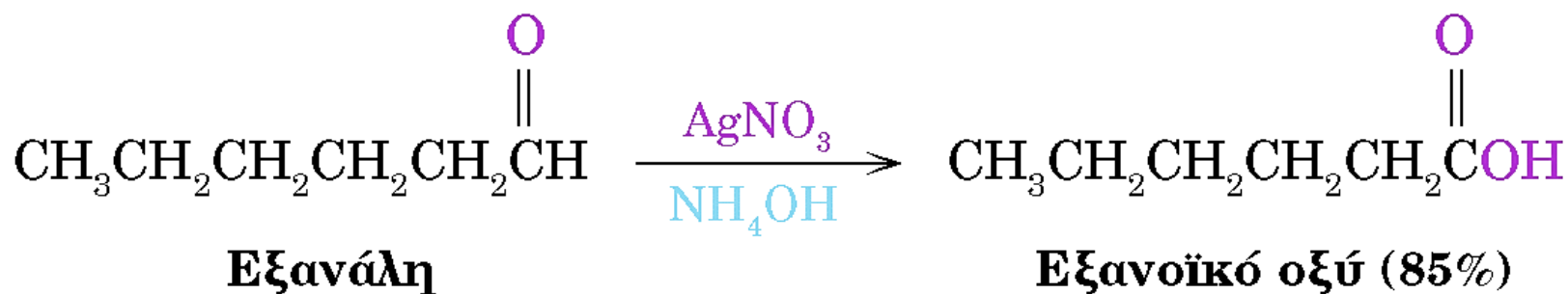
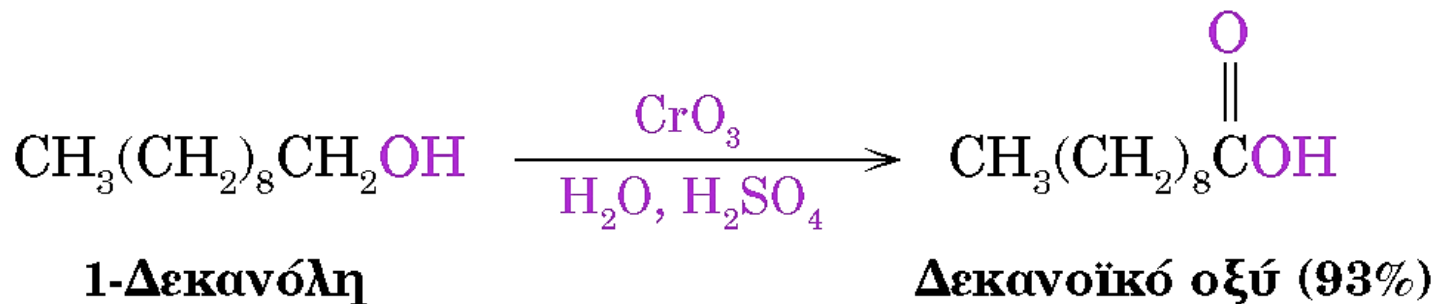


Ομάδα δότης ηλεκτρονίων  
(Electron-donating group)  
αποσταθεροποιεί το  
καρβοξυλικό ιόν και  
ελαττώνει την οξύτητα ( $K_a$ )  
του οξέος

✓ Πώς συνθέτουμε @οξείδωση ανθρακικής αλυσίδας

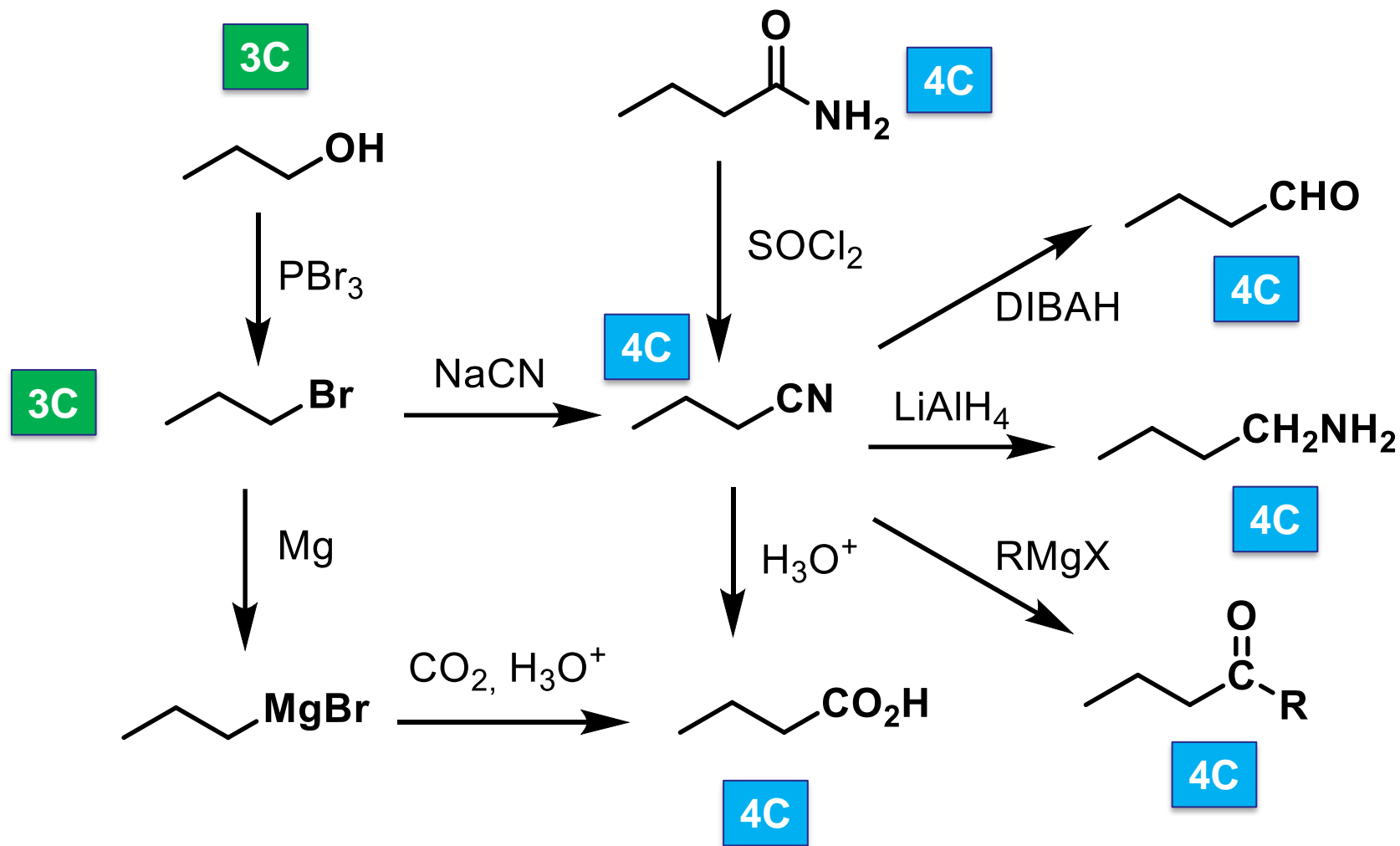


✓ Πώς συνθέτουμε @οξείδωση αλκοόλης/αλδεΐδης



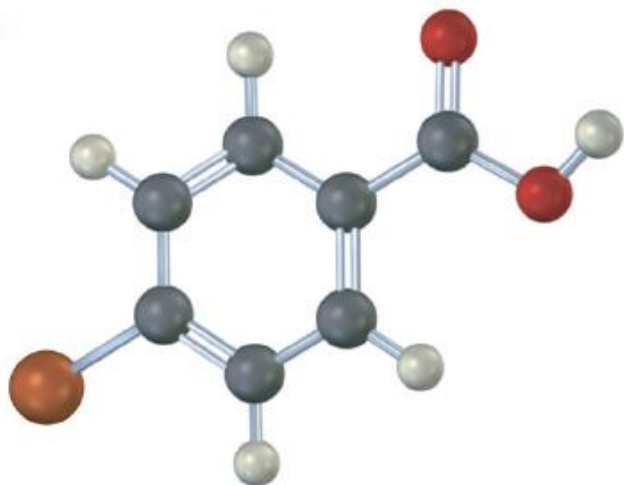


✓ Πώς αντιδρούμε

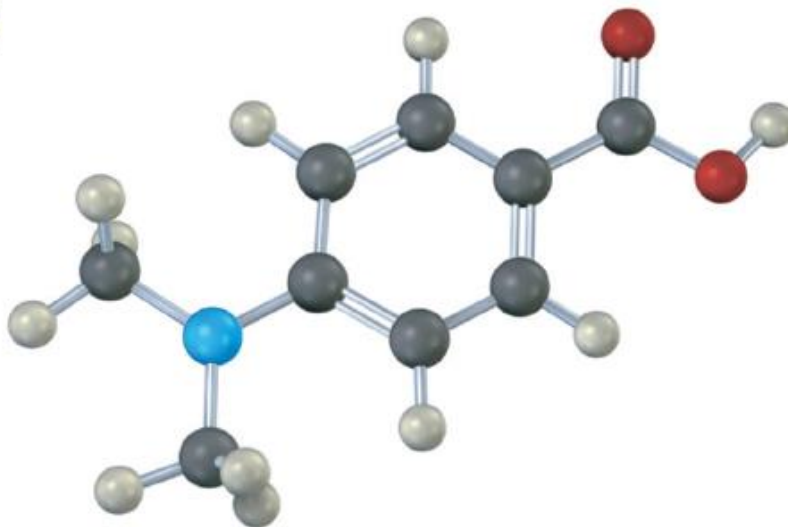


**20-18** Θα αναμένετε τα παρακάτω καρβοξυλικά οξέα να είναι περισσότερο ή λιγότερο όξινα από το βενζοϊκό οξύ; Εξηγήστε. (Καφεκόκκινο = Br).

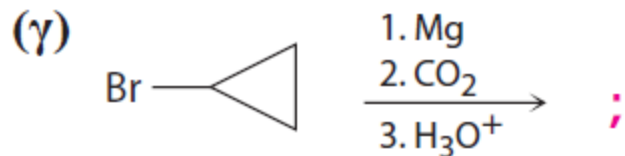
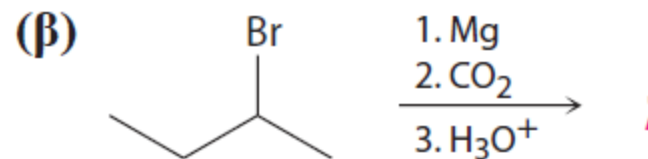
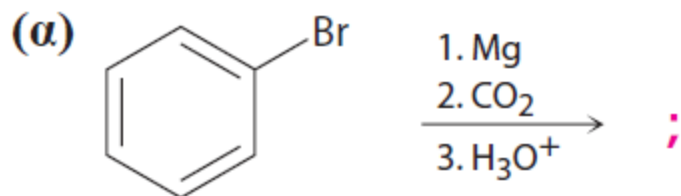
(α)



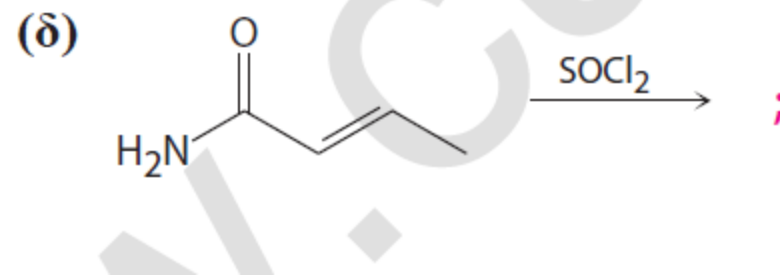
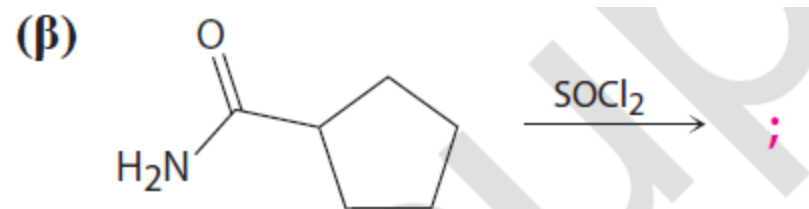
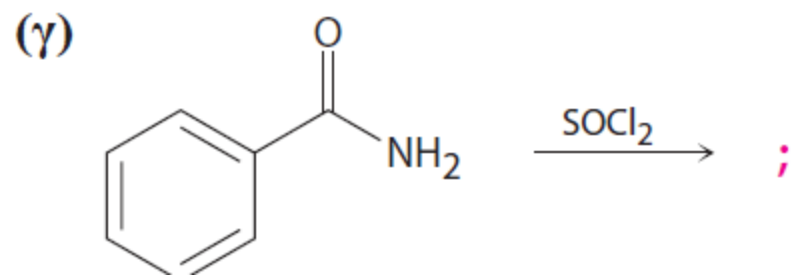
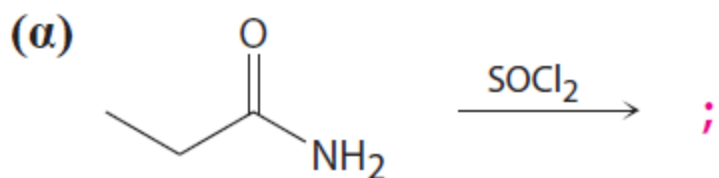
(β)



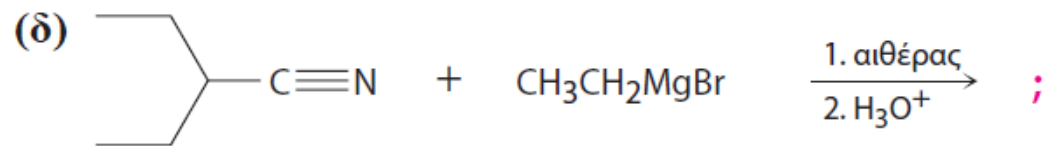
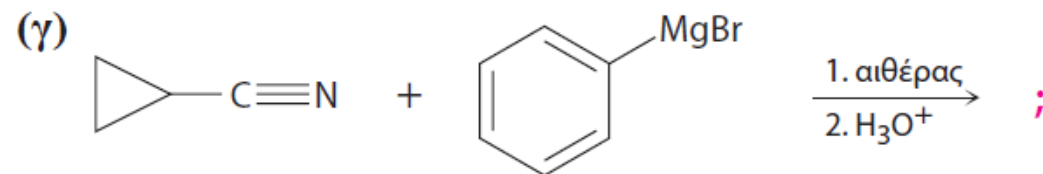
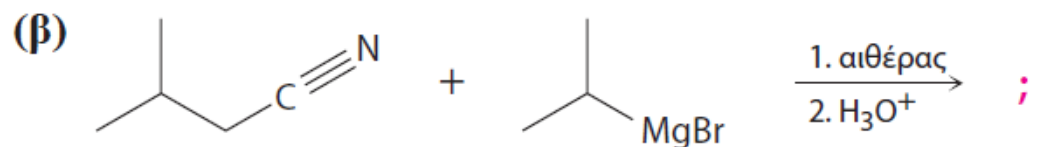
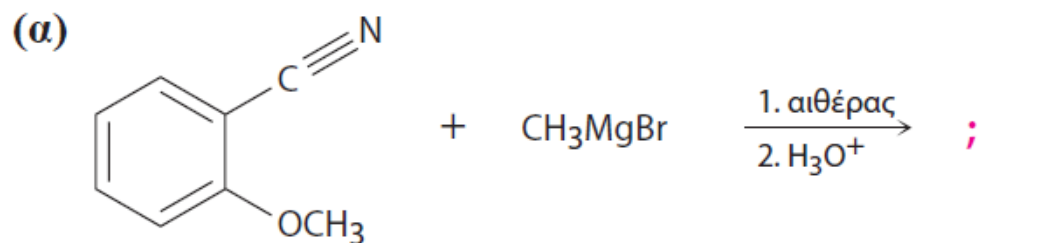
**20-21** Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις.



**20-22** Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις.



**20-24** Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και περιγράψτε πλήρως τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις.



---

**20-36** Κατατάξτε τις ενώσεις σε κάθε ομάδα κατά σειρά αυξανόμενης οξύτητας:

(α) Οξικό οξύ, οξαλικό οξύ, φορμικό οξύ

(β) *p*-Βρωμοβενζοϊκό οξύ, *p*-νιτροβενζοϊκό οξύ, 2,4-δινιτροβενζοϊκό οξύ

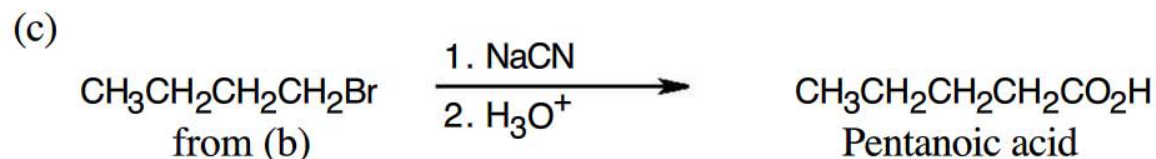
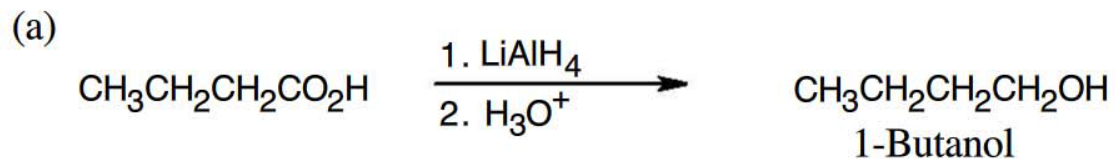
(γ) Φθοροξικό οξύ, 3-φθοροπροπανοϊκό οξύ, ιωδοξικό οξύ

---

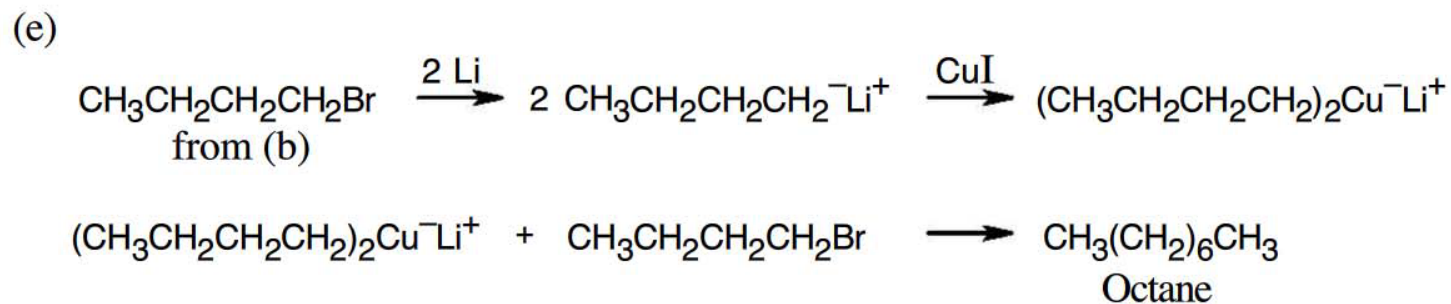
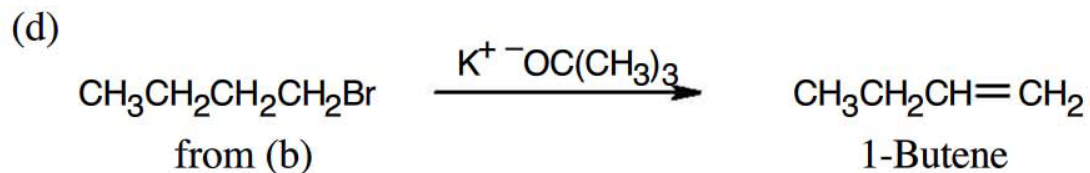
**20-43\*** Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις με πρώτη ύλη το βουτανοϊκό οξύ; Περιγράψτε κάθε στάδιο υποδεικνύοντας τα απαιτούμενα αντιδραστήρια.

(α) 1-Βουτανόλη (β) 1-Βρωμοβουτάνιο (γ) Πεντανοϊκό οξύ

(δ) 1-Βουτένιο (ε) Οκτάνιο



Grignard carboxylation can also be used.





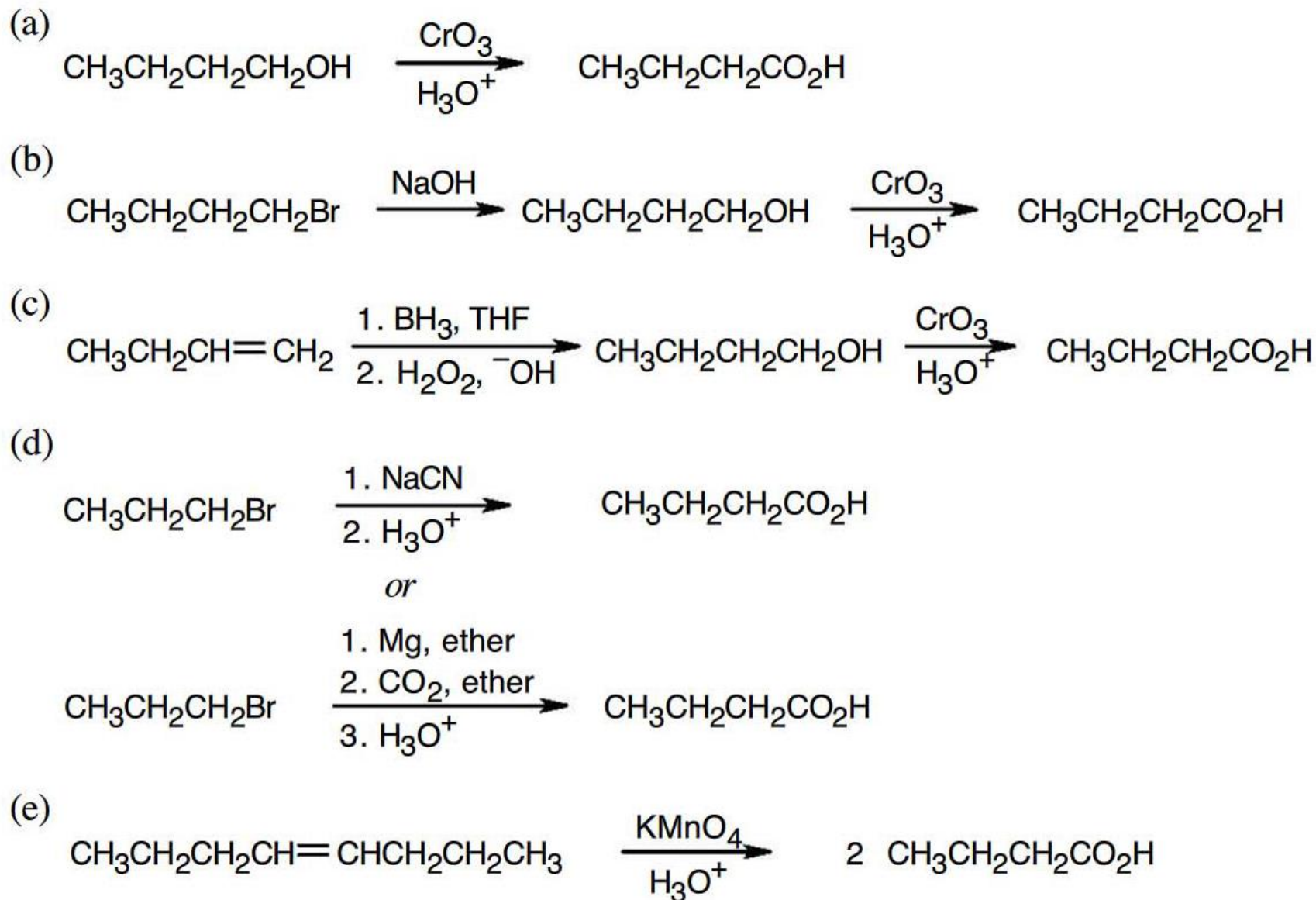
---

**20-44\*** Πώς θα μετατρέψετε κάθε μία από τις παρακάτω ενώσεις σε βουτανοϊκό οξύ;

Περιγράψτε κάθε στάδιο υποδεικνύοντας τα απαιτούμενα αντιδραστήρια.

(α) 1-Βουτανόλη (β) 1-Βρωμοβουτάνιο (γ) 1-Βουτένιο

(δ) 1-Βρωμοπροπάνιο (ε) 4-Οκτένιο

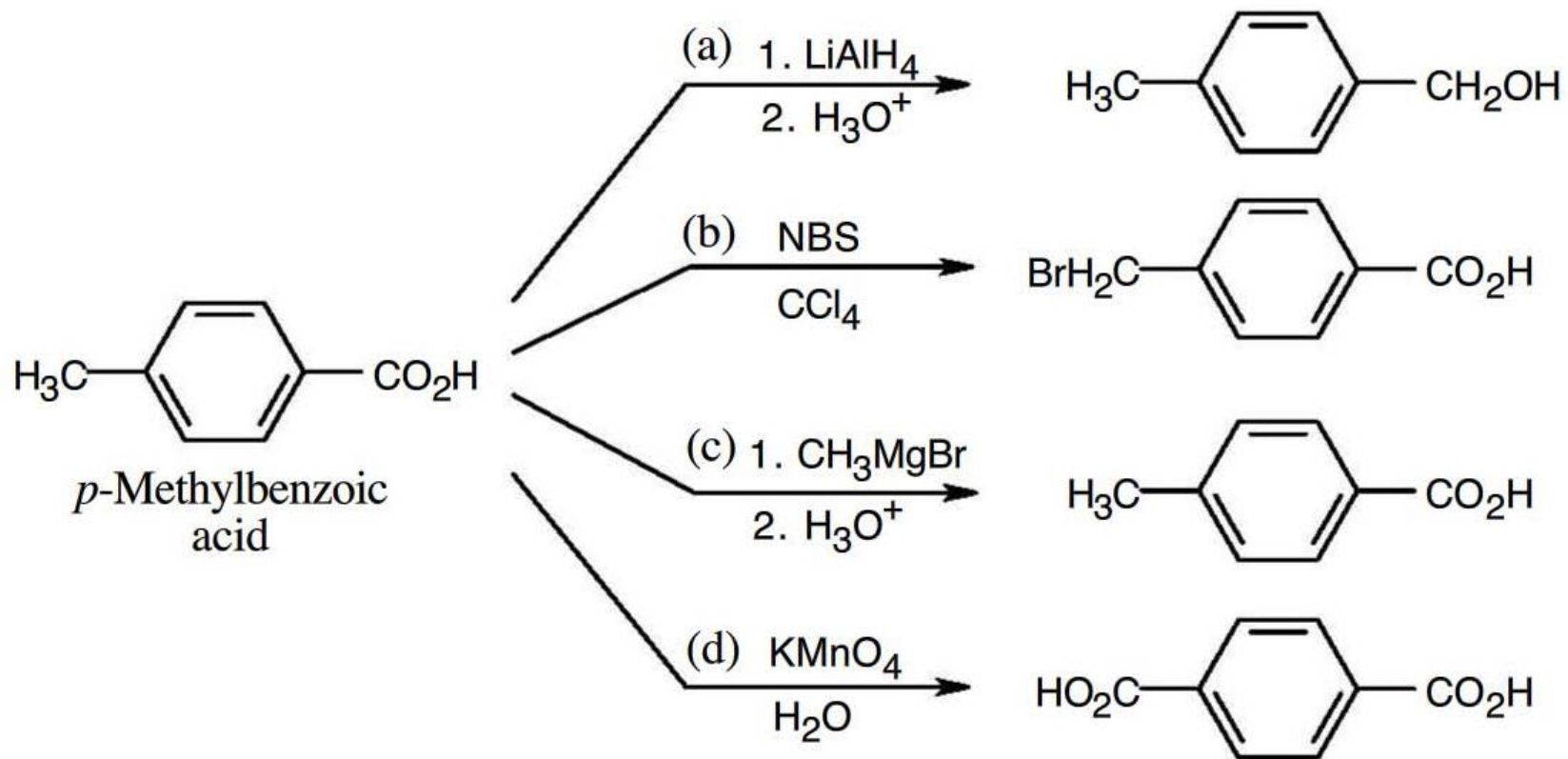


---

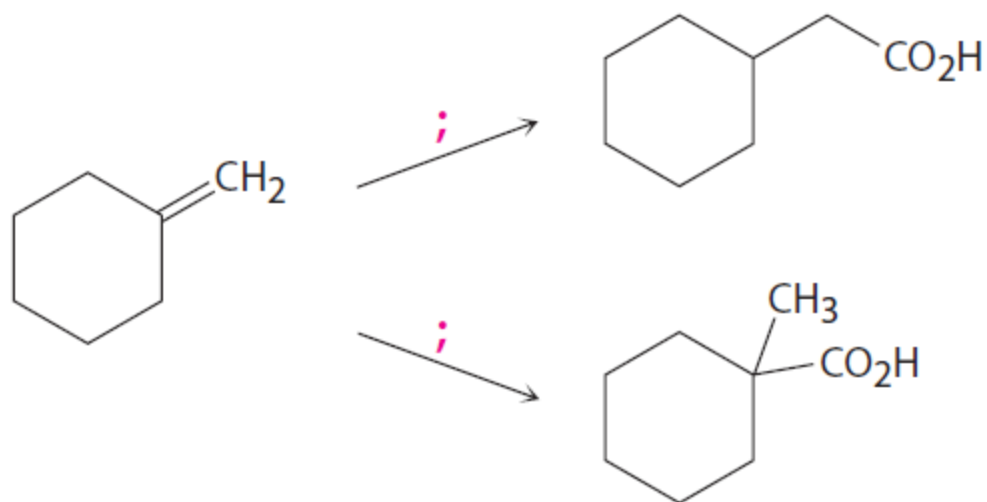
**20-47\*** Προβλέψτε το προϊόν της αντίδρασης του *p*-μεθυλοβενζοϊκού οξέος με κάθε ένα από τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

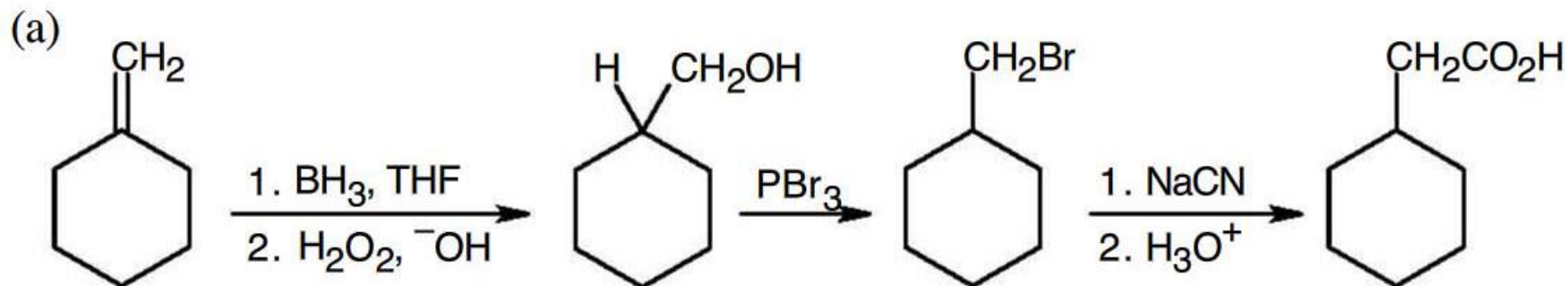
(α)  $\text{LiAlH}_4$ , κατόπιν  $\text{H}_3\text{O}^+$  (β) *N*-Βρωμοσουκινιμίδιο σε  $\text{CCl}_4$

(γ)  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  σε αιθέρα, κατόπιν  $\text{H}_3\text{O}^+$  (δ)  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$

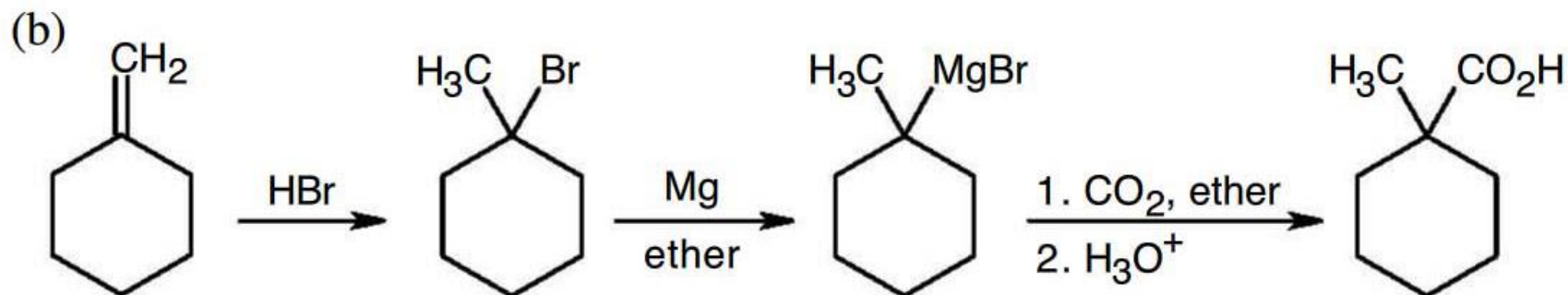


20-49\* Πώς θα πραγματοποιήσετε τους παρακάτω μετασχηματισμούς;

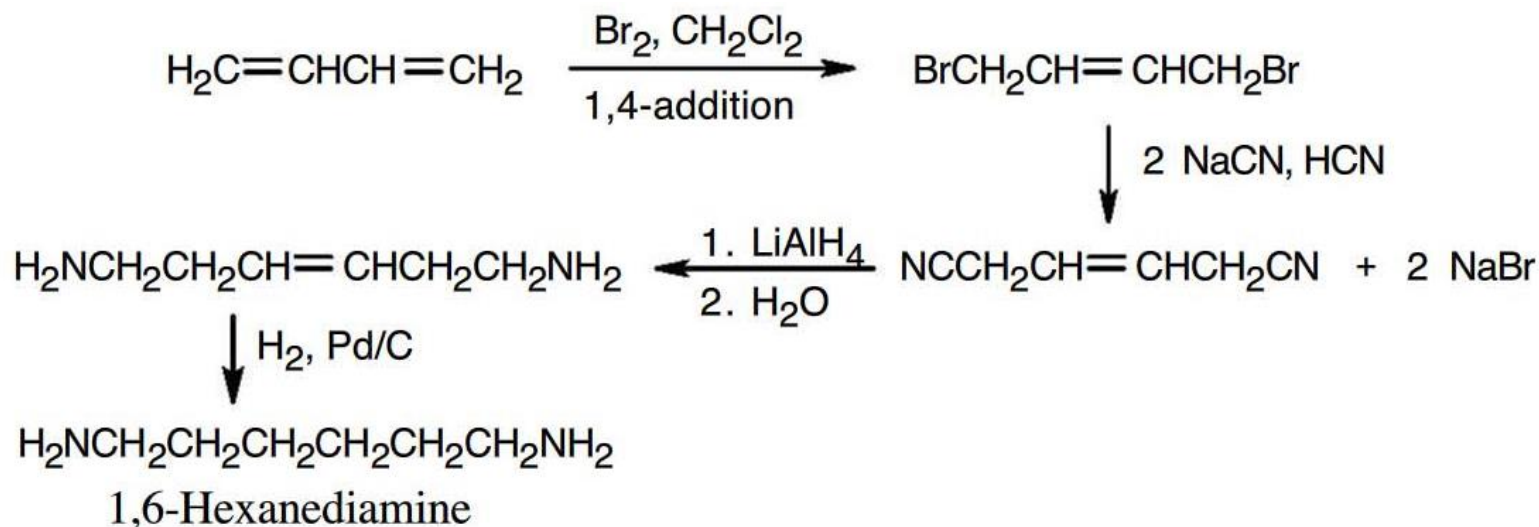
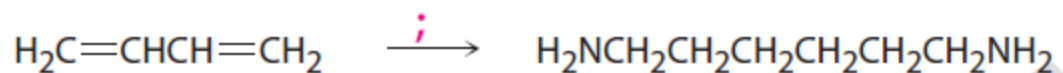




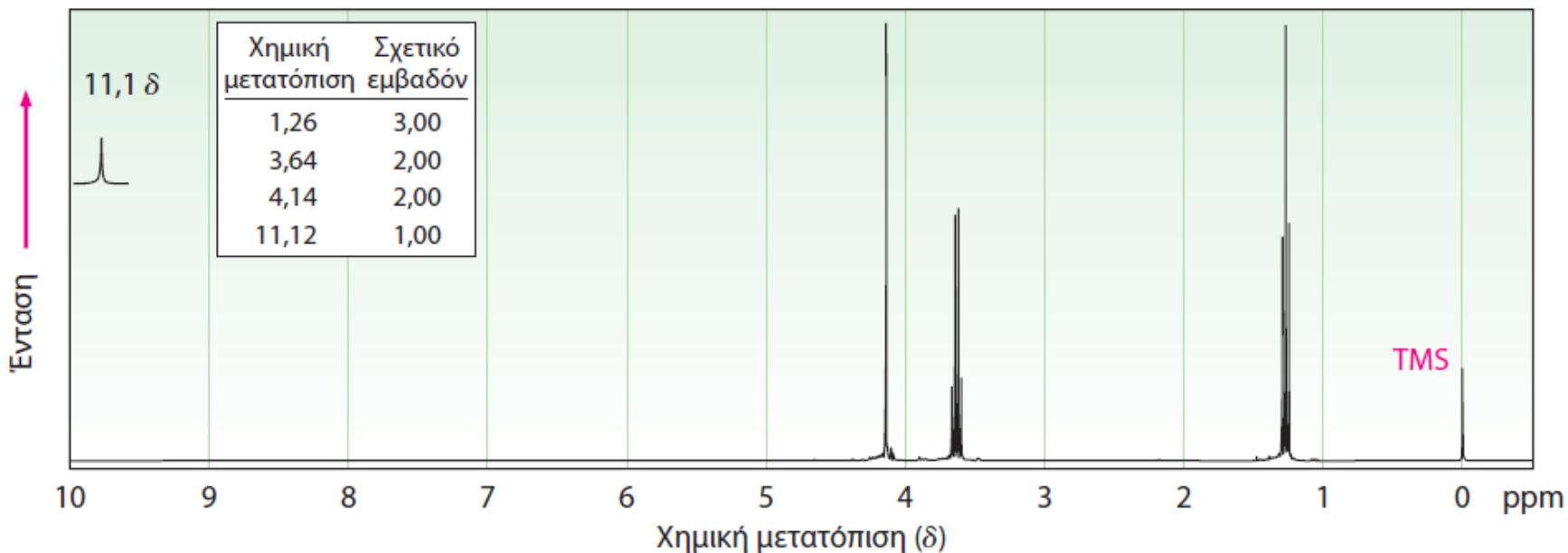
Grignard carboxylation can also be used to form the carboxylic acid.



**20-51\*** Η 1,6-εξανοδιαμίνη, η πρώτη ύλη για την παρασκευή του νάιλον, παρασκευάζεται με πρώτη ύλη από το 1,3-βουταδιένιο. Πώς θα πραγματοποιήσετε αυτή τη σύνθεση;

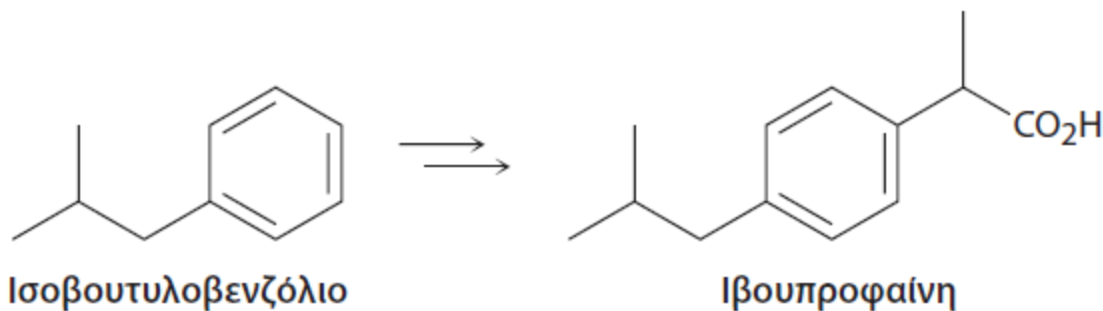


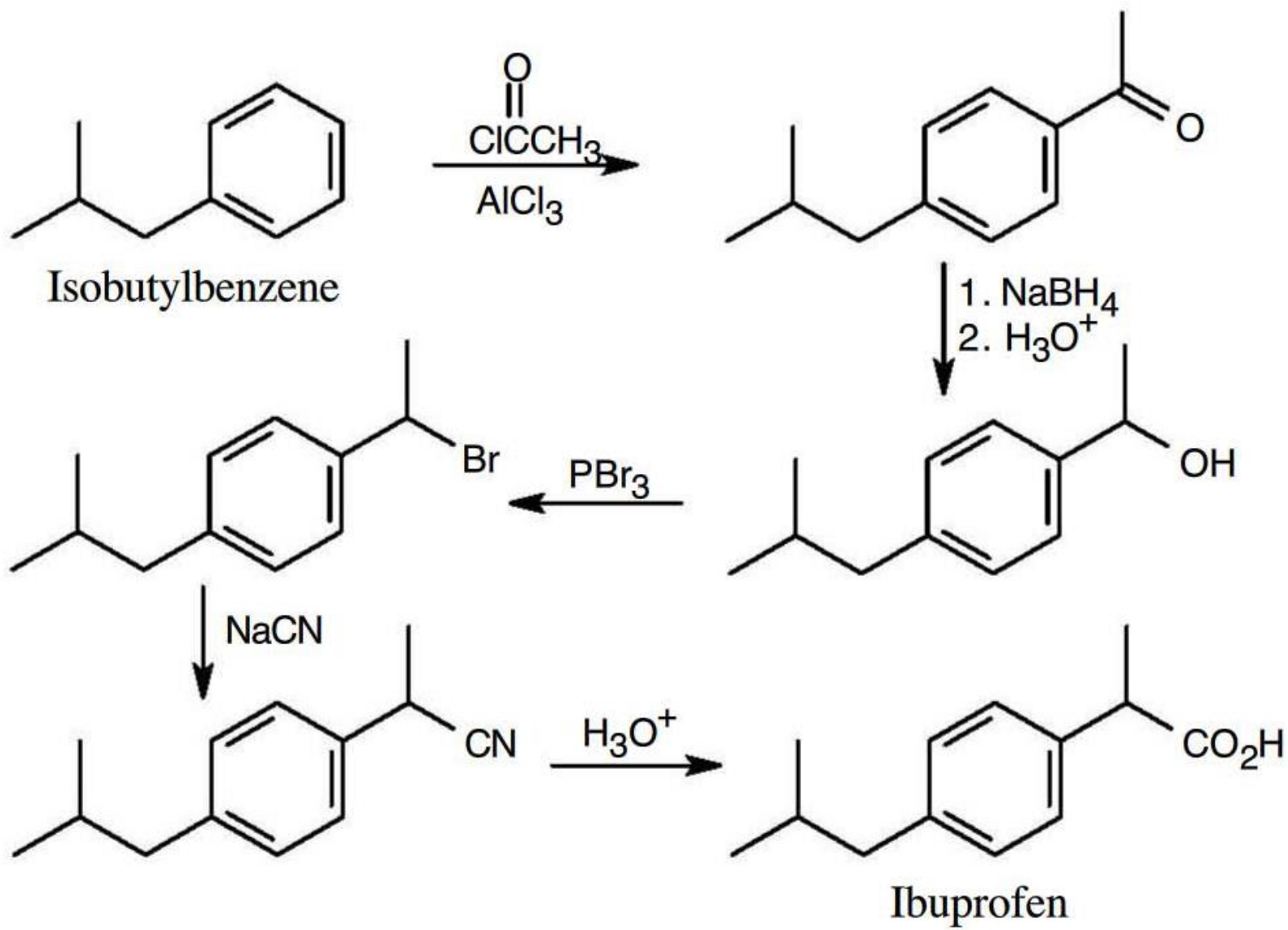
**20-56** Η ένωση **A**,  $C_4H_8O_3$ , εμφανίζει απορροφήσεις στο φάσμα υπέρυθρου στα  $1.710\text{ cm}^{-1}$  και στην περιοχή  $2.500$  έως  $3.100\text{ cm}^{-1}$ , και έχει το παρακάτω φάσμα  $^1H$  NMR. Προτείνετε μια δομή για την ένωση **A**.



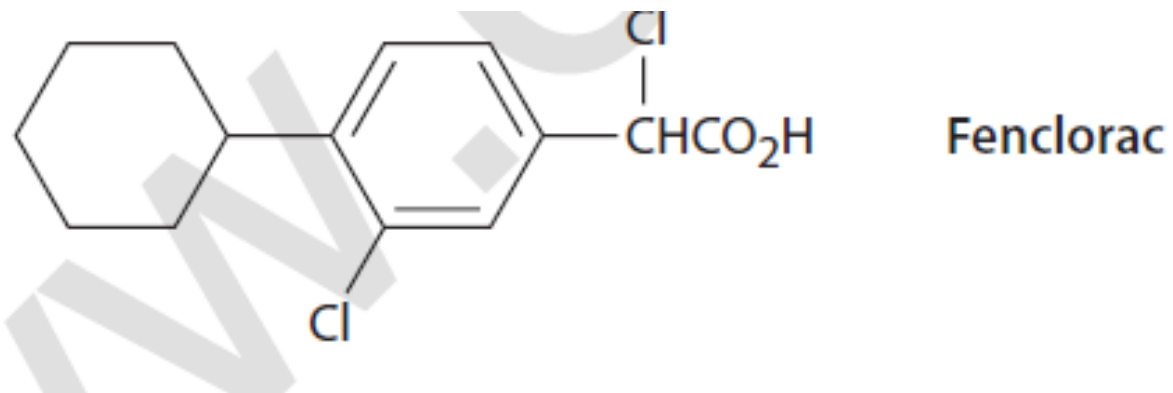


**20-58\*** Πώς θα παρασκευάσετε το αντιφλεγμονώδες φάρμακο ιβουπροφαίνη με πρώτη ύλη το ισοβουτυλοβενζόλιο; Απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.





**20-61** Προτείνετε μια σύνθεση του αντιφλεγμονώδους φαρμάκου Fenclozac με πρώτη ύλη το φαινυλοκυκλοεξάνιο.



**20-65** Προσδιορίστε τα αντιδραστήρια **α-στ** στο παρακάτω συνθετικό σχήμα:

