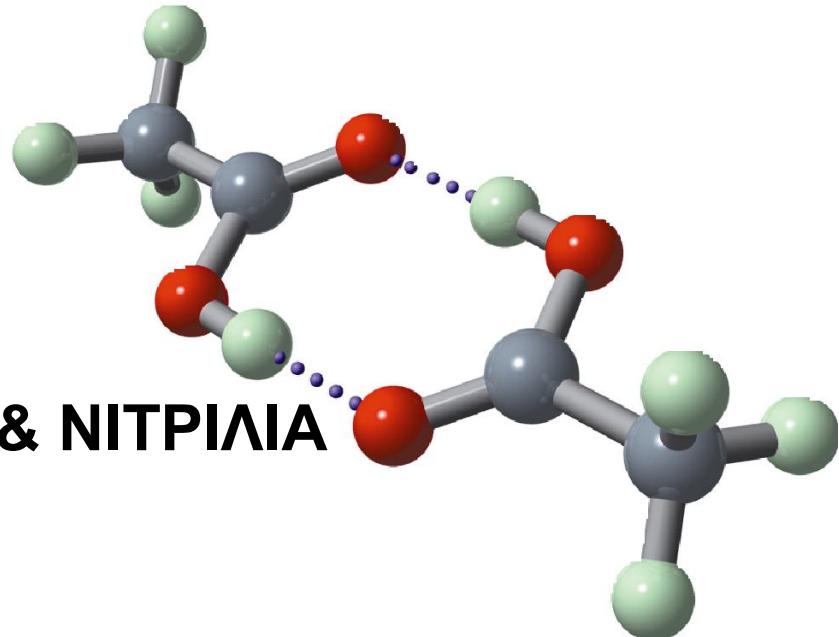


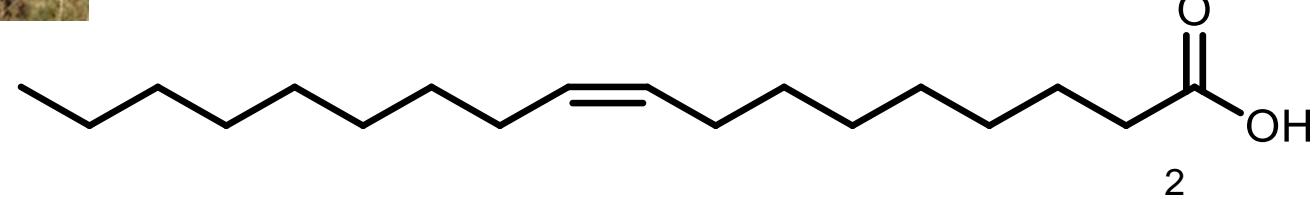
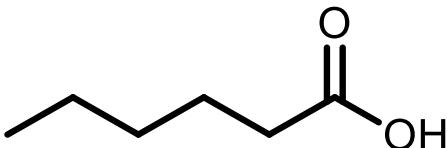
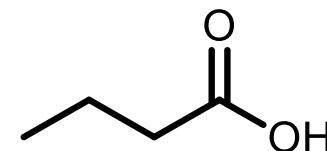
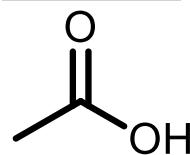
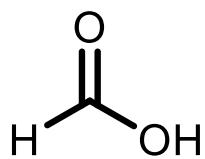
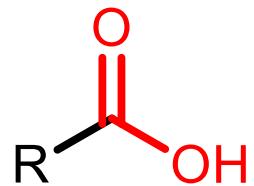


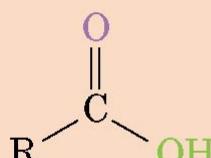
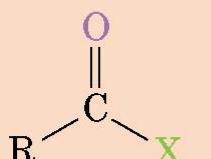
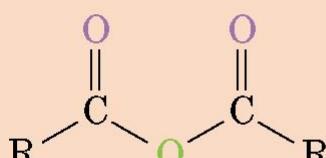
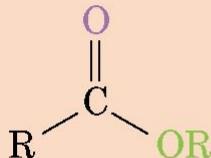
ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ II
Κ. ΝΕΟΧΩΡΙΤΗΣ

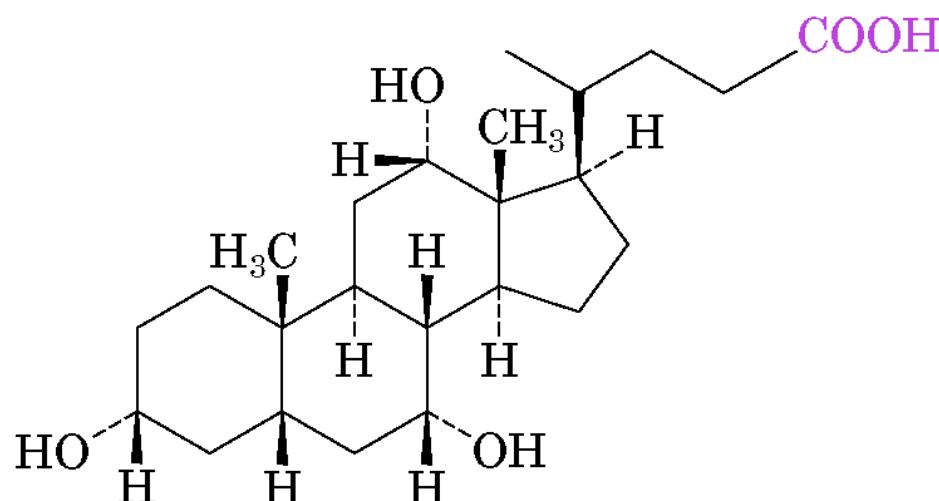


ΚΕΦ.20. ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ & ΝΙΤΡΙΛΙΑ

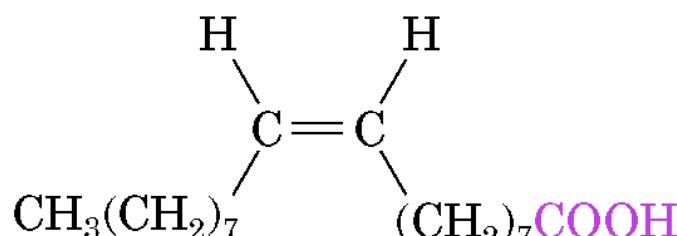
ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2023



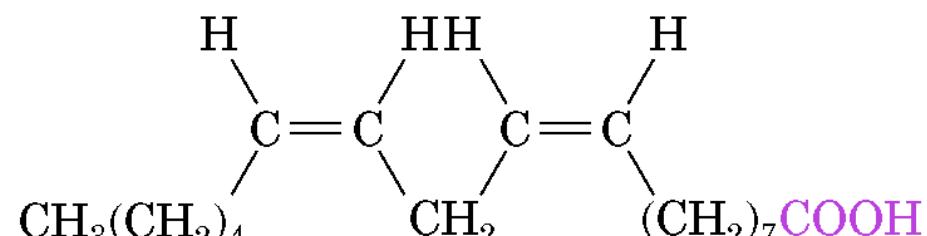
| <i>Λειπουργική ομάδα</i> | <i>Δομή</i> | <i>Κατάληξη ονομασίας</i> |
|--------------------------|---|--|
| Καρβοξυλικό οξύ |  | -ικό οξύ (-καρβοξυλικό οξύ) |
| Αλογονίδιο οξέος |  | -υλο αλογονίδιο (-καρβονυλο αλογονίδιο) |
| Ανυδρίτης οξέος |  | ανυδρίτης |
| Αμίδιο |  | -αμίδιο (-καρβοξαμίδιο) |
| Εστέρας |  | -ικό αλκύλιο (καρβοξυλικό αλκύλιο) |
| Νιτρίλιο |  | -ονιτρίλιο (-καρβονιτρίλιο) |



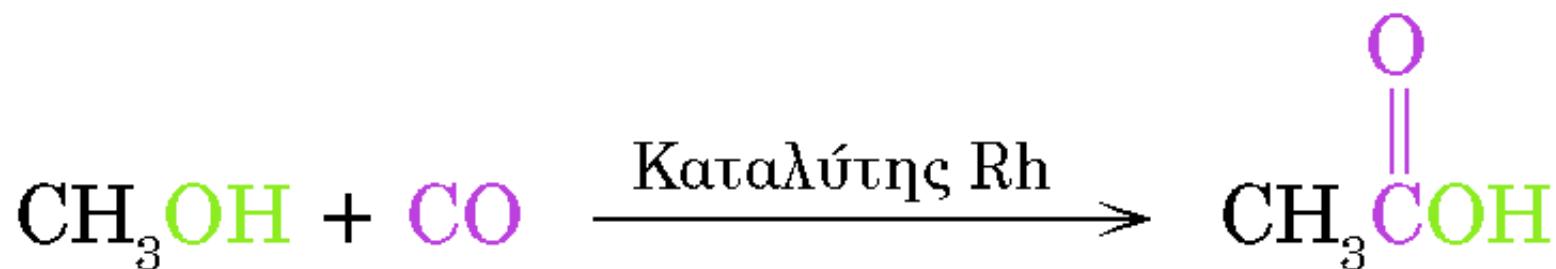
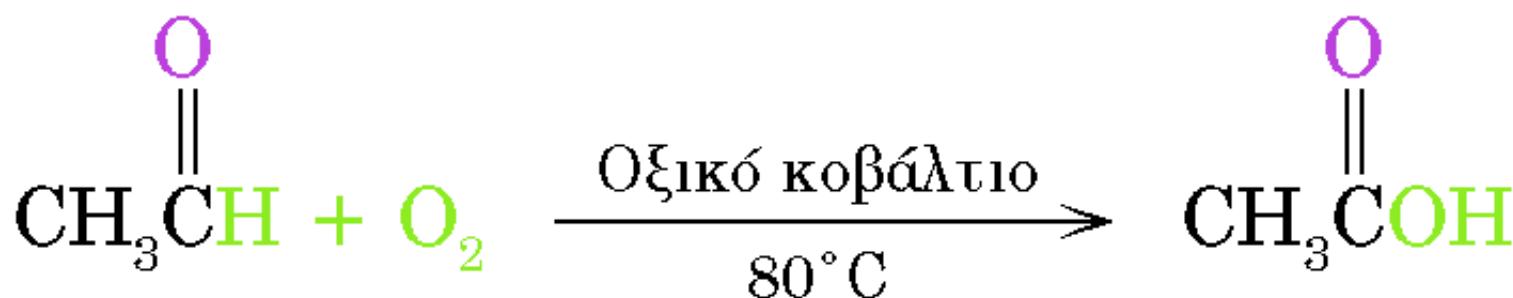
Χολικό οξύ



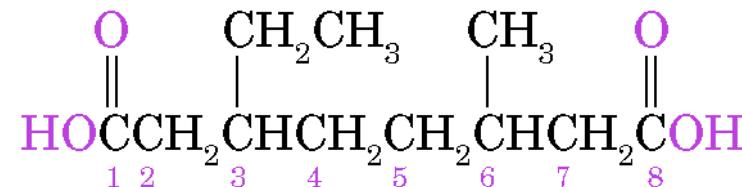
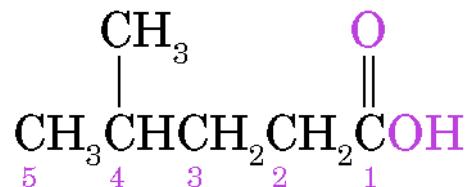
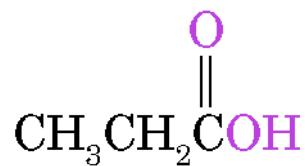
Ελαιϊκό οξύ



Λινελαϊκό οξύ



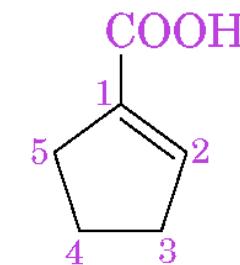
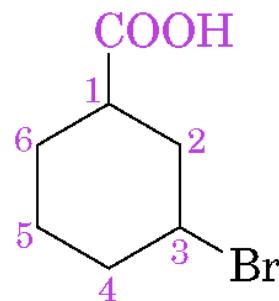
20.1



Пропаноїк оξύ

4-Мεθυλοпενταноїк оξύ

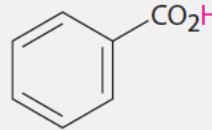
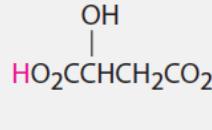
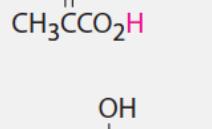
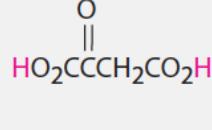
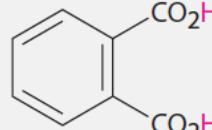
3-Аιθυλο-6-μεθυλοоктаноδιоїк оξύ

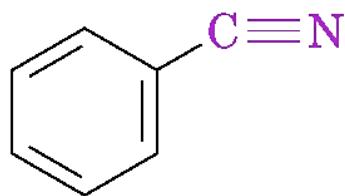
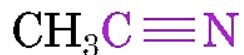


3-Βρωμοκυκλοεξανοκαρβοξυλικό οξύ

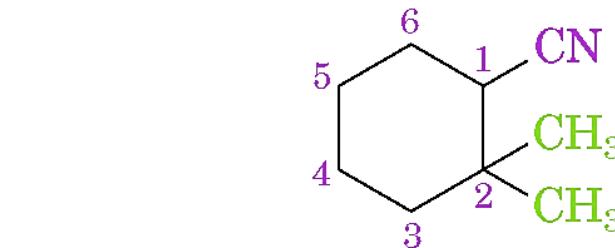
1-Κυκλοпεντενοκαρβοξυλικό οξύ

ΠΙΝΑΚΑΣ 20-1 Εμπειρικές ονομασίες ορισμένων καρβοξυλικών οξέων και ακυλομάδων

| Δομή | Ονομασία | Ακυλο ομάδα | Δομή | Ονομασία | Ακυλο ομάδα |
|--|-------------------|-------------|--|---------------|--------------|
| HCO_2H | Φορμικό | Φορμυλο | $\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3\text{CCO}_2\text{H} \end{matrix}$ | Πυροσταφυλικό | Σταφυλοϋλο |
| $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ | Οξικό | Ακετυλο | $\begin{matrix} \text{OH} \\ \\ \text{HOCH}_2\text{CHCO}_2\text{H} \end{matrix}$ | Γλυκερικό | Γλυκεροϋλο |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ | Προπιονικό | Προπιονυλο | $\begin{matrix} \text{OH} \\ \\ \text{HO}_2\text{CCHCH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ | Μηλικό | Μηλοϋλο |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ | Βουτυρικό | Βουτυρυλο | $\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{HO}_2\text{CCCH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ | 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 | | | |
| $\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ | Μηλεΐνικό (cis) | Μηλεΐνοϋλο | | | |
| | Φουμαρικό (trans) | Φουμαροϋλο | | | |
| $\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ | Γλυκολικό | Γλυκολοϋλο | | | |
| $\begin{matrix} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{H} \end{matrix}$ | Γαλακτικό | Γαλακτοϋλο |  | | |



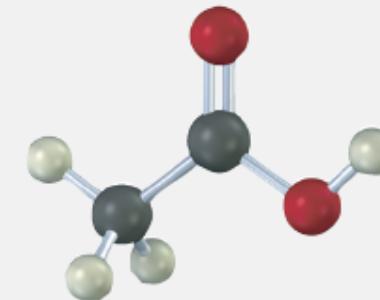
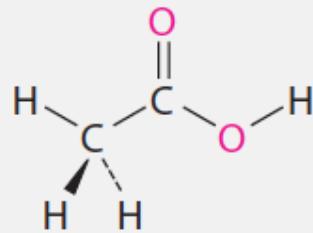
Ακετονιτρίλιο
(από το οξικό οξύ) **Βενζονιτρίλιο**
(από το βενζοϊκό οξύ)



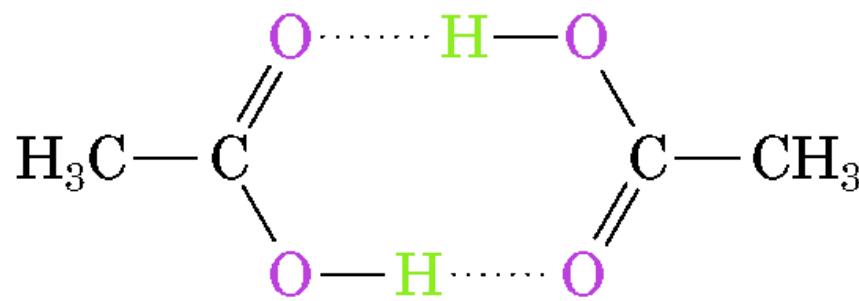
2,2-Διμεθοκυκλοεξανοκαρβονιτρίλιο
(από το 2,2-διμεθοκυκλοεξανο-
καρβοξυλικό οξύ)

ΠΙΝΑΚΑΣ 20-2 Φυσικές παράμετροι του οξικού οξέος

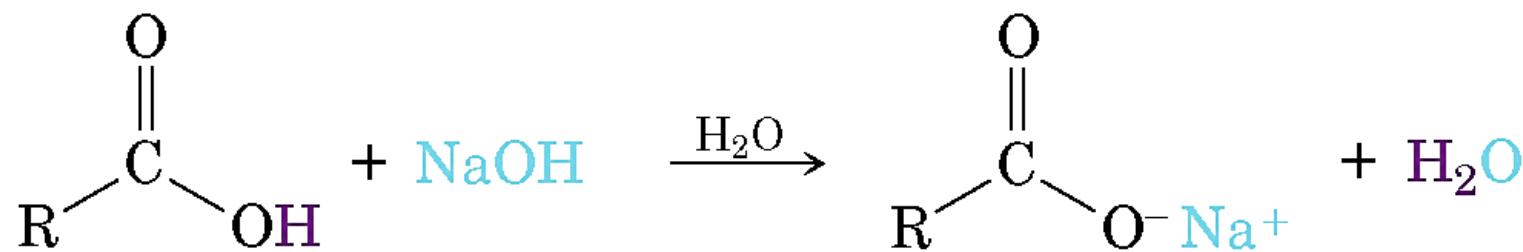
xray



| Γωνία δεσμού (μοίρες) | | Μήκος δεσμού (pm) | |
|--------------------------|-----|----------------------|-----|
| C—C=O | 119 | C—C | 152 |
| C—C—OH | 119 | C=O | 125 |
| O=C—OH | 122 | C—OH | 131 |

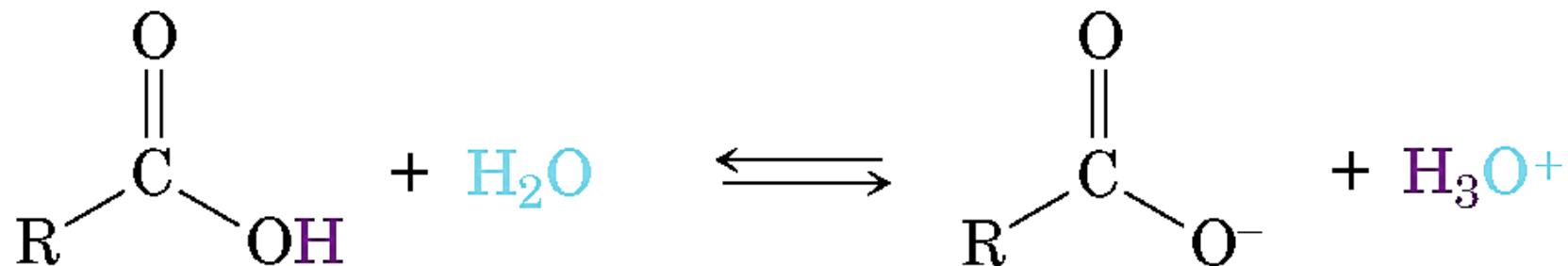


Διμερές οξικού οξέος



Καρβοξυλικό οξύ
(αδιάλυτο στο νερό)

Άλας καρβοξυλικού οξέος
(ευδιάλυτο στο νερό)

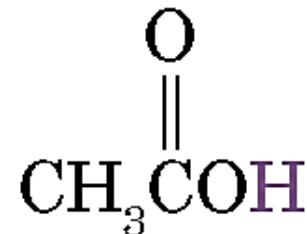


ΠΙΝΑΚΑΣ 20-3 Οξύτητα ορισμένων καρβοξυλικών οξέων

| Δομή | K_a | pK_a | |
|--|-----------------------|--------|-----------------|
| $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ | 0,59 | 0,23 | Ισχυρότερο οξύ |
| HCO_2H | $1,77 \times 10^{-4}$ | 3,75 | |
| $\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ | $1,5 \times 10^{-4}$ | 3,84 | |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ | $6,46 \times 10^{-5}$ | 4,19 | |
| $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{H}$ | $5,6 \times 10^{-5}$ | 4,25 | |
| $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ | $1,75 \times 10^{-5}$ | 4,76 | |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ | $1,34 \times 10^{-5}$ | 4,87 | |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (αιθανόλη) | (1×10^{-16}) | (16) | Ασθενέστερο οξύ |



$$\text{p}K_{\text{a}} = -7$$



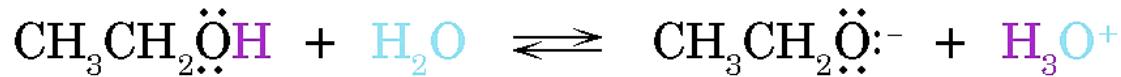
$$\text{p}K_{\text{a}} = \boxed{4,75}$$



$$\text{p}K_{\text{a}} = \boxed{16}$$

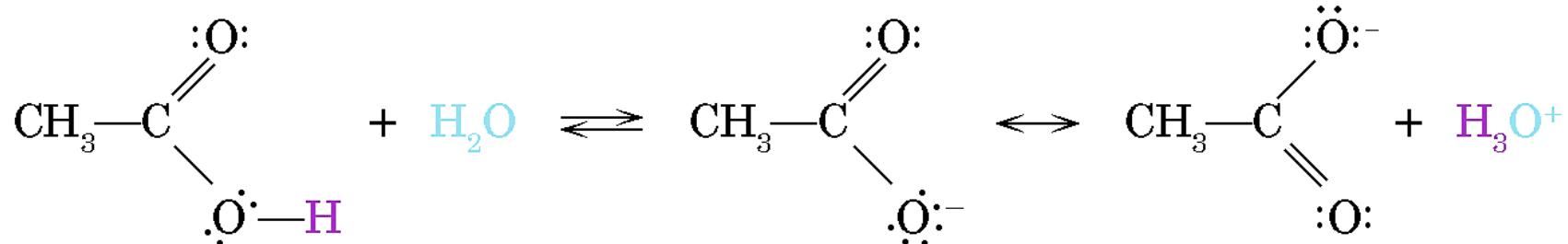
Οξύτητα





Αλκοόλη

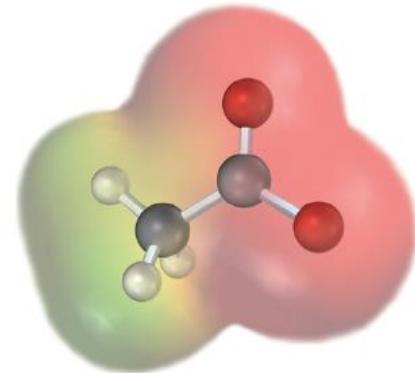
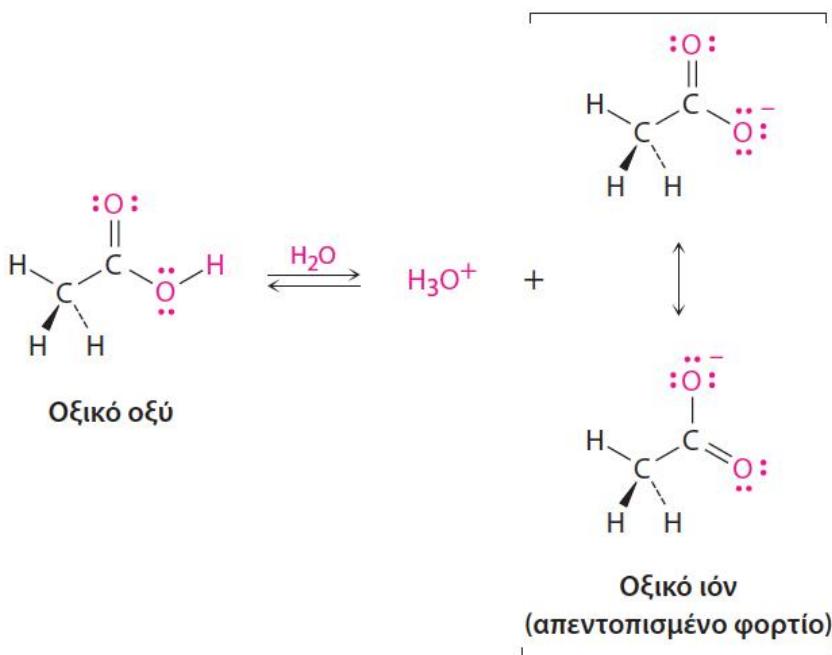
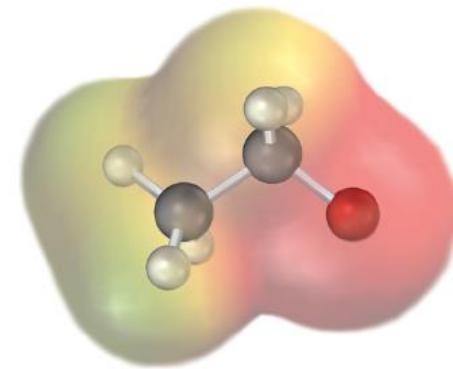
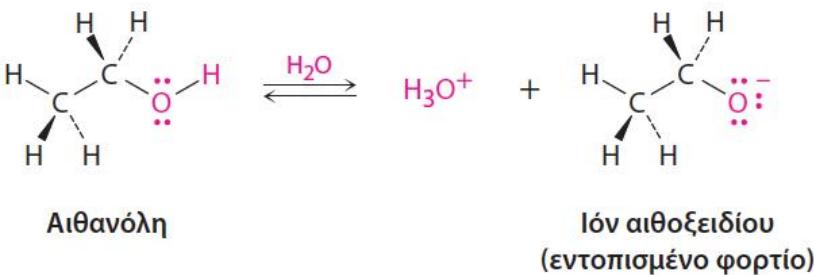
Μη σταθεροποιημένο
ιόν αλκοξειδίου

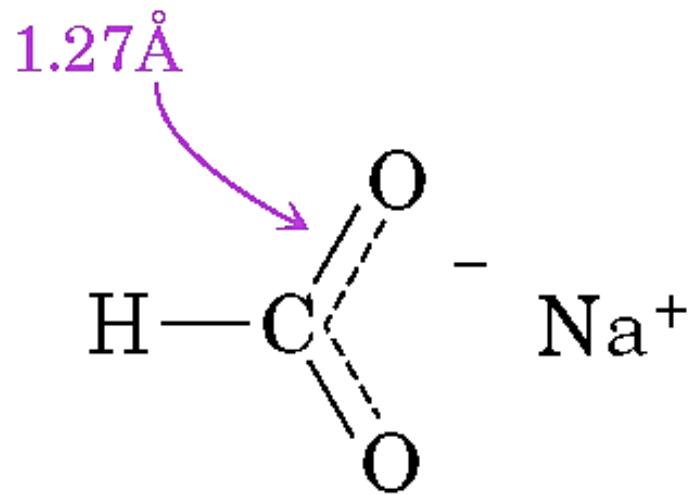


Καρβοξυλικό οξύ

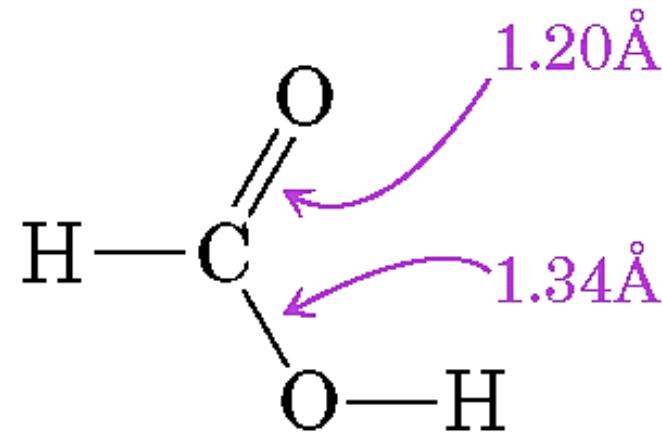
Σταθεροποιημένο λόγω συντονισμού καρβοξυλικό ιόν
(δύο ισοδύναμες δομές συντονισμού)

EIKONA 20-1 Στο ιόν αιθανόλιου 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.





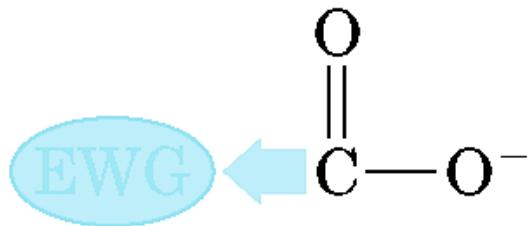
Φορμικό νάτριο



Φορμικό οξύ

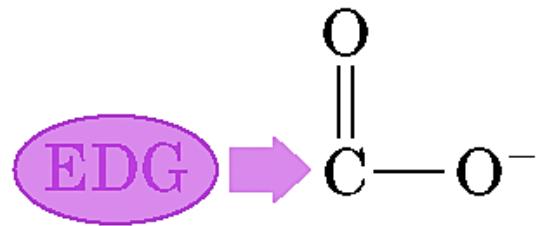
20.3

$$K_a = \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[RCOOH]}$$
 Kai $pK_a = -\log K_a$



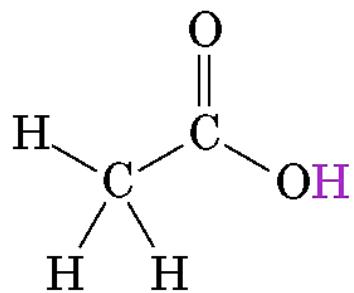
Ομάδα δέκτης ηλεκτρονίων
(Electron-withdrawing group)

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



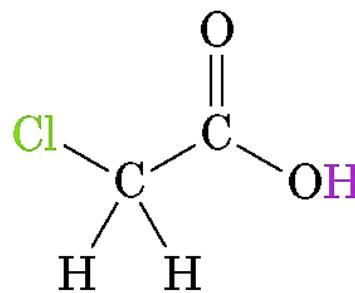
Ομάδα δότης ηλεκτρονίων
(Electron-donating group)

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

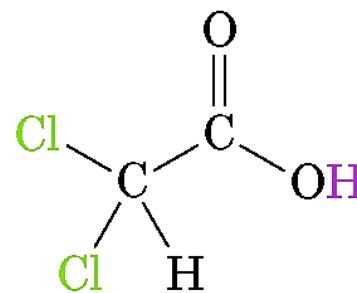


$$pK_a = 4,75$$

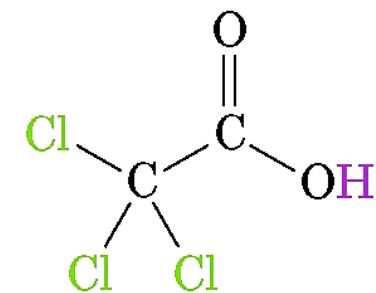
Ασθενέστερο
οξύ



$$pK_a = 2,85$$



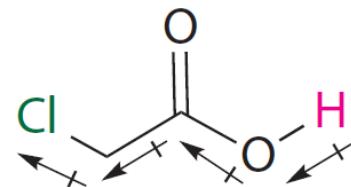
$$pK_a = 1,48$$



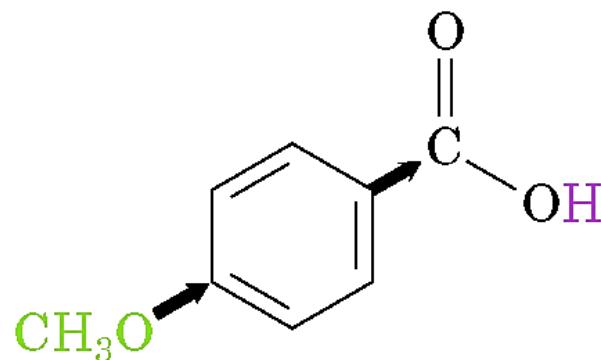
$$pK_a = 0,64$$

Ισχυρότερο
οξύ

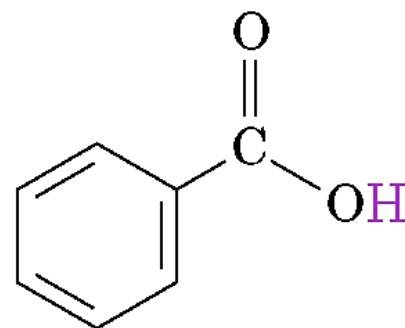
Σχήμα 20.3 Σχετικές οξύτητες των χλωροϋποκατεστημένων οξικών οξέων.



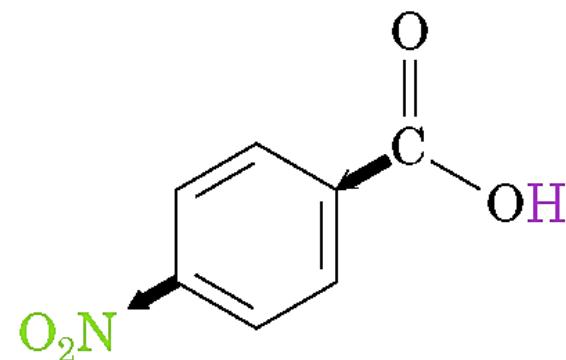
Το αποτέλεσμα της έλξης ηλεκτρονίων από το χλώριο που διαδίδεται μέσω των σ δεσμών αυξάνει τον θετικό χαρακτήρα του πρωτονίου του OH



p-Μεθοξιβενζοϊκό οξύ
($pK_a = 4,46$)



Βενζοϊκό οξύ
($pK_a = 4,19$)



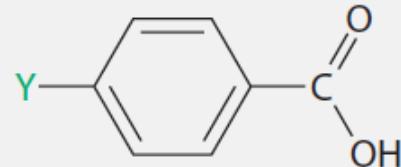
p-Νιτροβενζοϊκό οξύ
($pK_a = 3,41$)

Ασθενέστερο
οξύ

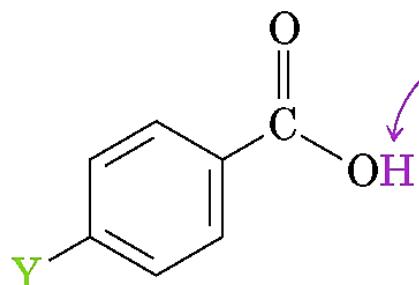


Ισχυρότερο
οξύ

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

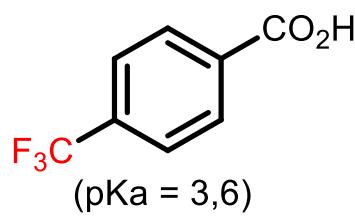
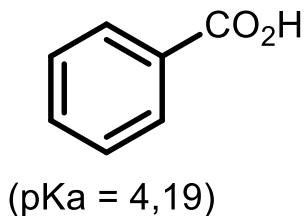
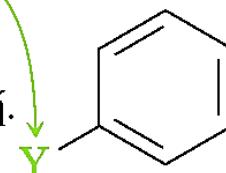


| | Y | $K_a \times 10^{-5}$ | pK_a | |
|------------------------|-----------------|----------------------|--------|-------------------|
| ↑ Ισχυρότερο οξύ | $-\text{NO}_2$ | 39 | 3,41 | } Απενεργοποιητές |
| | $-\text{CN}$ | 28 | 3,55 | |
| | $-\text{CHO}$ | 18 | 3,75 | |
| | $-\text{Br}$ | 11 | 3,96 | |
| | $-\text{Cl}$ | 10 | 4,0 | |
| | $-\text{H}$ | 6,46 | 4,19 | |
| | $-\text{CH}_3$ | 4,3 | 4,34 | |
| | $-\text{OCH}_3$ | 3,5 | 4,46 | |
| Ασθενέστερο οξύ | $-\text{OH}$ | 3,3 | 4,48 | } Ενεργοποιητές |



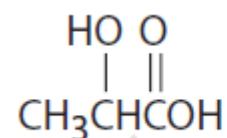
Βρίσκοντας την K_a αυτού του οξέος...

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



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



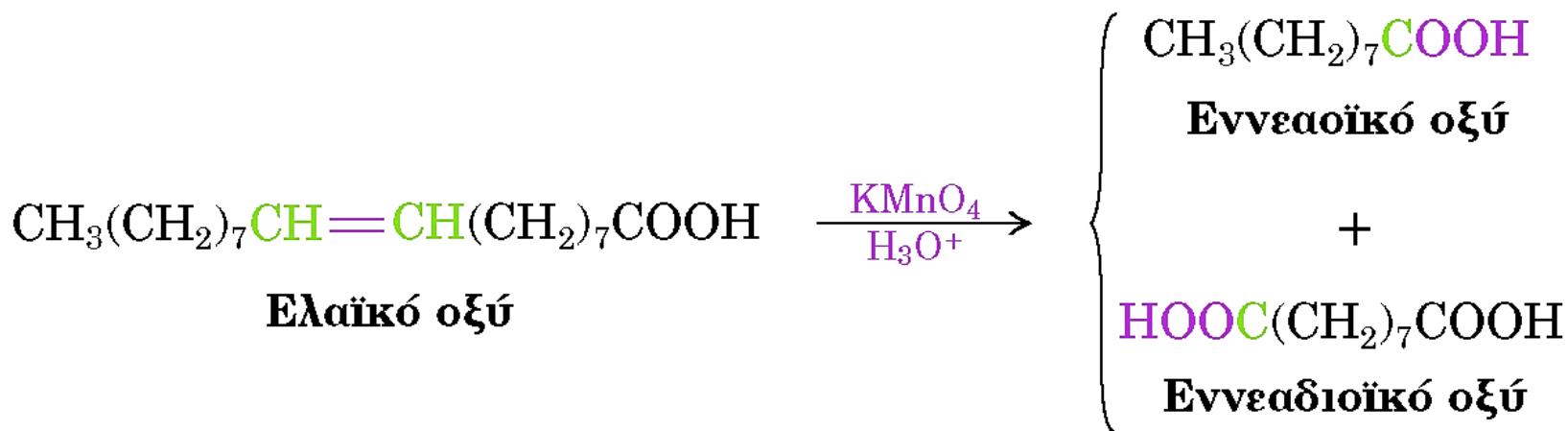
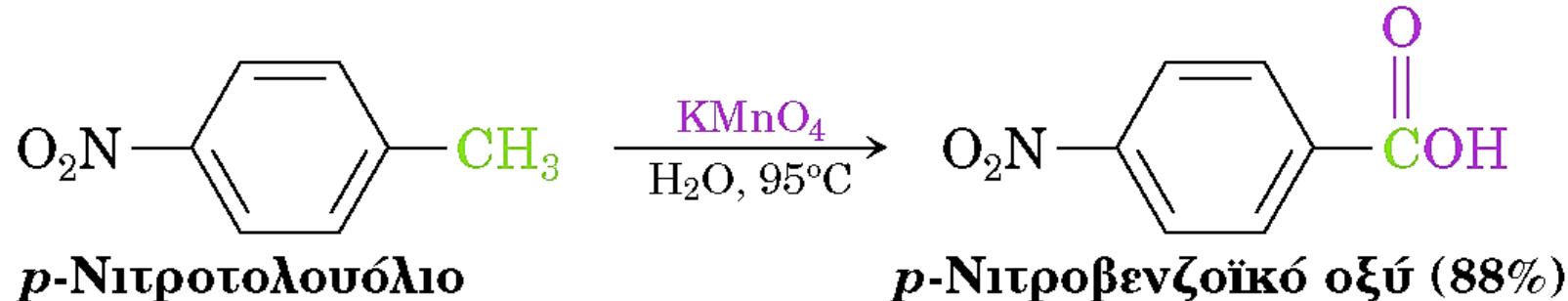
20-8 Η τιμή pKa του ρ -κυκλοπροπυλοβενζοϊκού οξέος είναι 4,45. Είναι το κυκλοπροπυλοβενζόλιο περισσότερο ή λιγότερο δραστικό από το βενζόλιο ως προς την αντίδραση της ηλεκτρονιόφιλης βρωμίωσης; Εξηγήστε.

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

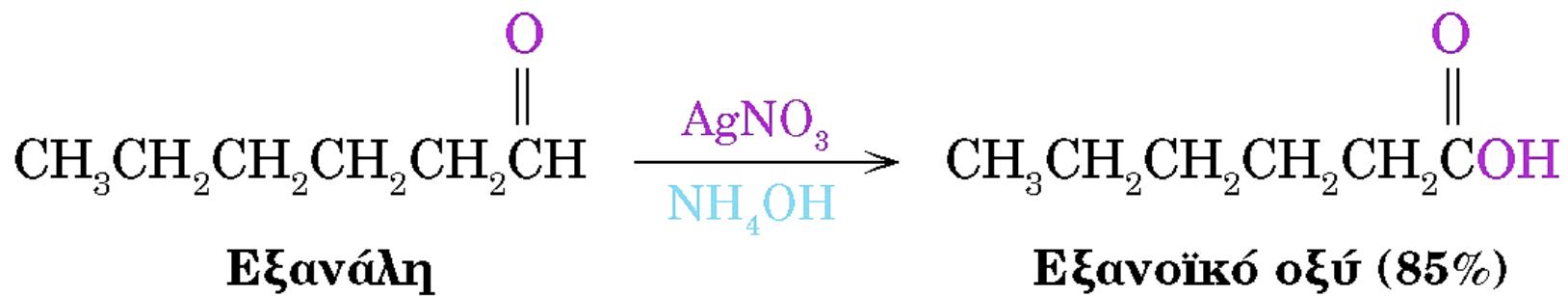
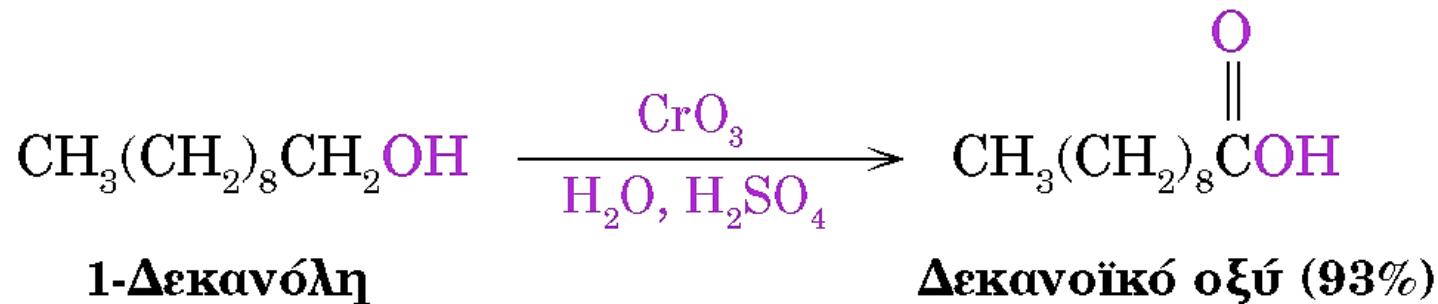
- (α) Βενζοϊκό οξύ, *p*-μεθυλοβενζοϊκό οξύ, *p*-χλωροβενζοϊκό οξύ
- (β) *p*-Νιτροβενζοϊκό οξύ, οξικό οξύ, βενζοϊκό οξύ

20.5

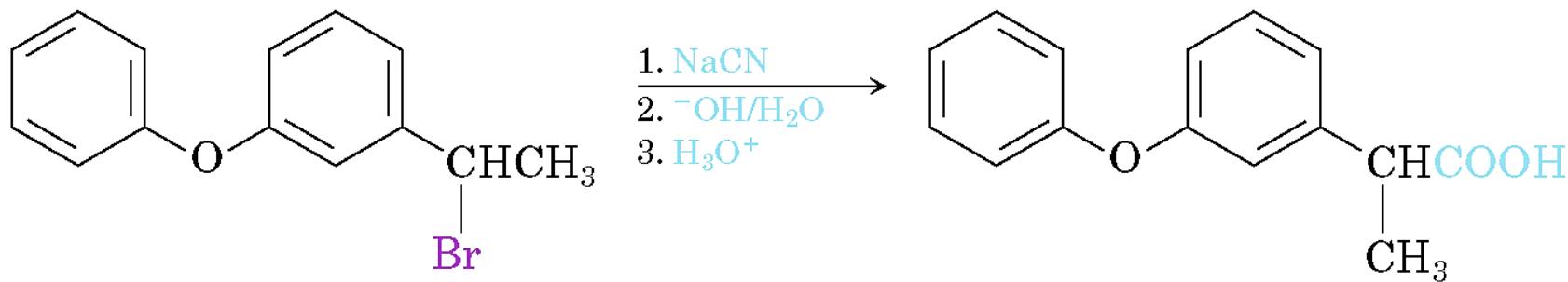
οξείδωση ανθρακικής αλυσίδας



οξείδωση αλκοόλης/αλδεΰδης

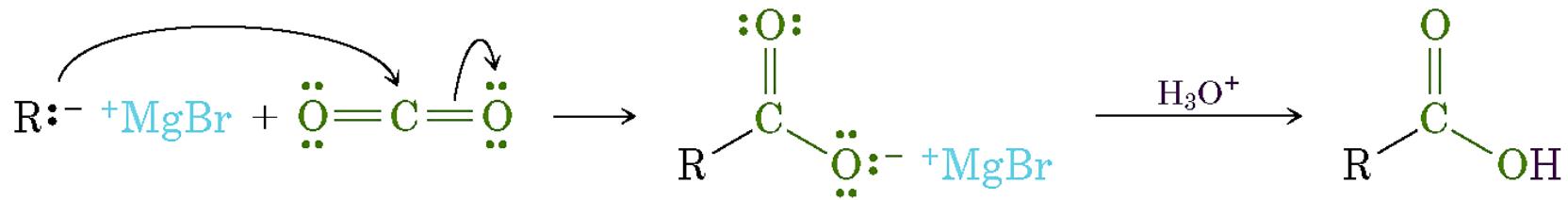
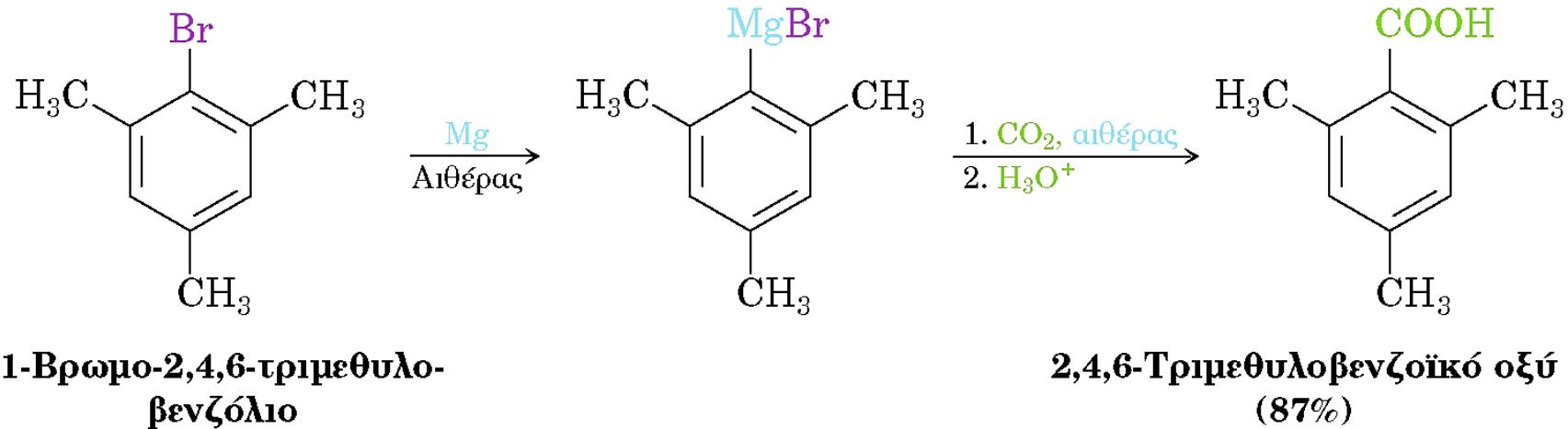


Υδρόλυση νιτριλίων



Φαινοπροφένη
 (φάρμακο κατά της αρθρίτιδας)

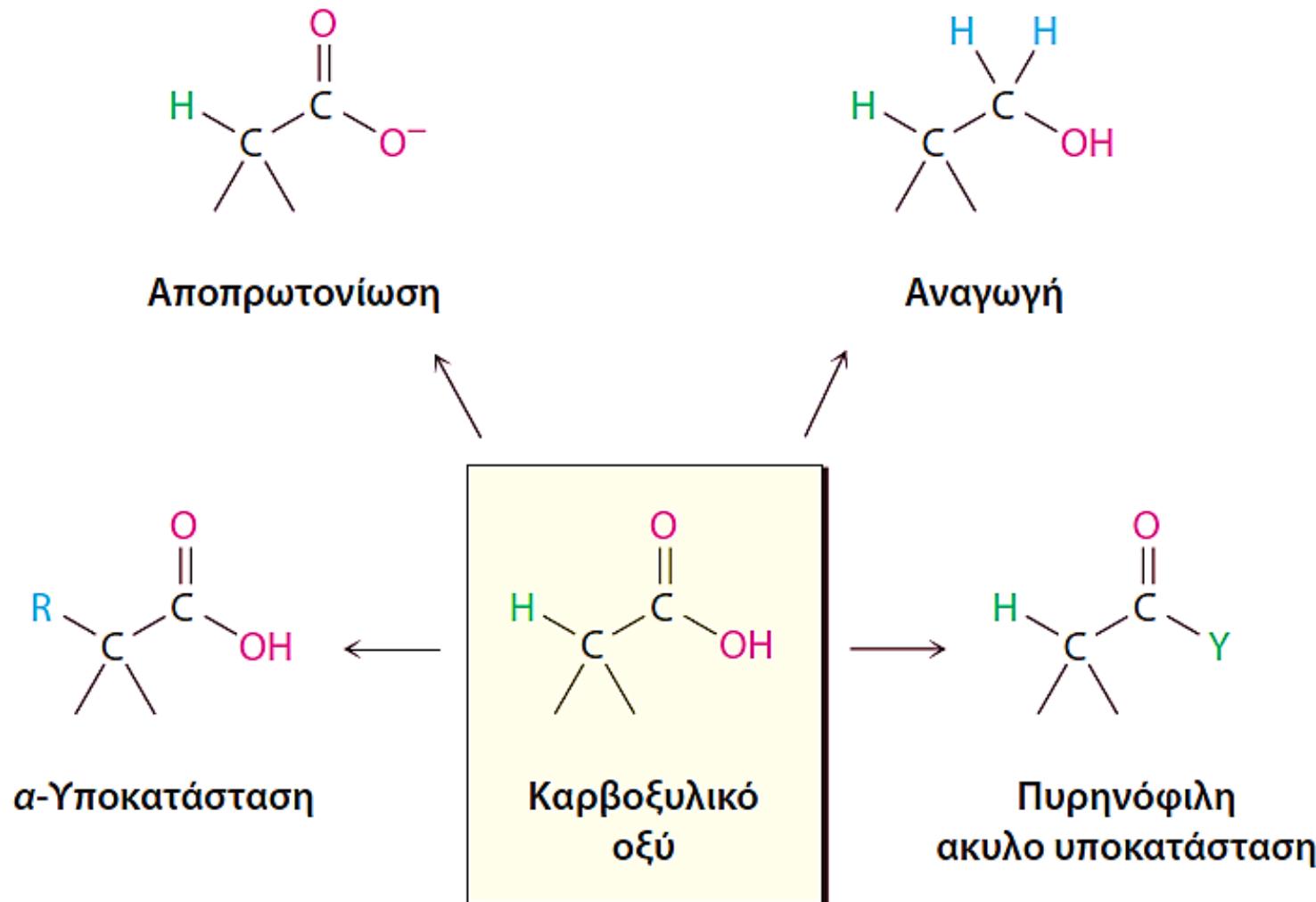
καρβοξυλίωση αντιδραστηρίων Grignard



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

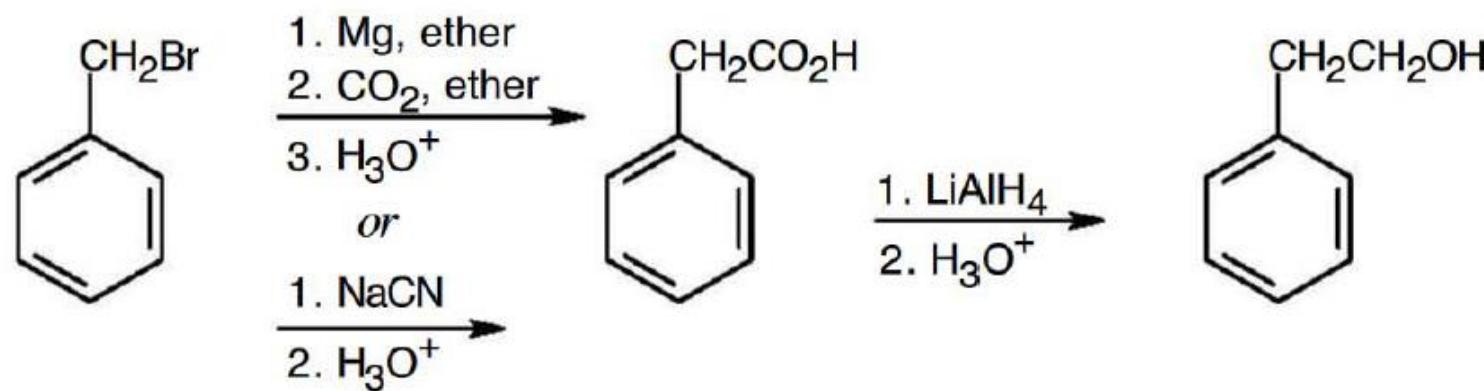
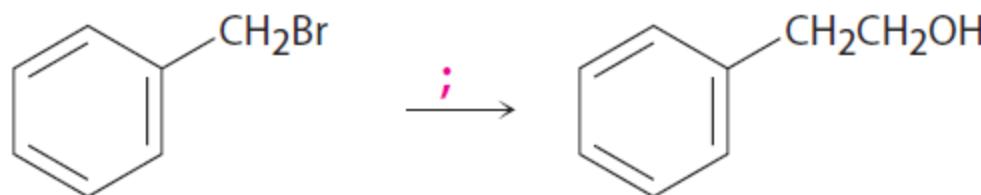
- (α) $(CH_3)_3CCO_2H$ από $(CH_3)_3CCl$
- (β) $CH_3CH_2CH_2CO_2H$ από $CH_3CH_2CH_2Br$

20.6

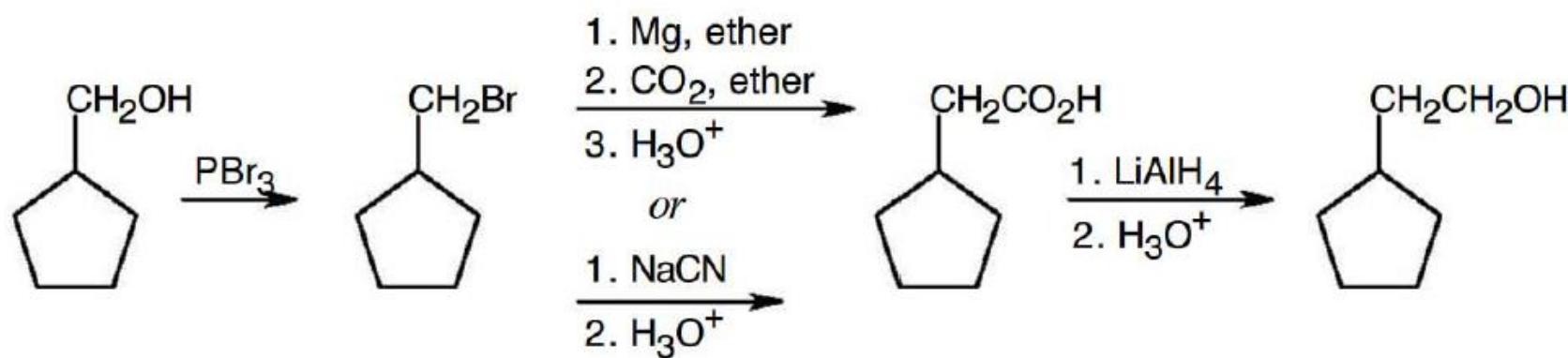


ΕΙΚΟΝΑ 20-2 Ορισμένες γενικές αντιδράσεις των καρβοξυλικών οξέων.

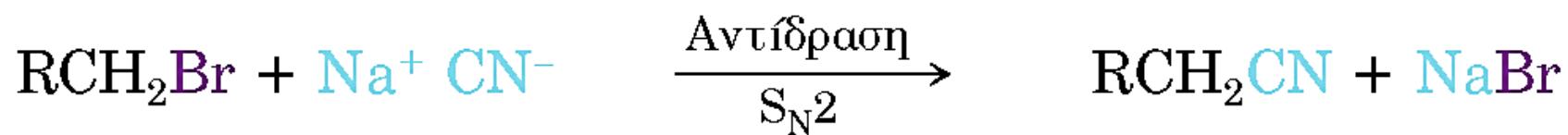
20-11* Πώς θα παρασκευάσετε τη 2-φαινυλαιθανόλη από βενζούλο βρωμίδιο; Απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.



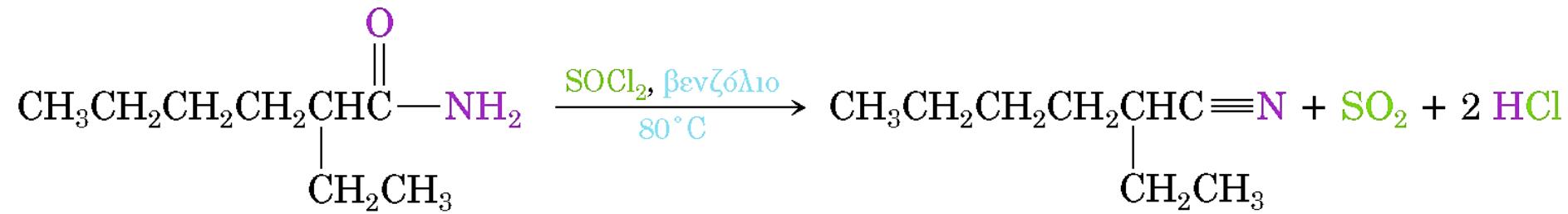
20-12* Πώς θα πραγματοποιήσετε την παρακάτω μετατροπή; Απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.



20.7

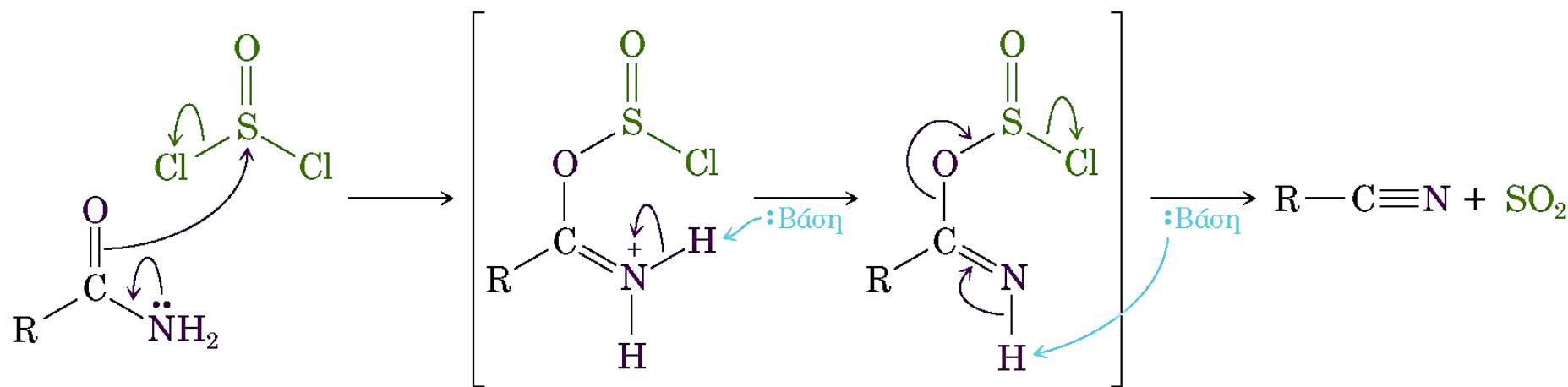


Παρασκευή νιτριλίων



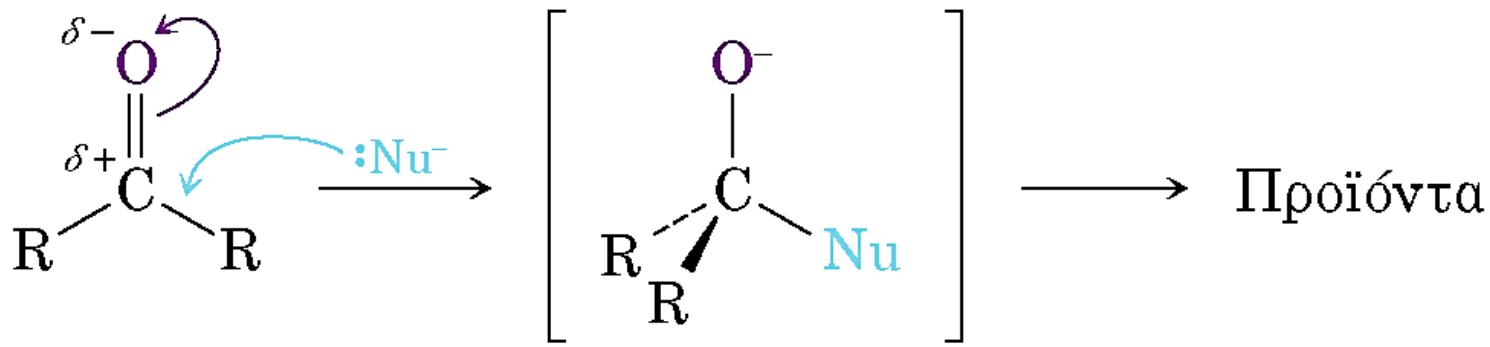
2-Αιθυλοεξαμίδιο

2-Αιθυλοεξανονιτρίλιο (94%)

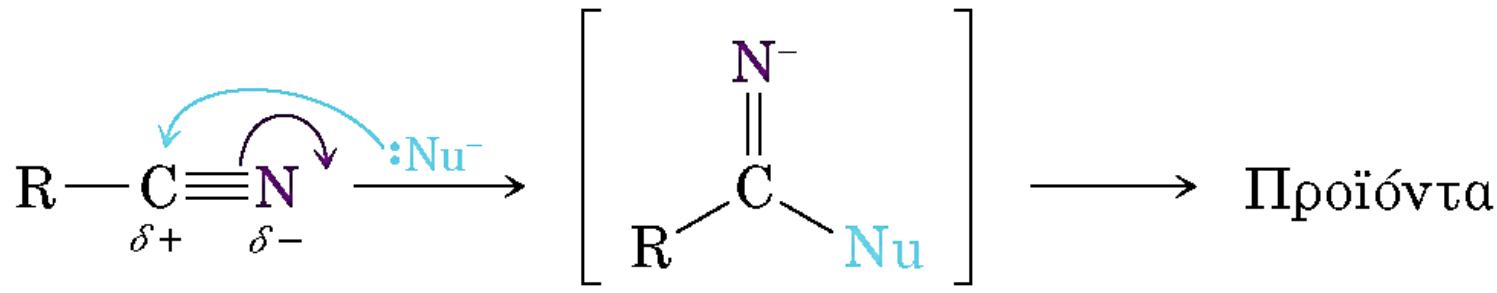


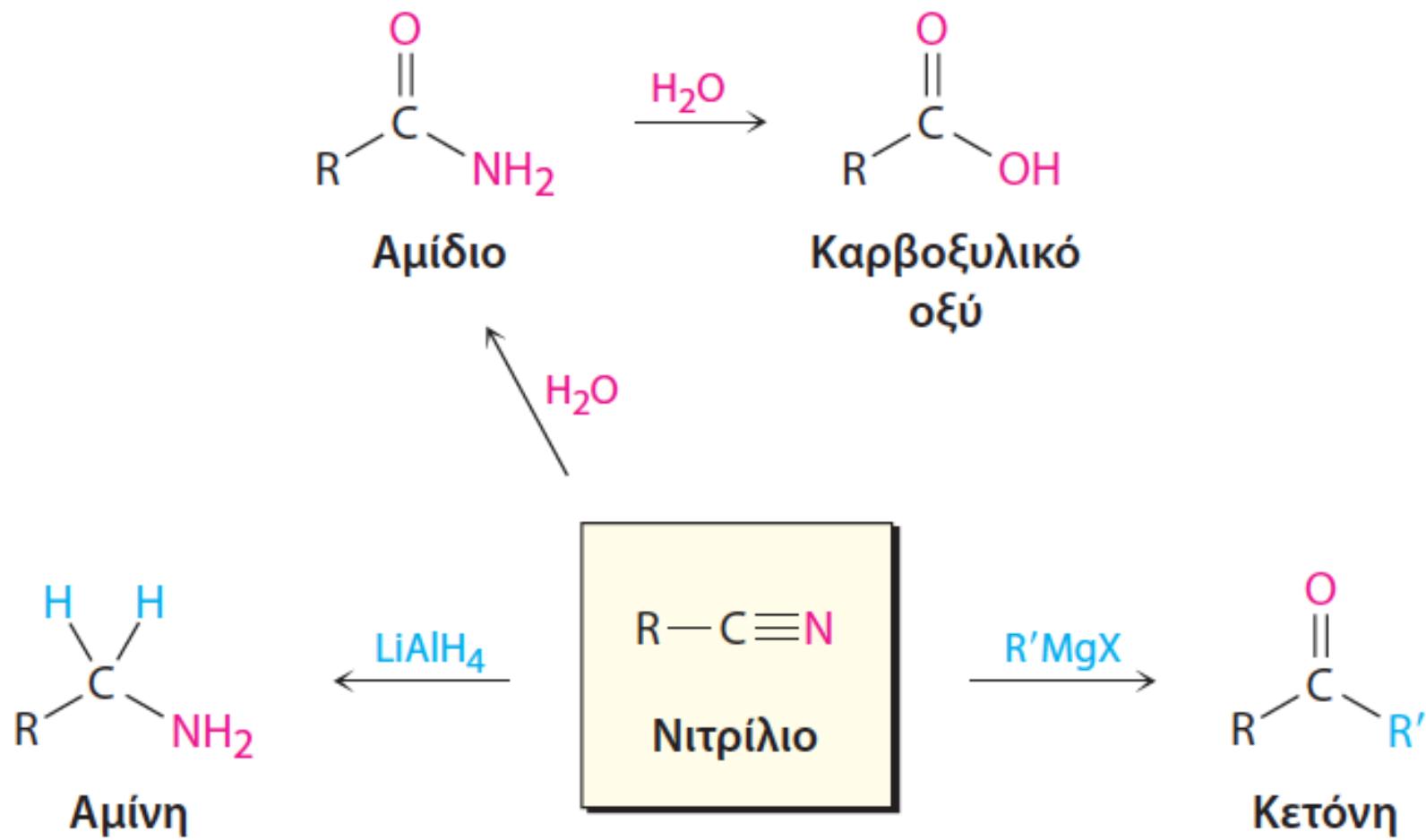
Αντιδράσεις νιτριλίων

Καρβονυλο
ένωση



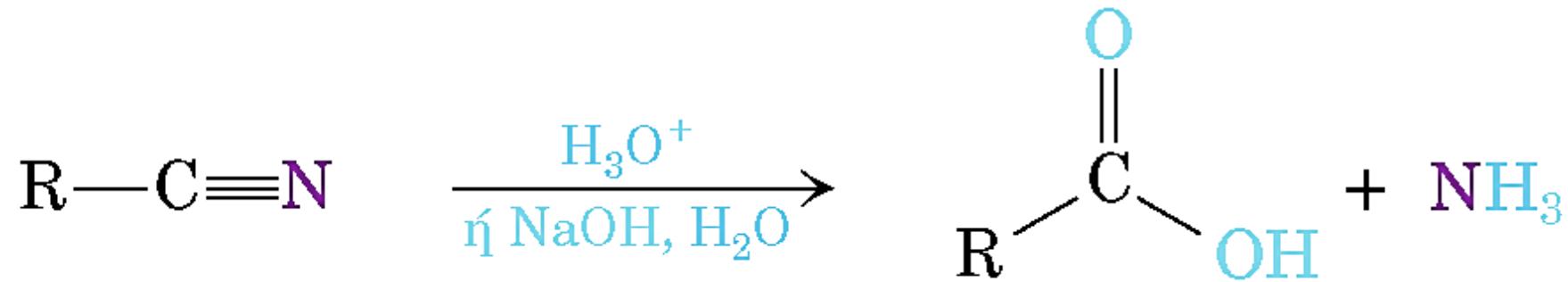
Νιτρίλιο



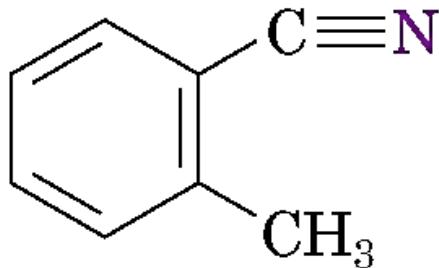


ΕΙΚΟΝΑ 20-3 Μερικές αντιδράσεις των νιτριλίων.

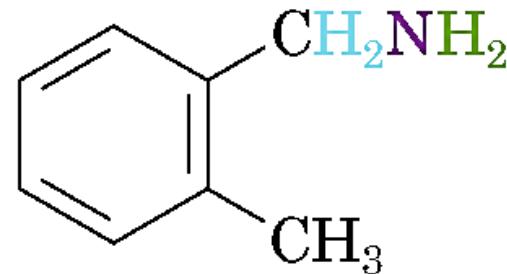
υδρόλυση νιτριλίων

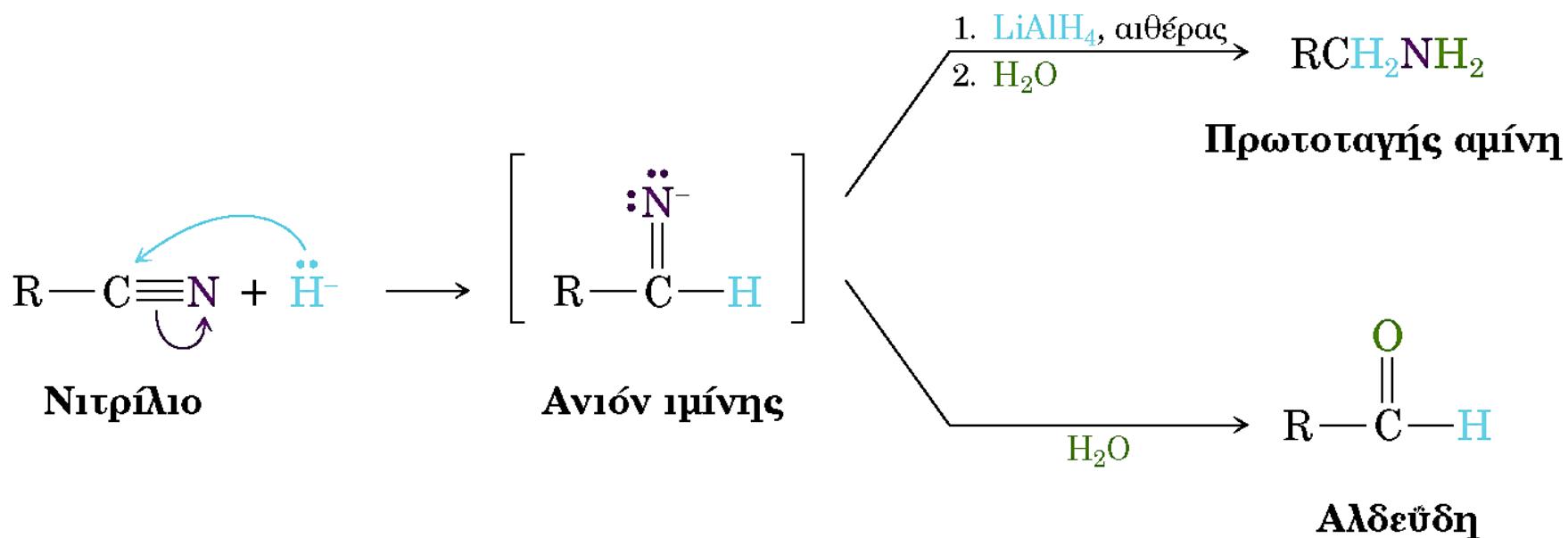


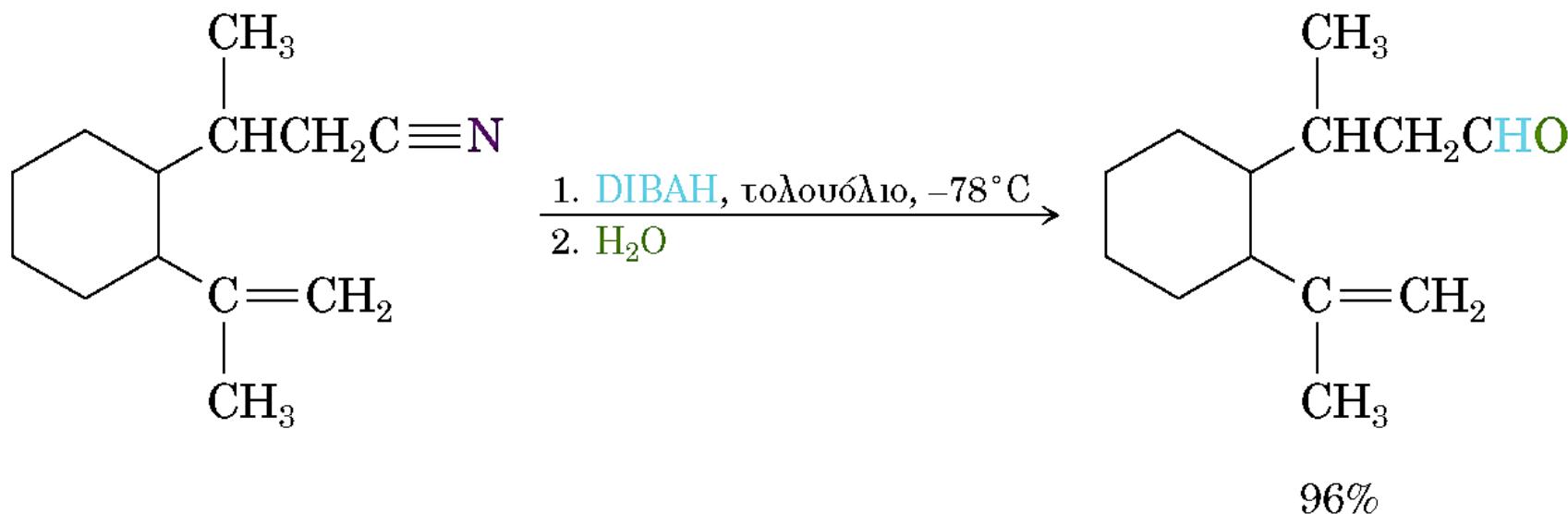
Αναγωγή νιτριλίων



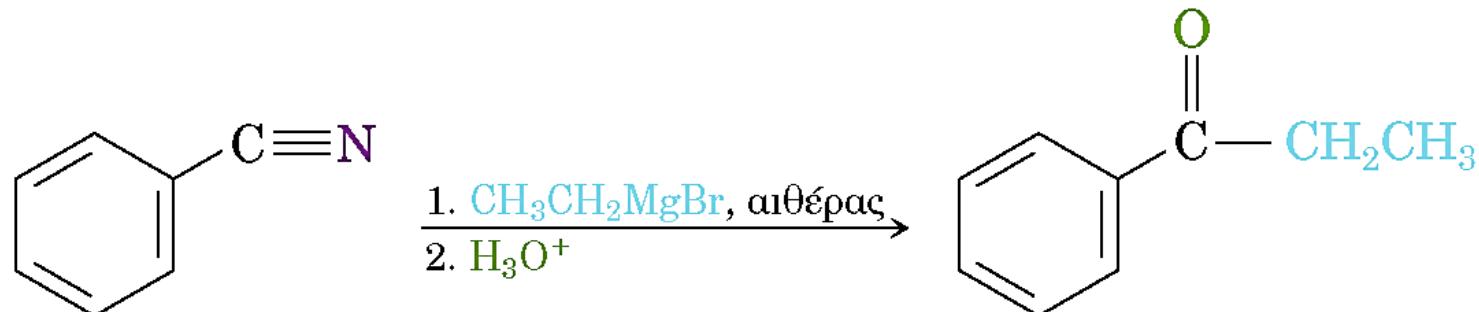
1. LiAlH₄, αιθέρας
2. H₂O





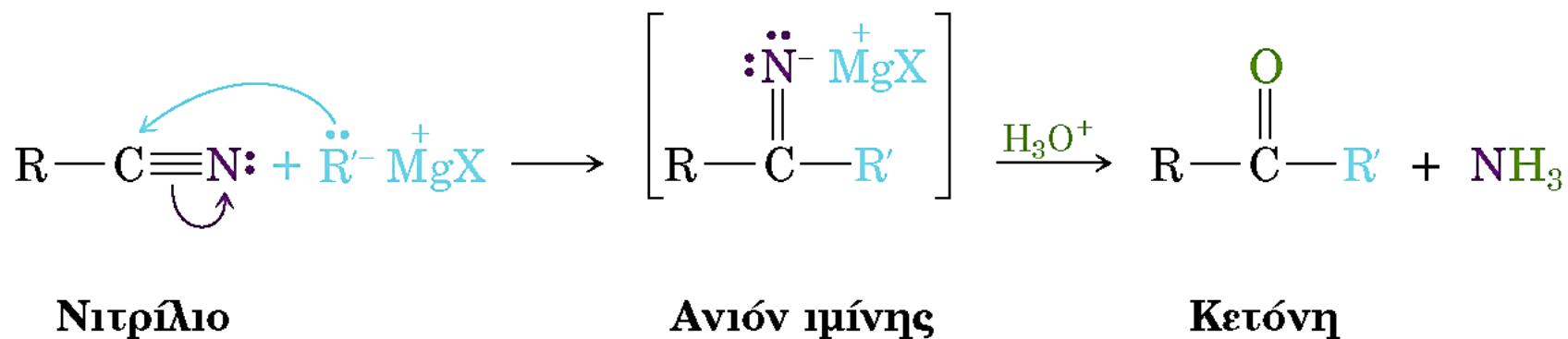


αναγωγή νιτριλίων με Grignard



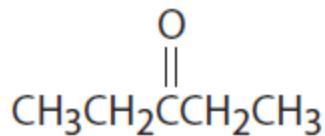
Βενζονιτρίλιο

**Προποφαινόνη
(89%)**

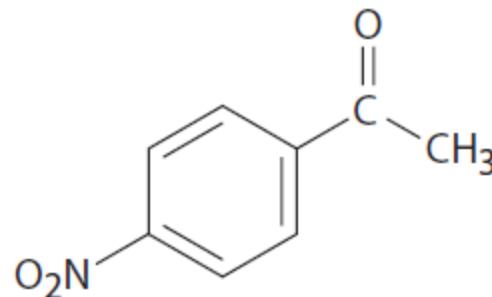


20-13 Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω καρβονυλικές ενώσεις με πρώτη ύλη κάπτοιο νιτρίλιο;

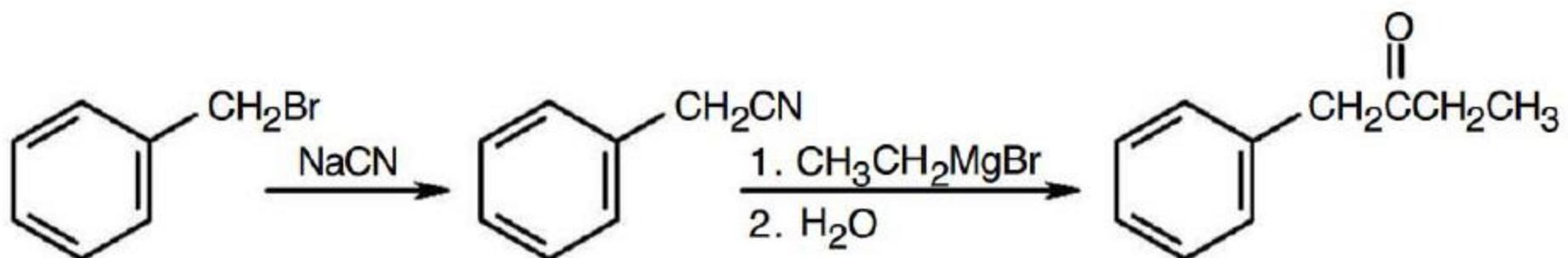
(a)



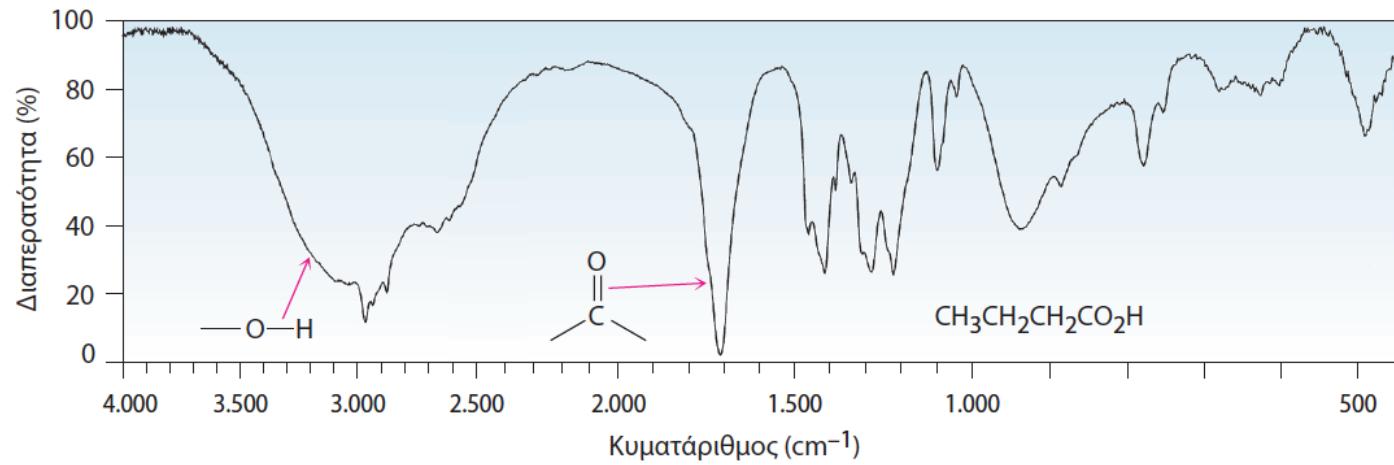
(β)

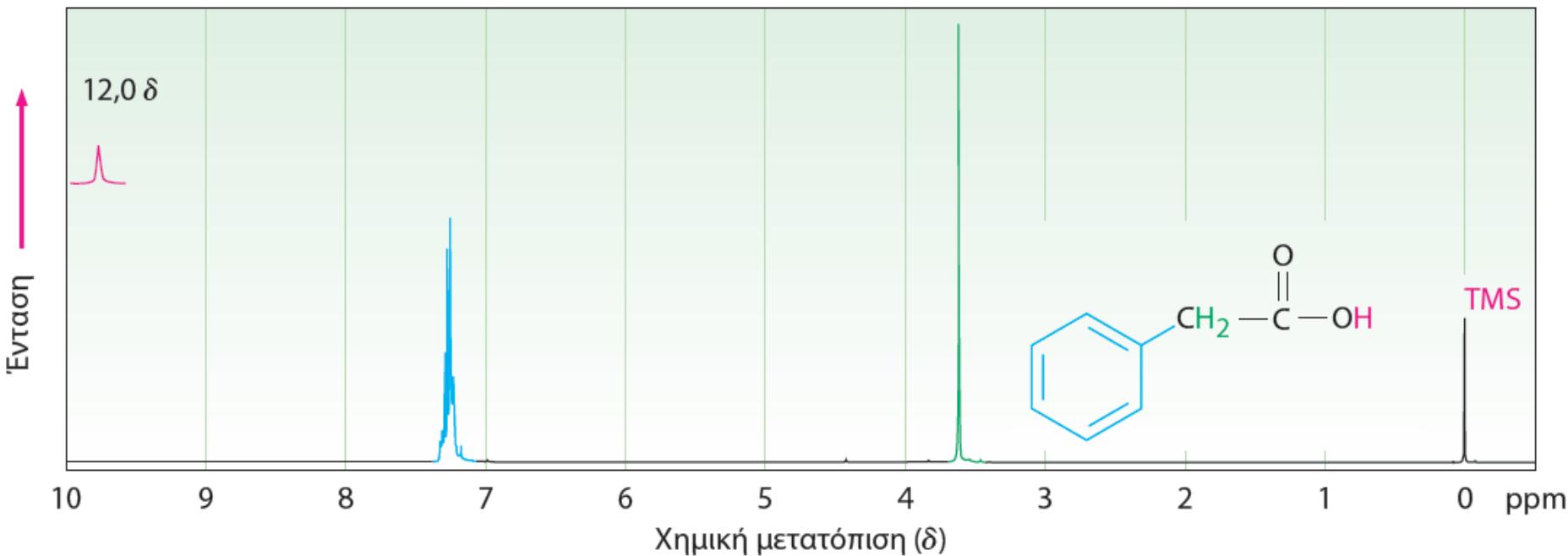


20-14* Πώς θα παρασκευάσετε την 1-φαινυλο-2-βουτανόνη, $C_6H_5CH_2COCH_2CH_3$ από βενζυλο βρωμίδιο, $C_6H_5CH_2Br$; Απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.



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

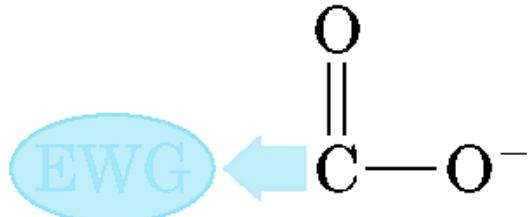




ΕΙΚΟΝΑ 20-6 Φάσμα ^1H NMR του φαινυλοξικού οξέος, $C_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$.

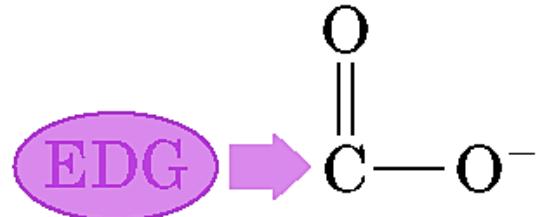
ΚΕΦ.20. ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ & ΝΙΤΡΙΛΙΑ

επανάληψη



Ομάδα δέκτης ηλεκτρονίων
(Electron-withdrawing group)

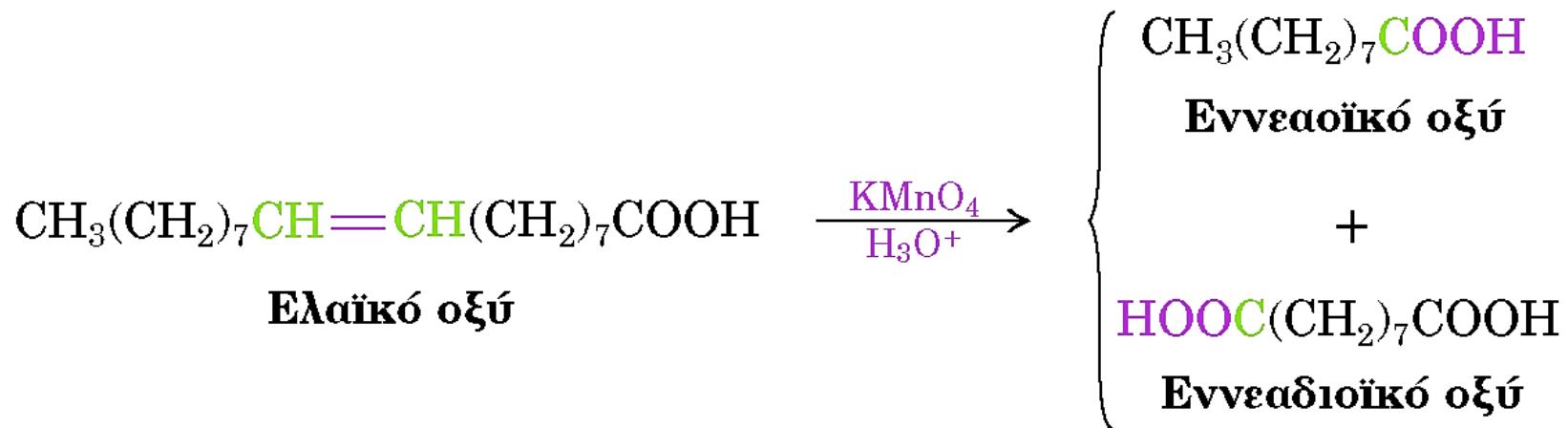
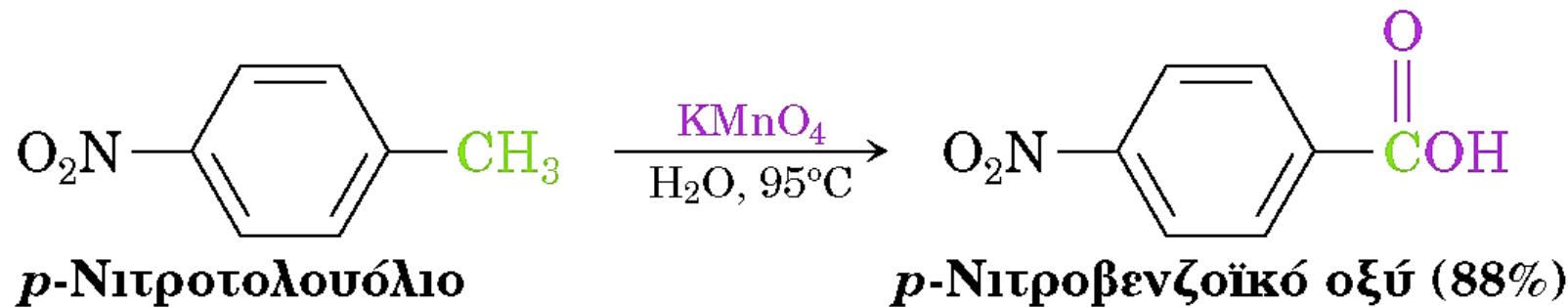
σταθεροποιεί το
καρβοξυλικό ιόν και
αυξάνει την οξύτητα (K_a)
του οξέος



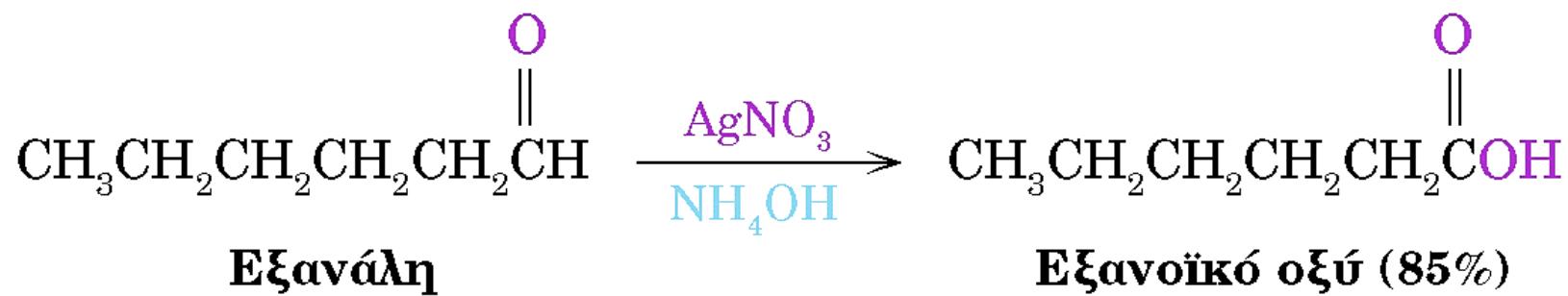
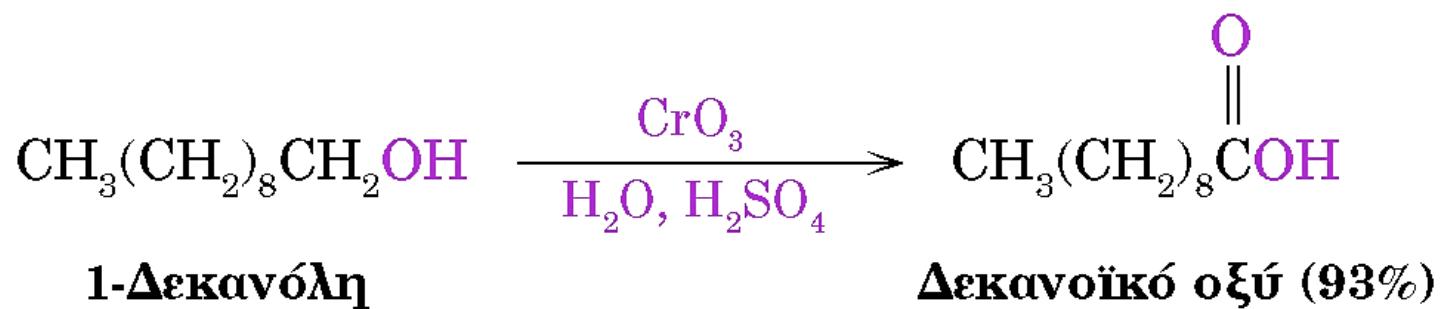
Ομάδα δότης ηλεκτρονίων
(Electron-donating group)

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

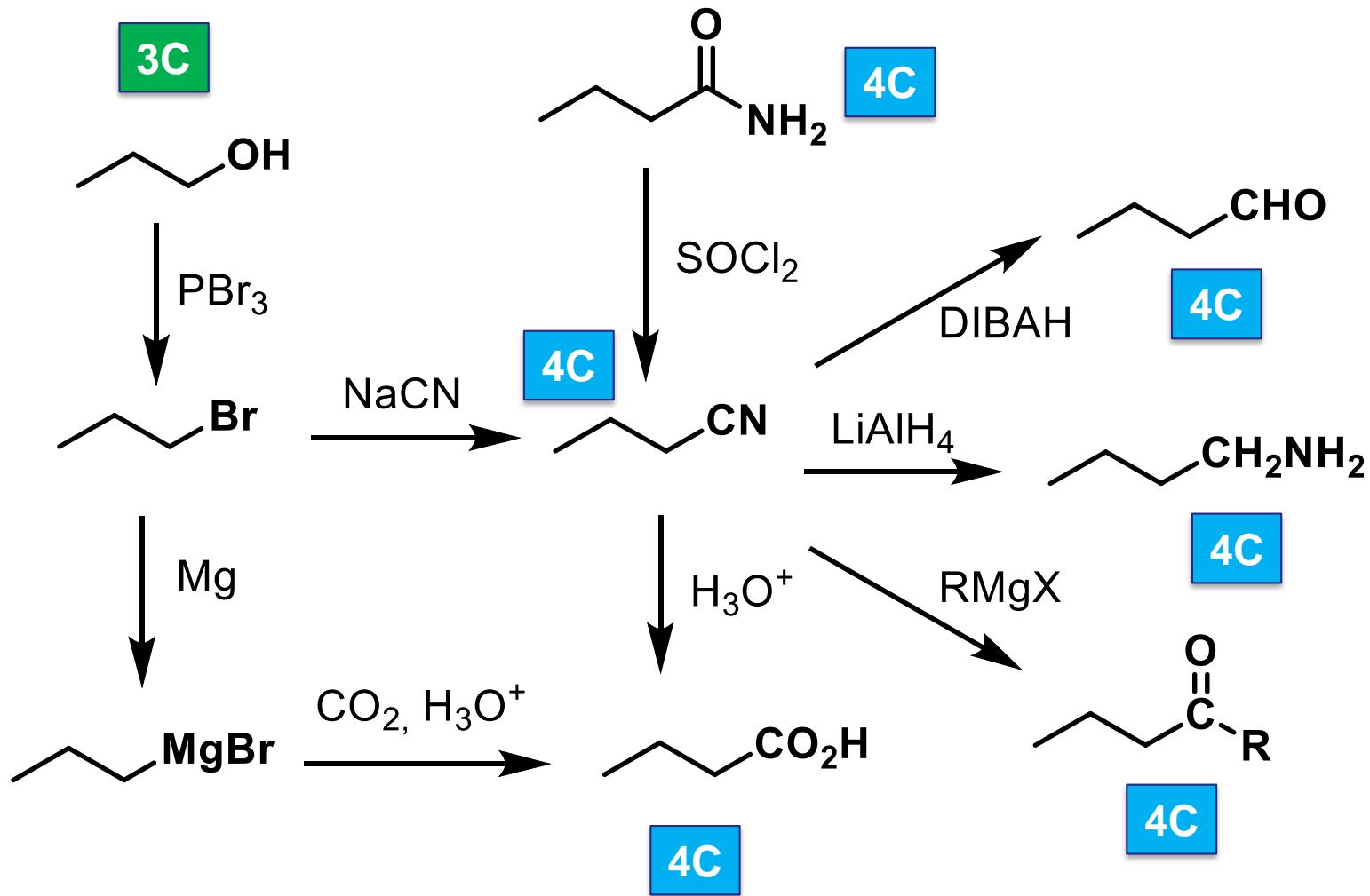
✓ Πώς συνθέτουμε @ οξείδωση ανθρακικής αλυσίδας



- ✓ Πώς συνθέτουμε @ οξείδωση αλκοόλης/αλδεΰδης

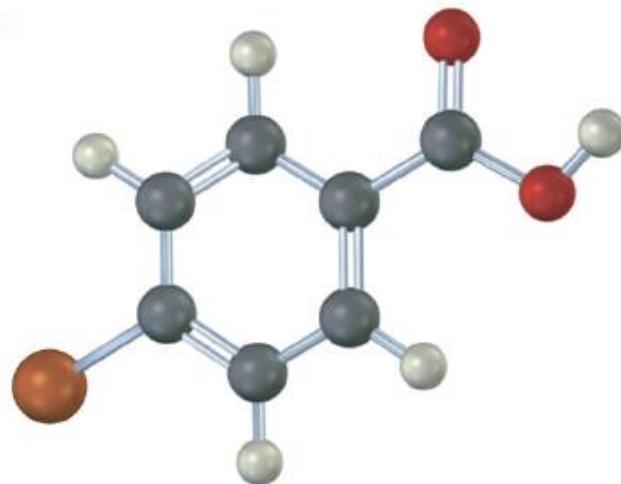


✓ Πώς αντιδρούμε

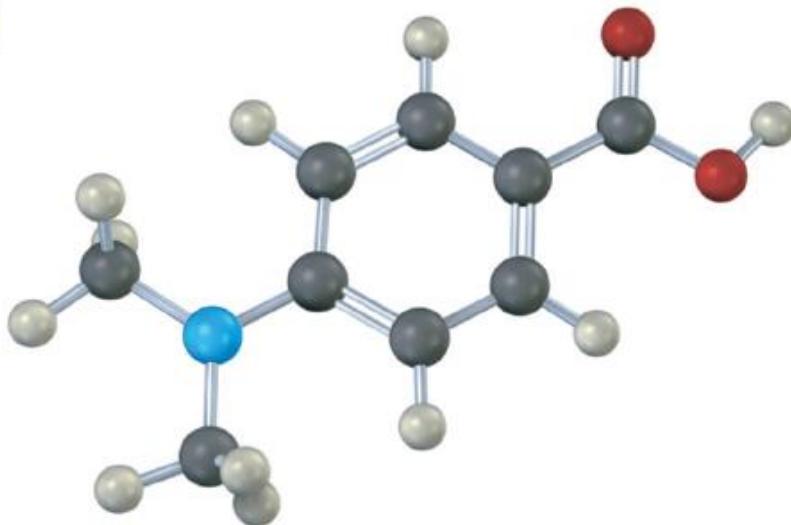


20-18 Θα αναμένατε τα παρακάτω καρβοξυλικά οξέα να είναι περισσότερο ή λιγότερο όξινα από το βενζοϊκό οξύ; Εξηγήστε. (Καφεκόκκινο = Br).

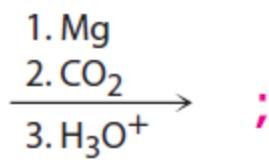
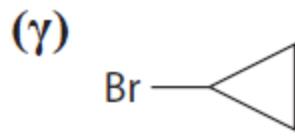
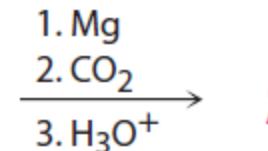
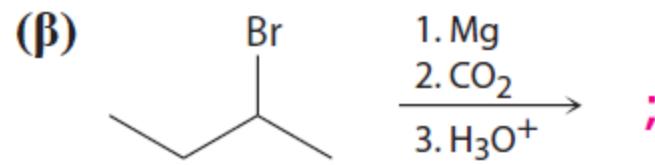
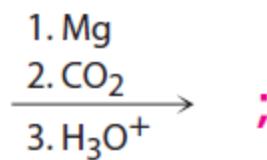
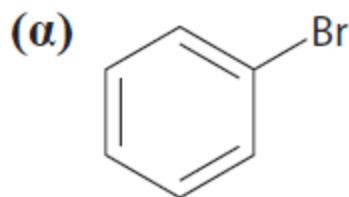
(a)



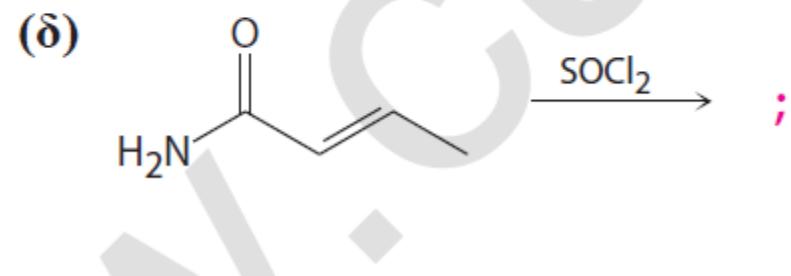
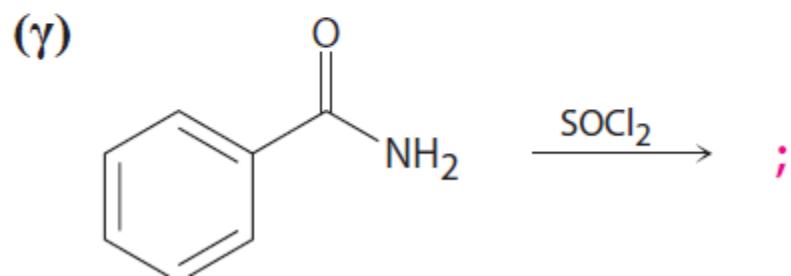
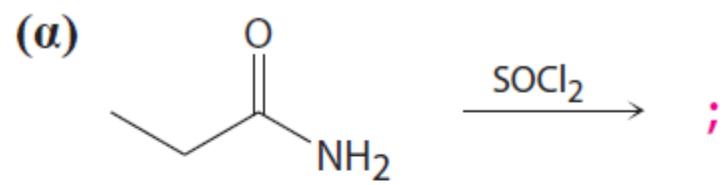
(β)



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

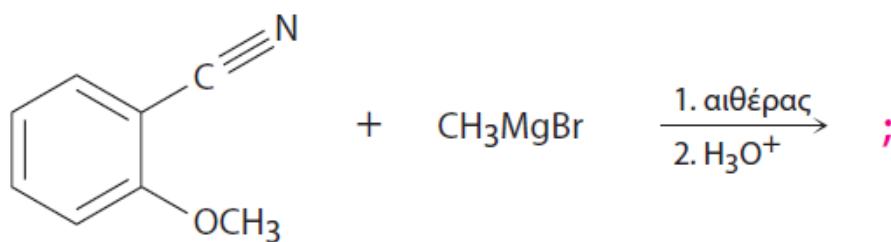


20-22 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις.

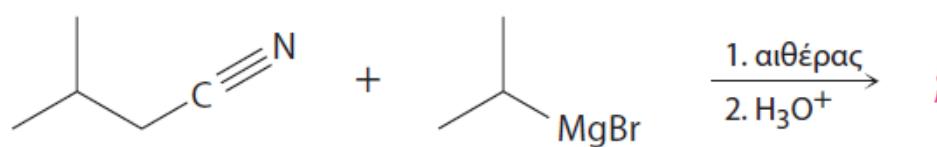


20-24 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και περιγράψτε πλήρως τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις.

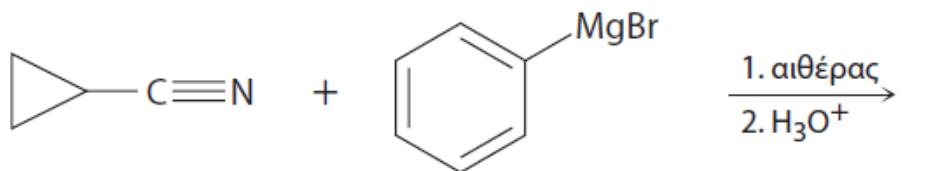
(α)



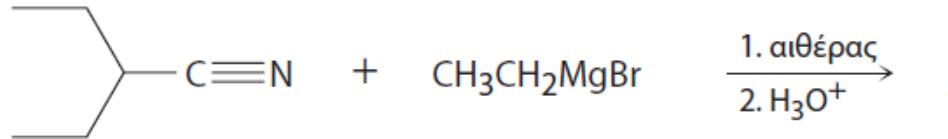
(β)



(γ)



(δ)



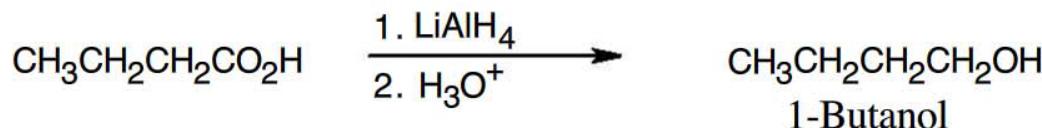
20-36 Κατατάξτε τις ενώσεις σε κάθε ομάδα κατά σειρά αυξανόμενης οξύτητας:

- (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

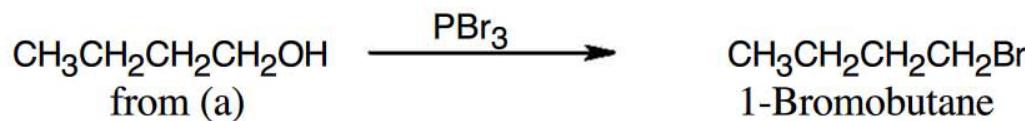
20-43* Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις με πρώτη ύλη το βουτανοϊκό οξύ; Περιγράψτε κάθε στάδιο υποδεικνύοντας τα απαιτούμενα αντιδραστήρια.

- (α) 1-Βουτανόλη (β) 1-Βρωμοβουτάνιο (γ) Πεντανοϊκό οξύ
- (δ) 1-Βουτένιο (ε) Οκτάνιο

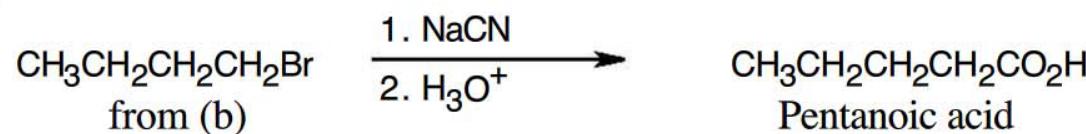
(a)



(b)

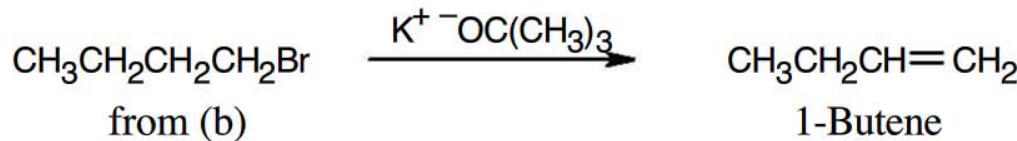


(c)

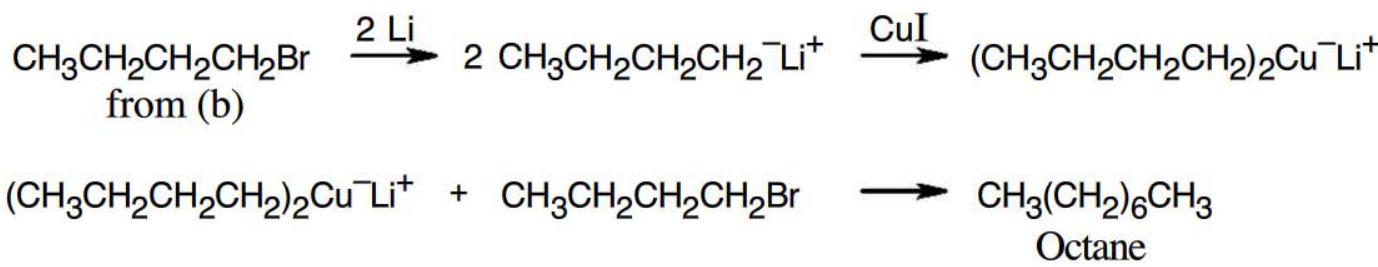


Grignard carboxylation can also be used.

(d)



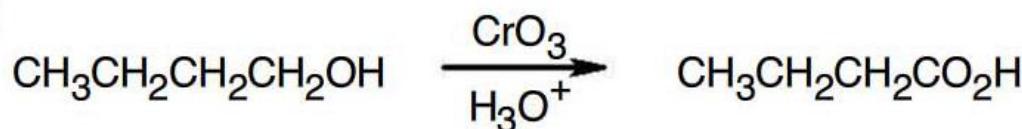
(e)



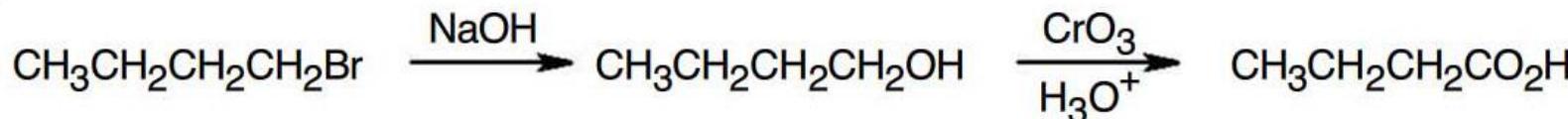
20-44* Πώς θα μετατρέψετε κάθε μία από τις παρακάτω ενώσεις σε βουτανοϊκό οξύ;
Περιγράψτε κάθε στάδιο υποδεικνύοντας τα απαιτούμενα αντιδραστήρια.

- (α) 1-Βουτανόλη (β) 1-Βρωμοβουτάνιο (γ) 1-Βουτένιο
- (δ) 1-Βρωμοπροπάνιο (ε) 4-Οκτένιο

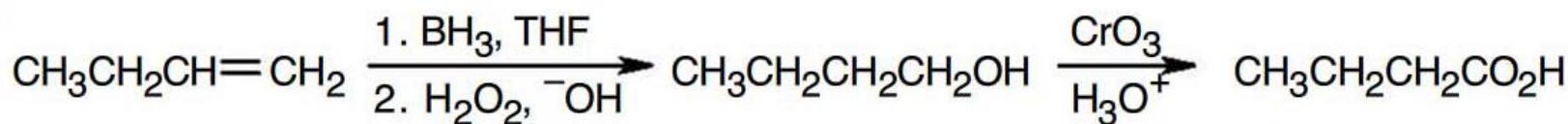
(a)



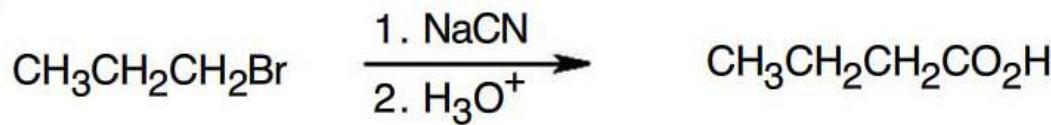
(b)



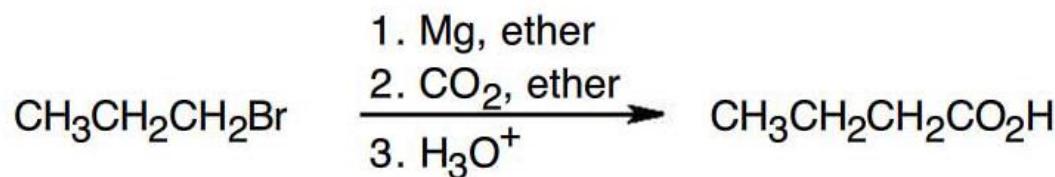
(c)



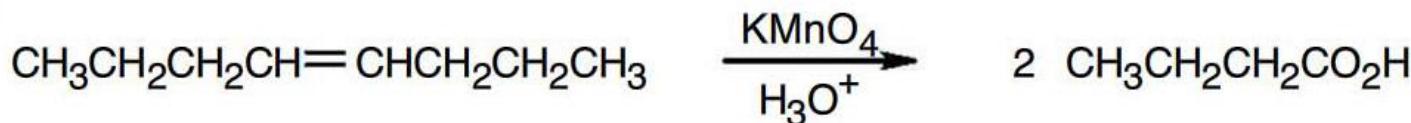
(d)



or

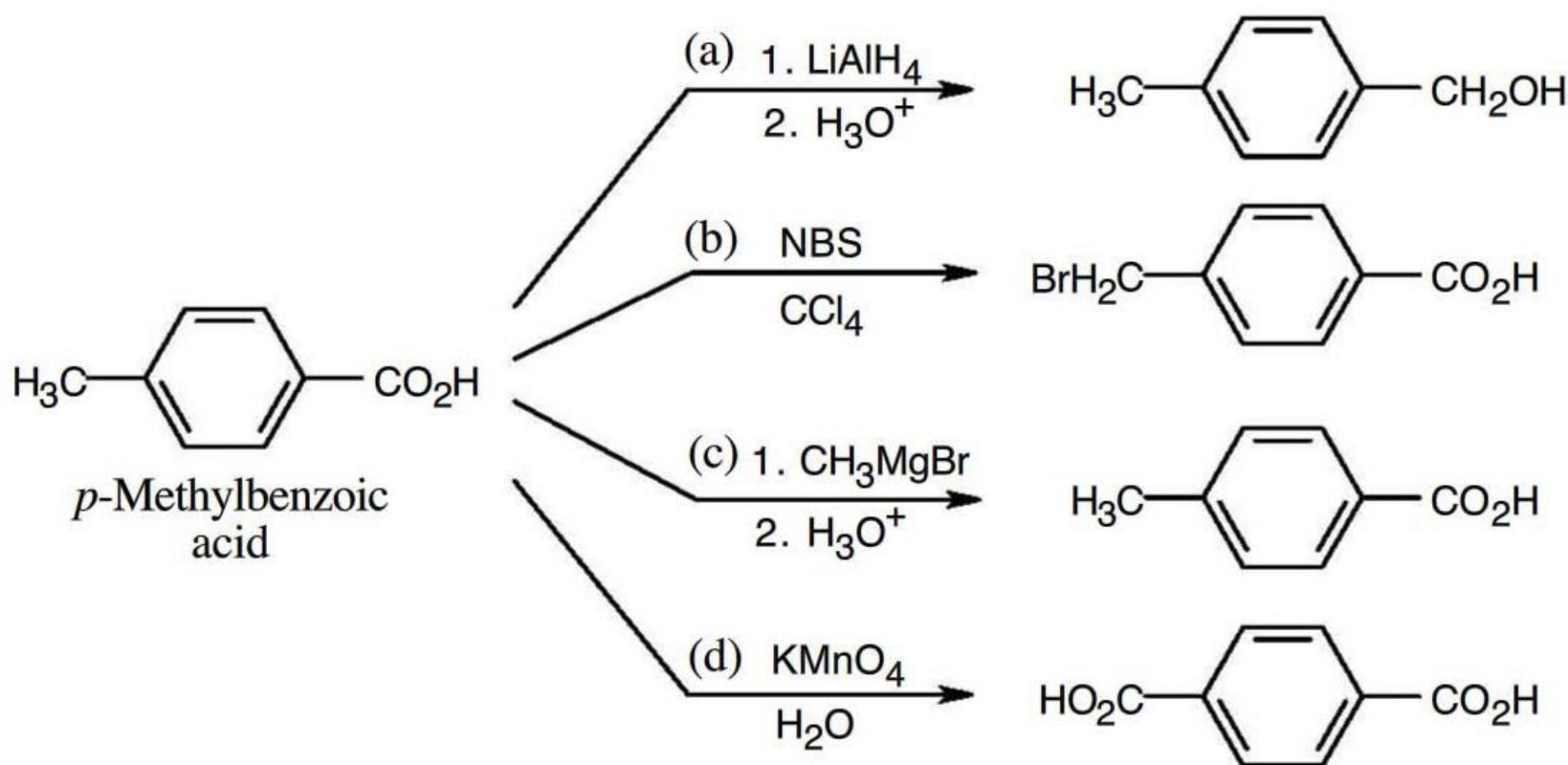


(e)

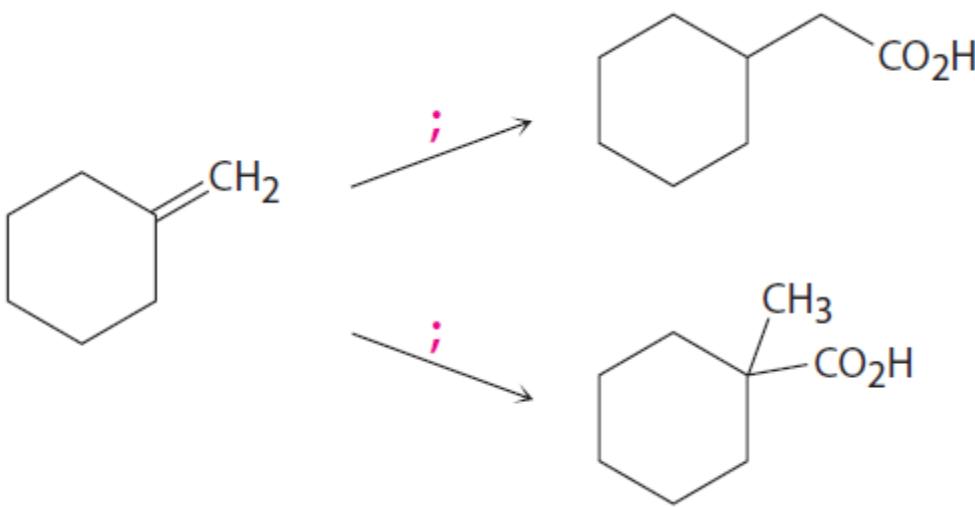


20-47* Προβλέψτε το προϊόν της αντίδρασης του *p*-μεθυλοβενζοϊκού οξέος με κάθε ένα από τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

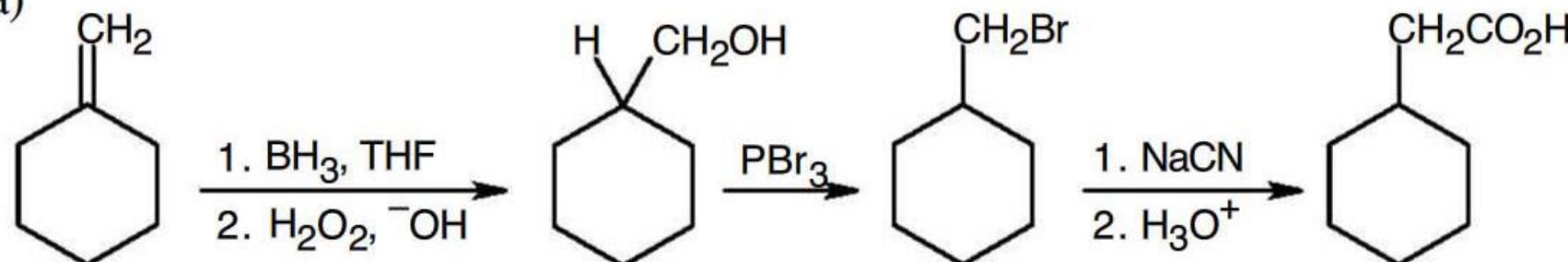
- (α) LiAlH_4 , κατόπιν H_3O^+ (β) *N*-Βρωμοσουκινιμίδιο σε CCl_4
- (γ) CH_3MgBr σε αιθέρα, κατόπιν H_3O^+ (δ) KMnO_4 , H_3O^+



20-49* Πώς θα πραγματοποιήσετε τους παρακάτω μετασχηματισμούς;

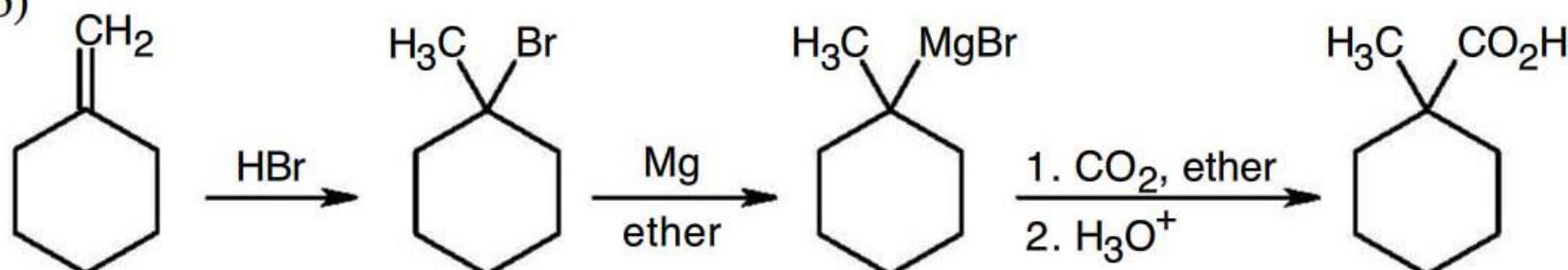


(a)

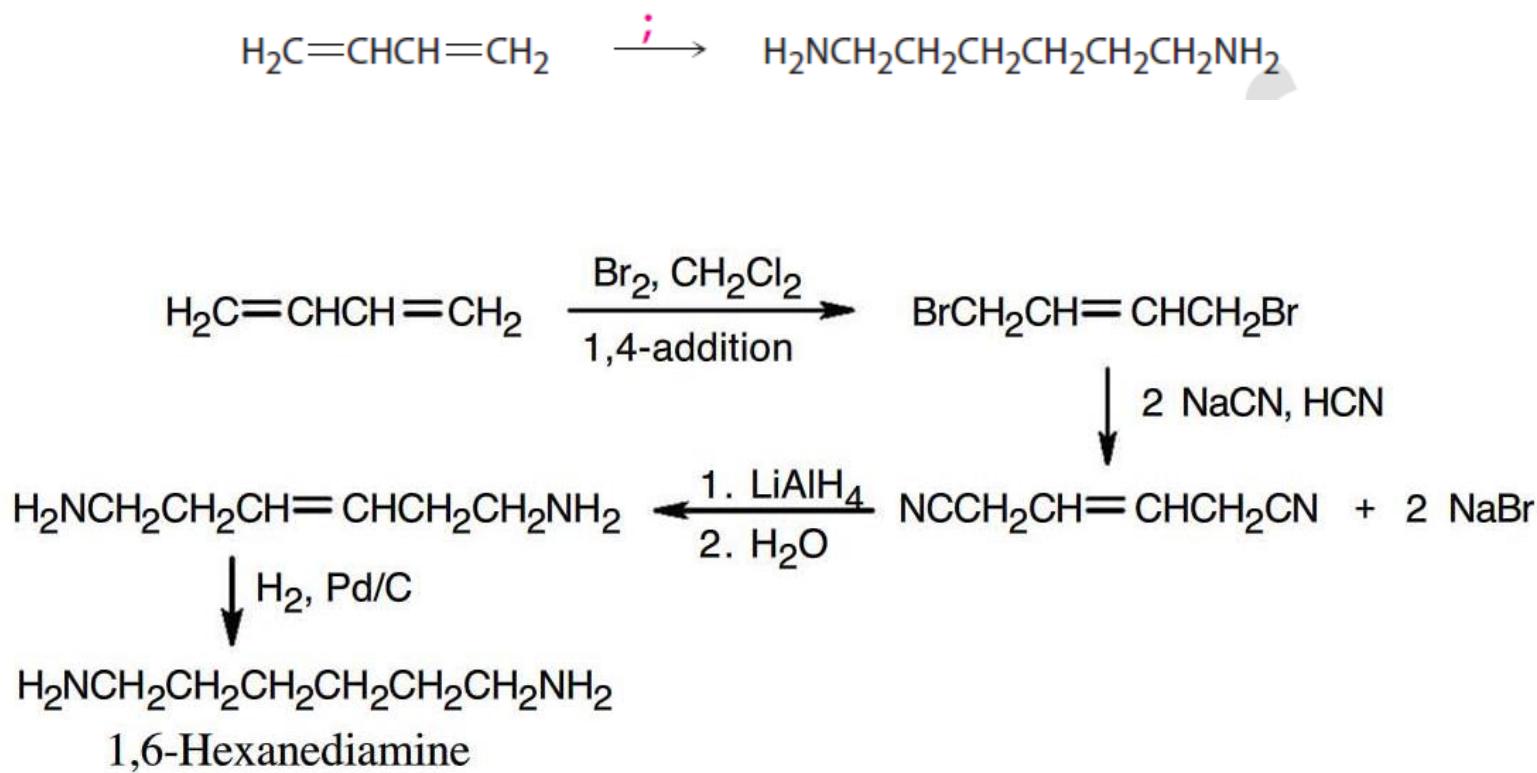


Grignard carboxylation can also be used to form the carboxylic acid.

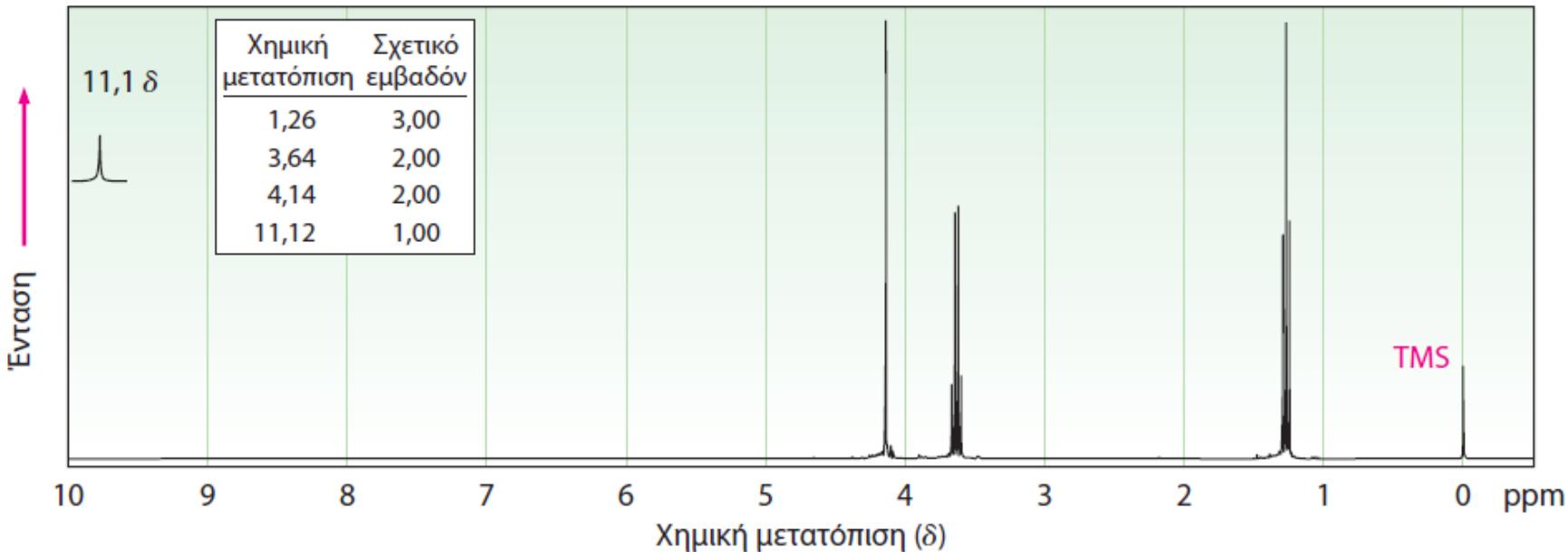
(b)



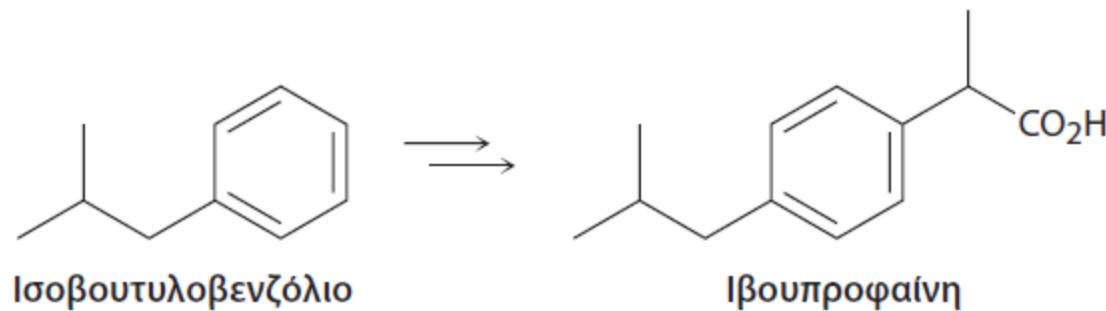
20-51* Η 1,6-εξανοδιαμίνη, η πρώτη ύλη για την παρασκευή του νάιλον, παρασκευάζεται με πρώτη ύλη από το 1,3-βουταδιένιο. Πώς θα πραγματοποιήσετε αυτή τη σύνθεση;

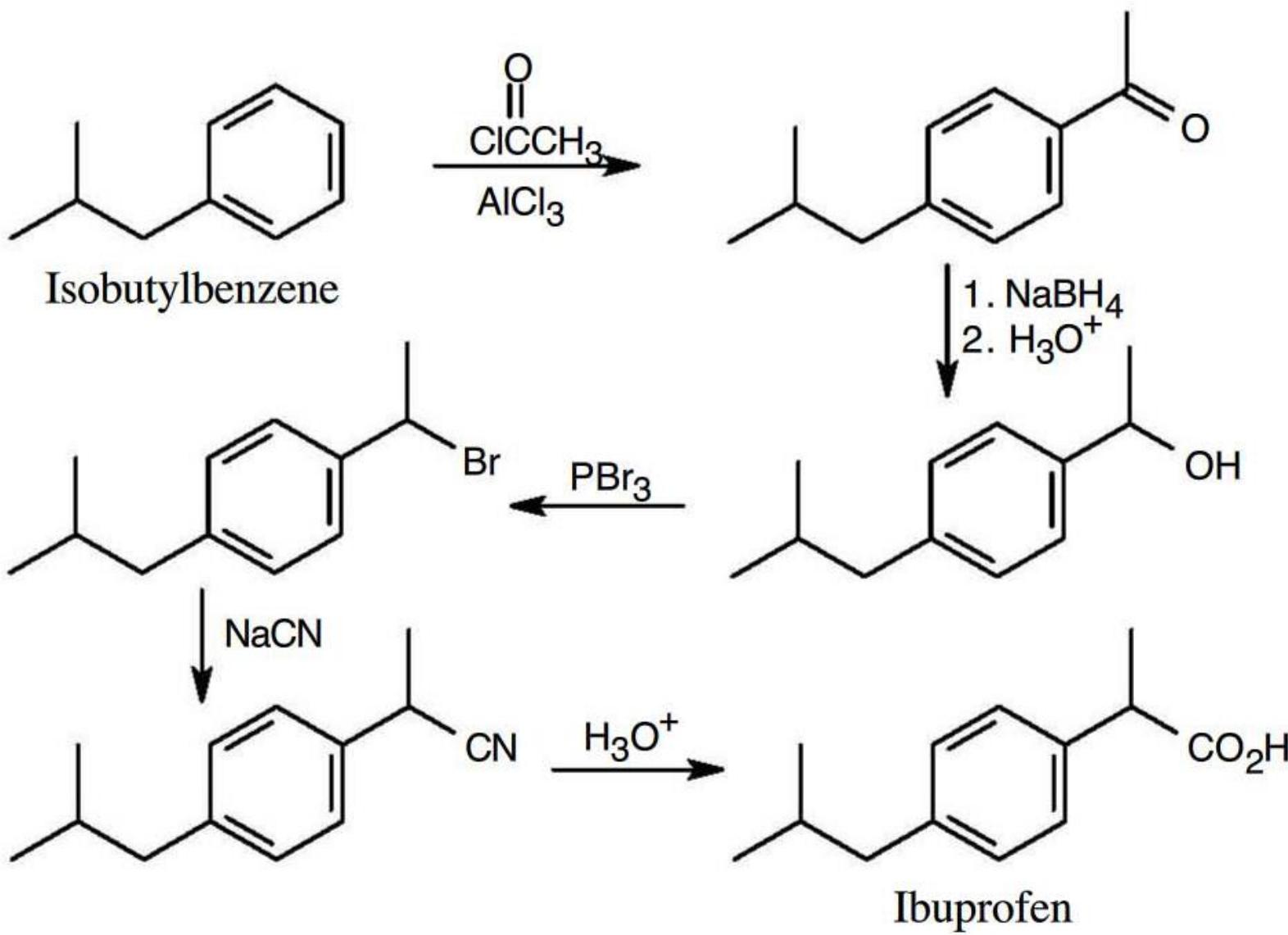


20-56 Η ένωση **A**, $C_4H_8O_3$, εμφανίζει απορροφήσεις στο φάσμα υπερύθρου στα 1.710 cm^{-1} και στην περιοχή 2.500 έως 3.100 cm^{-1} , και έχει το παρακάτω φάσμα 1H NMR. Προτείνετε μια δομή για την ένωση **A**.

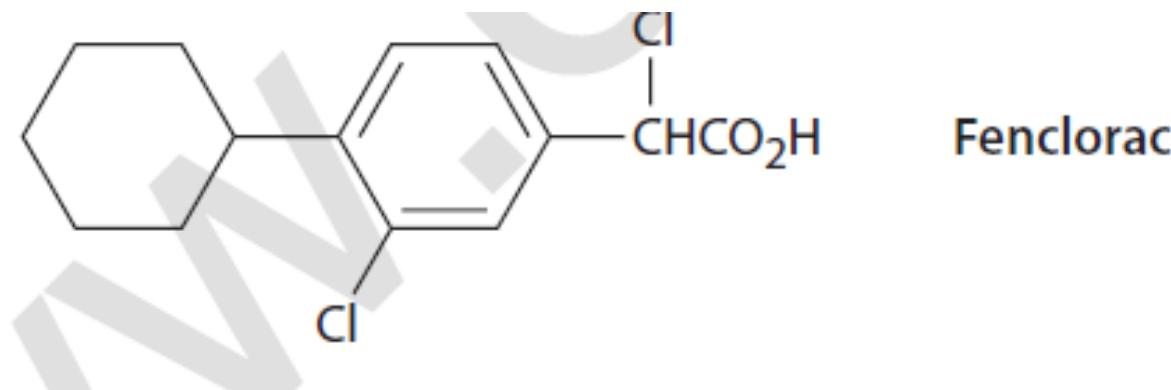


20-58* Πώς θα παρασκευάσετε το αντιφλεγμονώδες φάρμακο ιβουπροφαίνη με πρώτη ύλη το ισοβουτυλοβενζόλιο; Απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.





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



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

