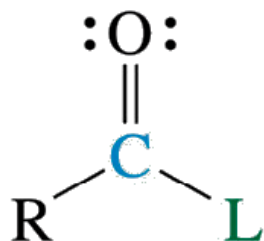


# Παράγωγα Καρβοξυλικών Οξέων: Υποκατάσταση στον άνθρακα του C=O



Παράγωγο  
καρβοξυλικού οξέος

## Παράγωγα των καρβοξυλικών οξέων



Ακυλα-  
λογονίδιο



Ανυδρίτης



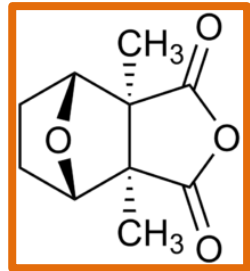
Εστέρας



Αμίδιο

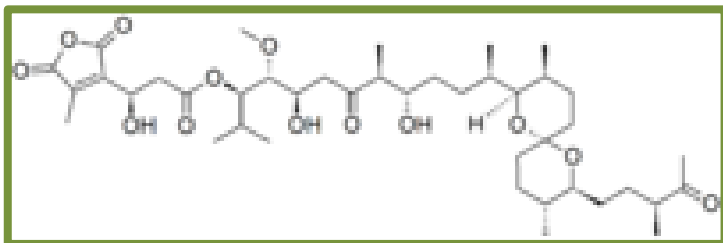
R-CN

Νιτρίλια



**Cantharidin**

**2,6-Dimethyl-4,10-dioxatricyclo-  
[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decane-3,5-dione**

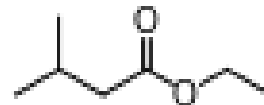


**Tautomycin**

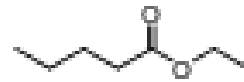
**[(1R,2R,3R,6S,7S,10R)-10-[(2S,3S,6R,8S,9R)-3,9-dimethyl-8-  
[(3S)-3-methyl-4-oxo-pentyl]-1,7-dioxaspiro[5.5]undecan-2-yl]-  
3,7-dihydroxy-1-isopropyl-2-methoxy-6-methyl-5-oxo-undecyl]  
(3R)-3-hydroxy-3-(4-methyl-2,5-dioxo-3-furyl)propanoate**



Butyl acetate



Ethyl isovalerate



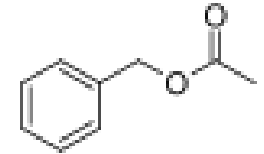
Ethyl pentanoate



Pentyl pentanoate



Benzyl acetate



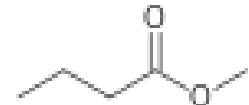
Ethyl butyrate



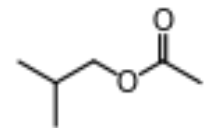
Ethyl formate



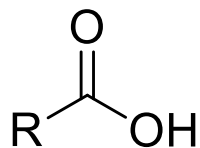
Methyl butyrate



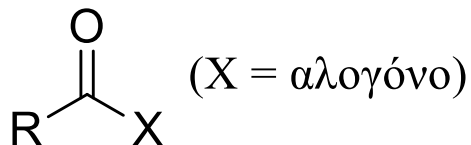
Isobutyl acetate



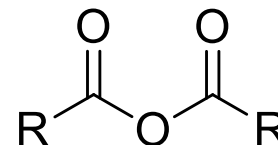
# Παράγωγα Καρβοξυλικών Οξέων



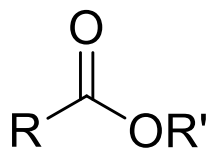
Καρβοξυλικά Οξέα



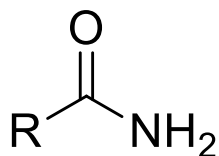
Αλογονίδα Οξέων



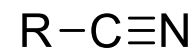
Ανυδρίτες Οξέων



Εστέρες



Αμίδια



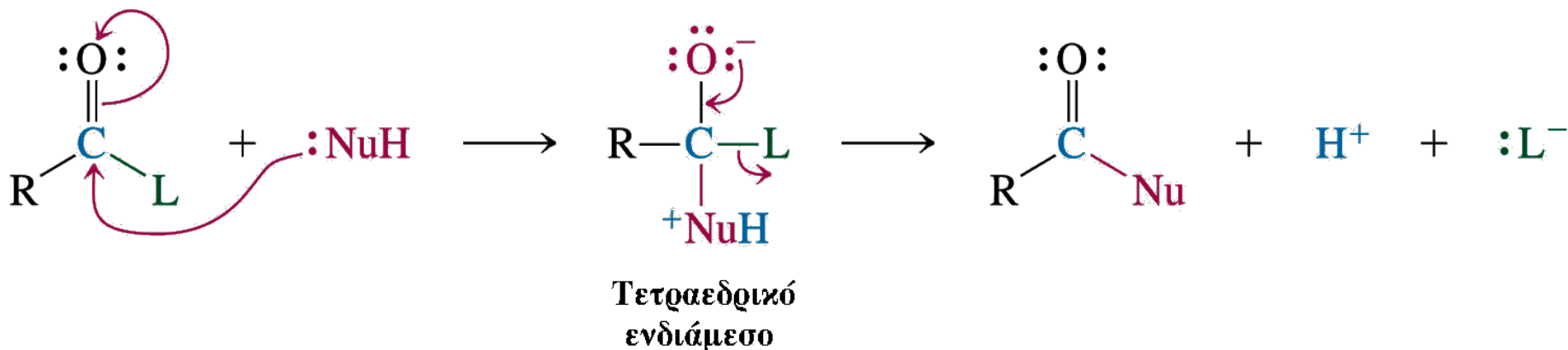
Νιτρίλια



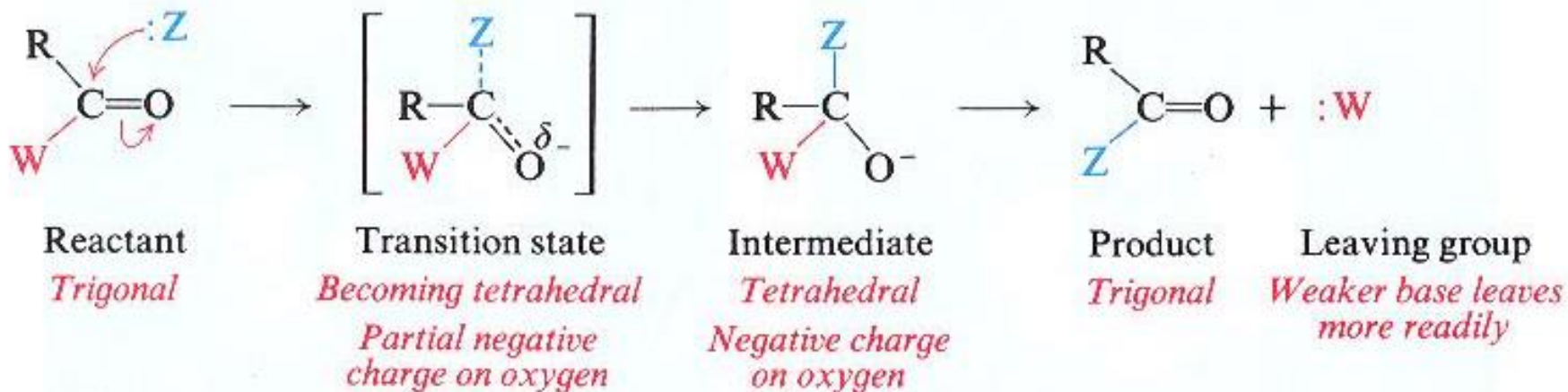
## Πίνακας 21.1 Ονοματολογία παραγώγων καρβοξυλικών οξέων

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	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	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)

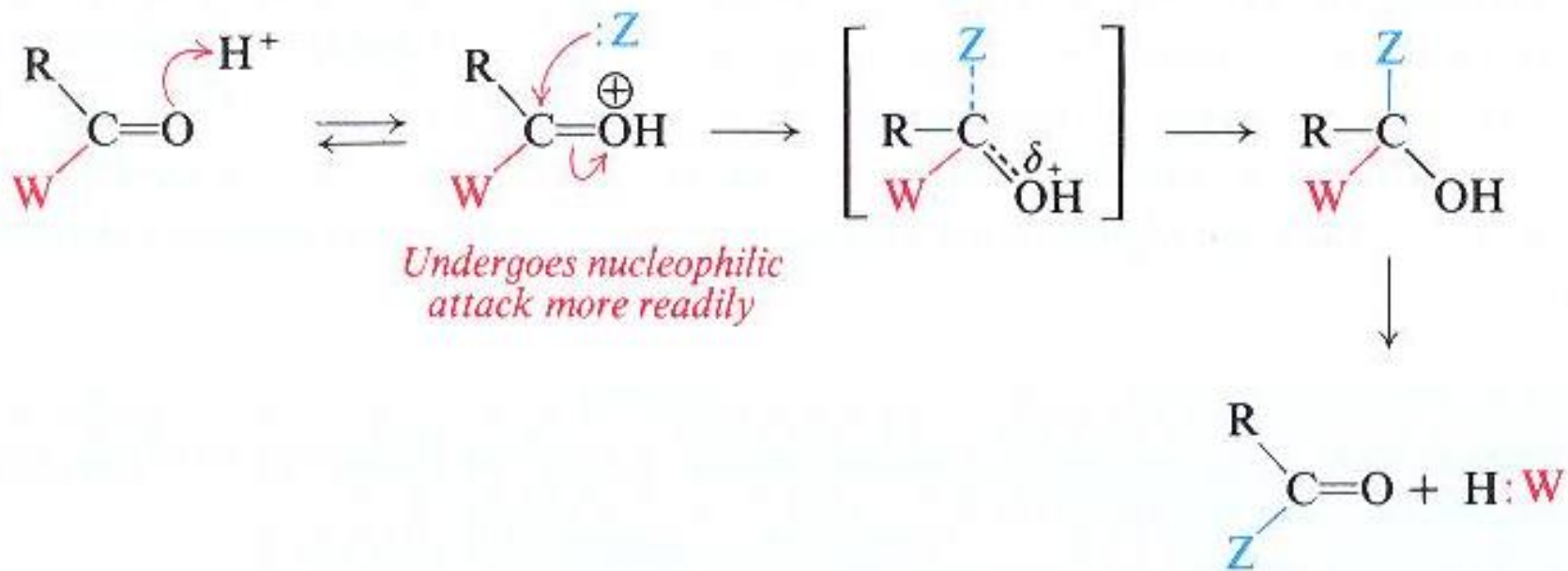
## Προσθήκη-απόσπαση σε παράγωγα των καρβοξυλικών οξέων



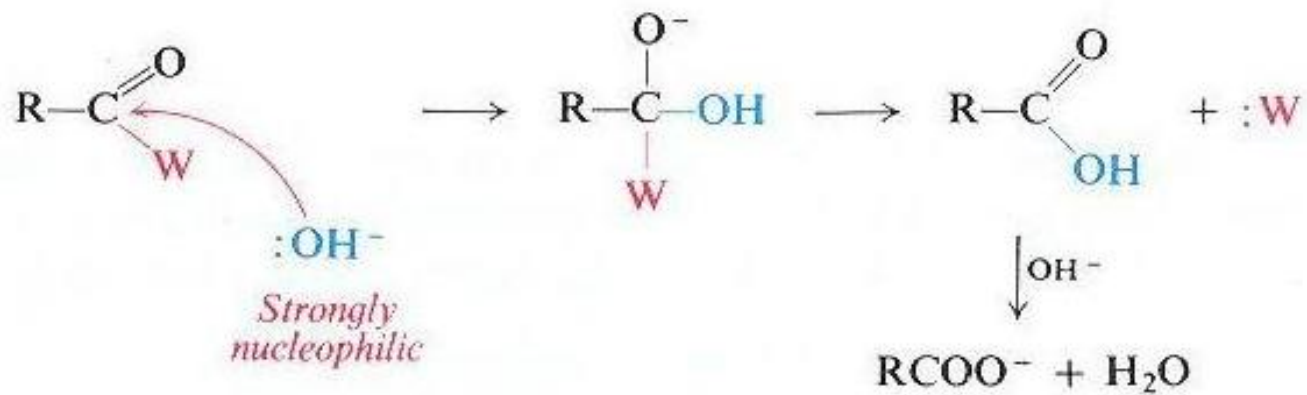
## Nucleophilic acyl substitution



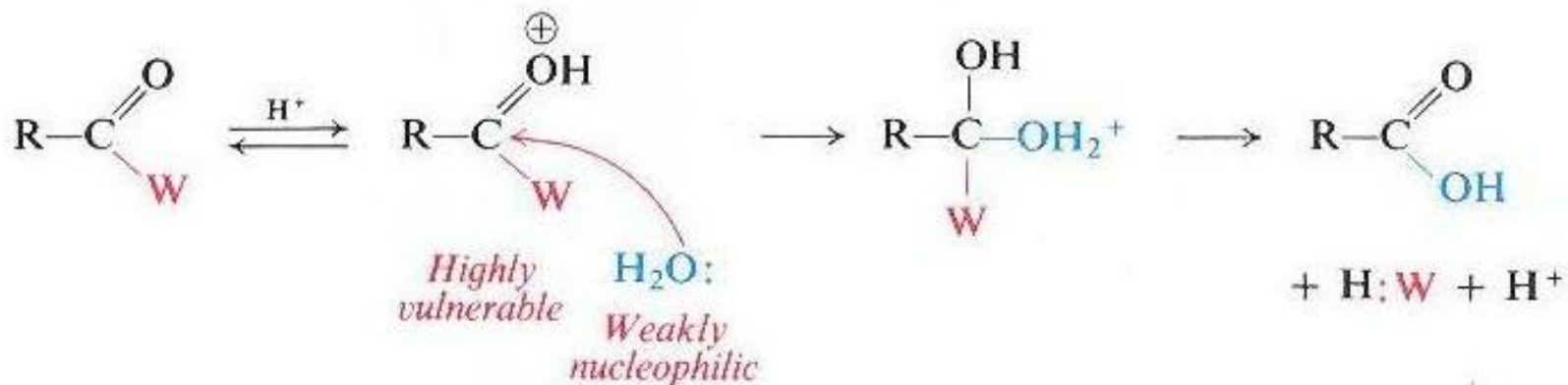
## Acid-catalyzed nucleophilic acyl substitution

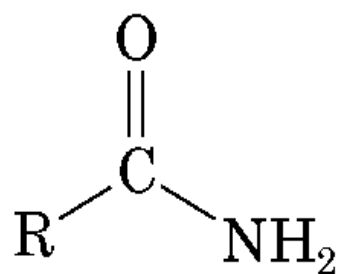


### Alkaline hydrolysis



### Acidic hydrolysis

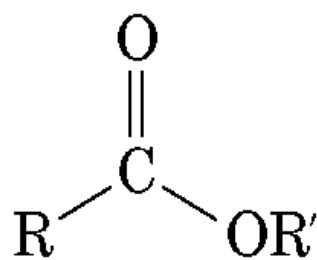




**Αμίδιο**

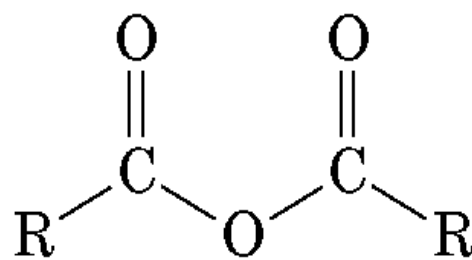
Λιγότερο  
δραστικό

<



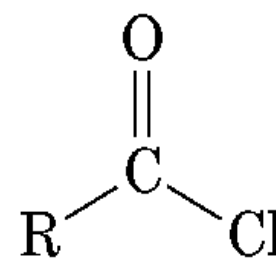
**Εστέρας**

<



**Ανυδρίτης οξέος**

<



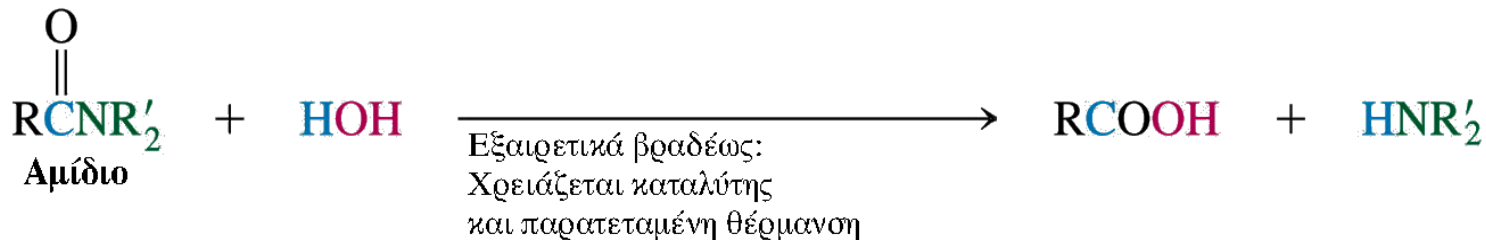
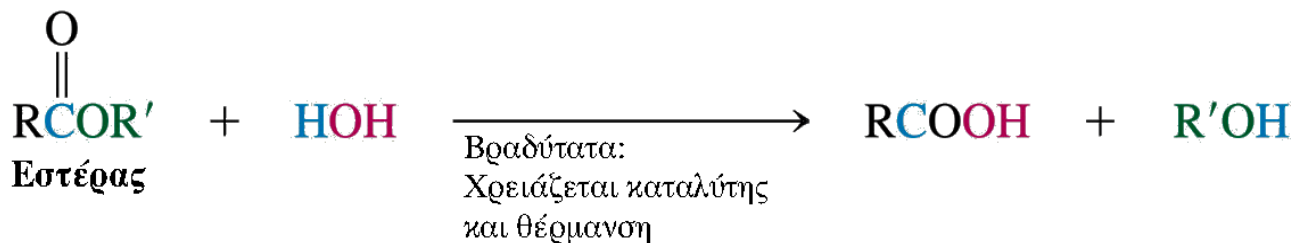
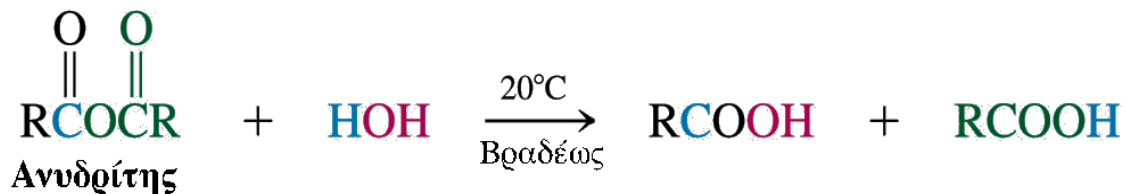
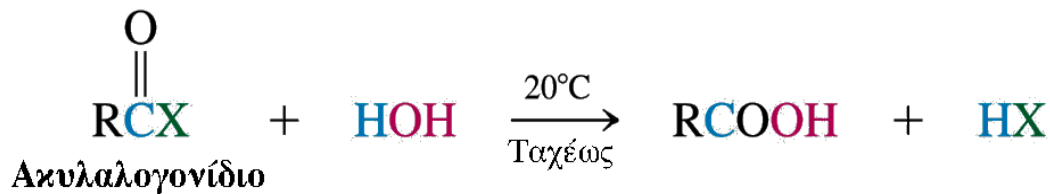
**Χλωρίδιο οξέος**

Περισσότερο  
δραστικό

**Δραστικότητα**

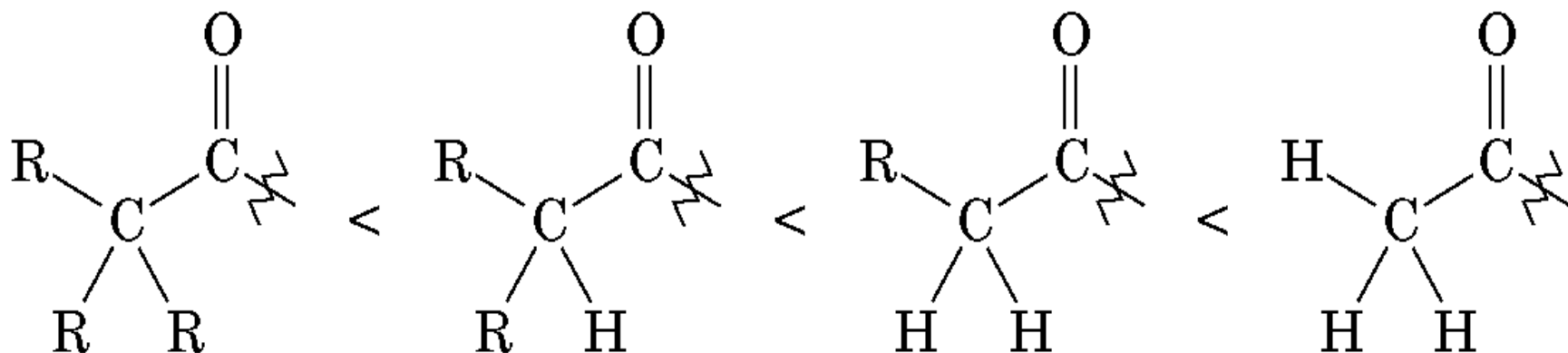


Σχετικές δραστηριότητες των παραγώγων των καρβοξυλικών οξέων  
στην πυρηνόφιλη αντίδραση προσθήκης-απόσπασης με νερό



Αυξανόμενη δραστηριότητα

# Σχετική Δραστικότητα Παραγώγων Οξέων

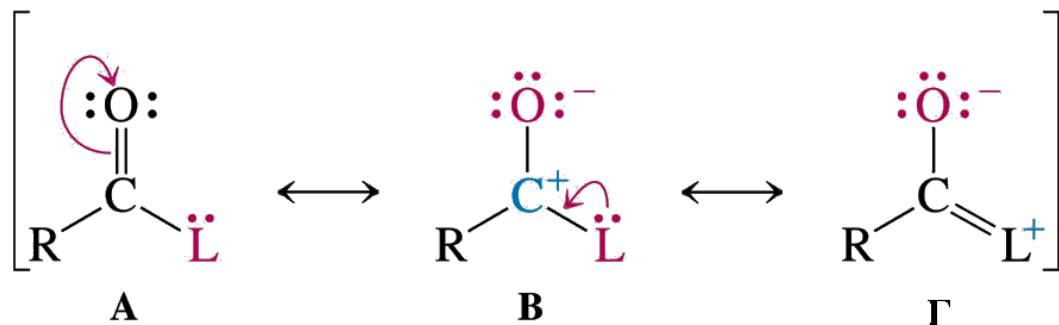


Λιγότερο  
δραστικό

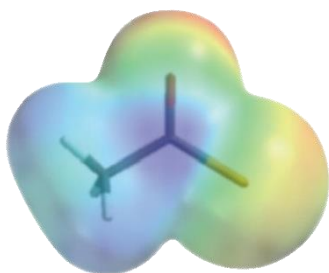
**Δραστικότητα**

Περισσότερο  
δραστικό

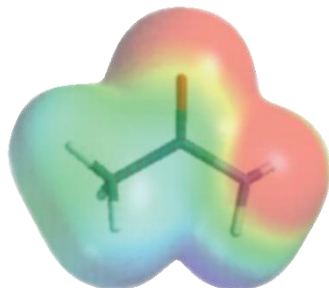
## Συντονισμός στα παράγωγα των καρβοξυλικών οξέων



Χωρίς οκτάδα, ελάχιστη συμμετοχή



Ακετυλοχλωρίδιο



Ακεταμίδιο



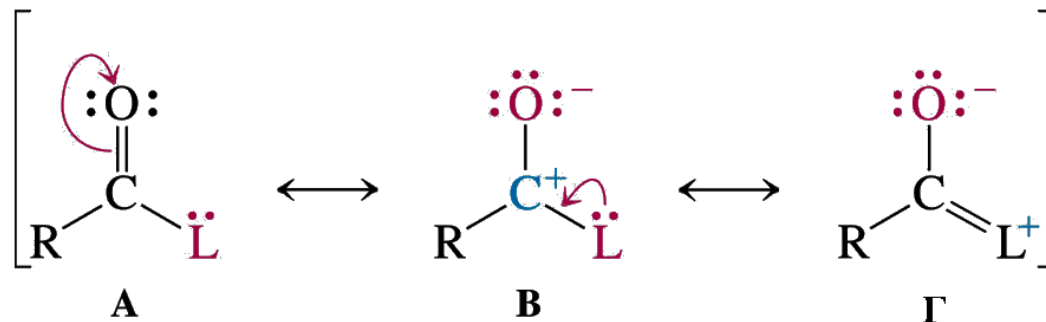
Μειούμενη ηλεκτραρνητικότητα

Μειούμενη ικανότητα αποχώρησης της ομάδας

Μειούμενη οξύτητα του συζυγούς οξέος HL

Αυξανόμενη συνεισφορά της δομής συντονισμού Γ

## Συντονισμός στα παράγωγα των καρβοξυλικών οξέων



Χωρίς οκτάδα, ελάχιστη συμμετοχή

## Ο συντονισμός μειώνει το μήκος δεσμού C-L

Πίνακας 20-1

Μήκη δεσμών C-L στο  $\text{RC}(=\text{O})\text{-L}$  σε σύγκριση με τα μήκη των απλών R-L δεσμών

L	Μήκος δεσμού (Å) στο R-L	Μήκος δεσμού (Å) στο $\text{RC}(=\text{O})\text{-L}$
Cl	1,78	1,79 (όχι βραχύτερο)
OCH <sub>3</sub>	1,43	1,36 (βραχύτερο κατά 0,07Å)
NH <sub>2</sub>	1,47	1,36 (βραχύτερο κατά 0,11Å)

Πίνακας 20-2

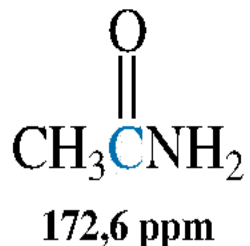
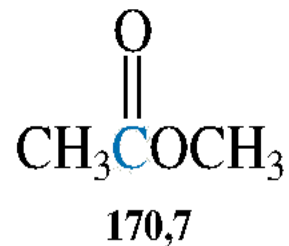
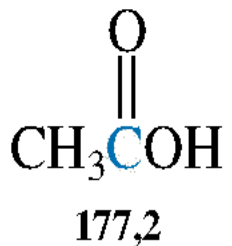
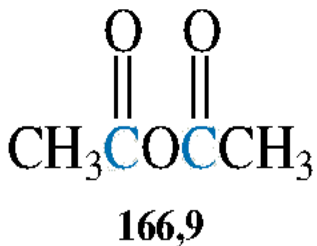
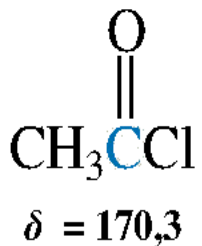
Συχνότητες δόνησης τάσης του καρβonyλίου στα



L	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}} \text{ cm}^{-1}$	
Cl	1790-1815	Παρατηρούνται δύο ταινίες απορρόφησης που αντιστοιχούν σε συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις τάσης
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{OCR} \end{array}$	1740-1790	
OR	1800-1850	
OR	1735-1750	
NR <sub>2</sub>	1650-1690	

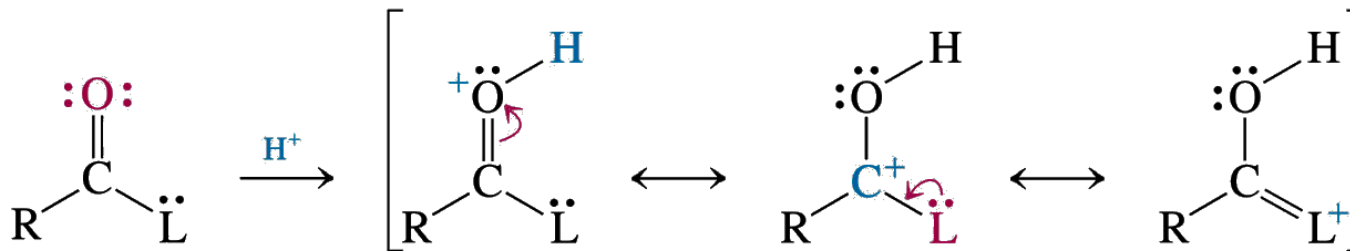
Αυξανόμενη  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$

Χημικές μετατοπίσεις <sup>13</sup>C NMR του καρβonyλικού άνθρακα σε παράγωγα των καρβοξυλικών οξέων



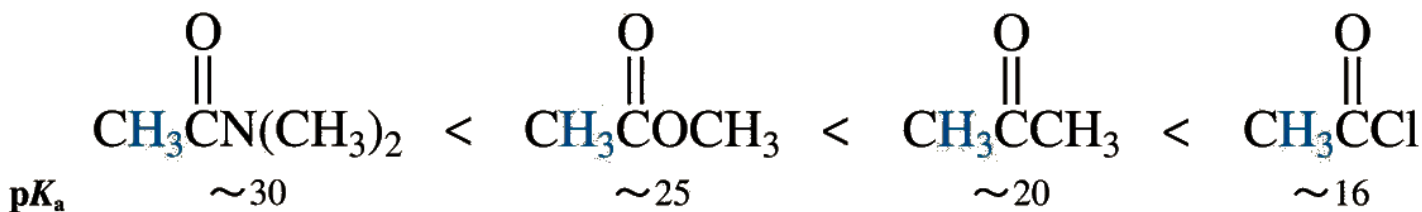
# Τα παράγωγα καρβοξυλικών οξέων ως οξέα και βάσεις

## Πρωτονίωση των παραγώγων των καρβοξυλικών οξέων



Η σχετικά ισχυρή συνεισφορά αυτής της δομής συντονισμού σταθεροποιεί τα πρωτονιωμένα παράγωγα

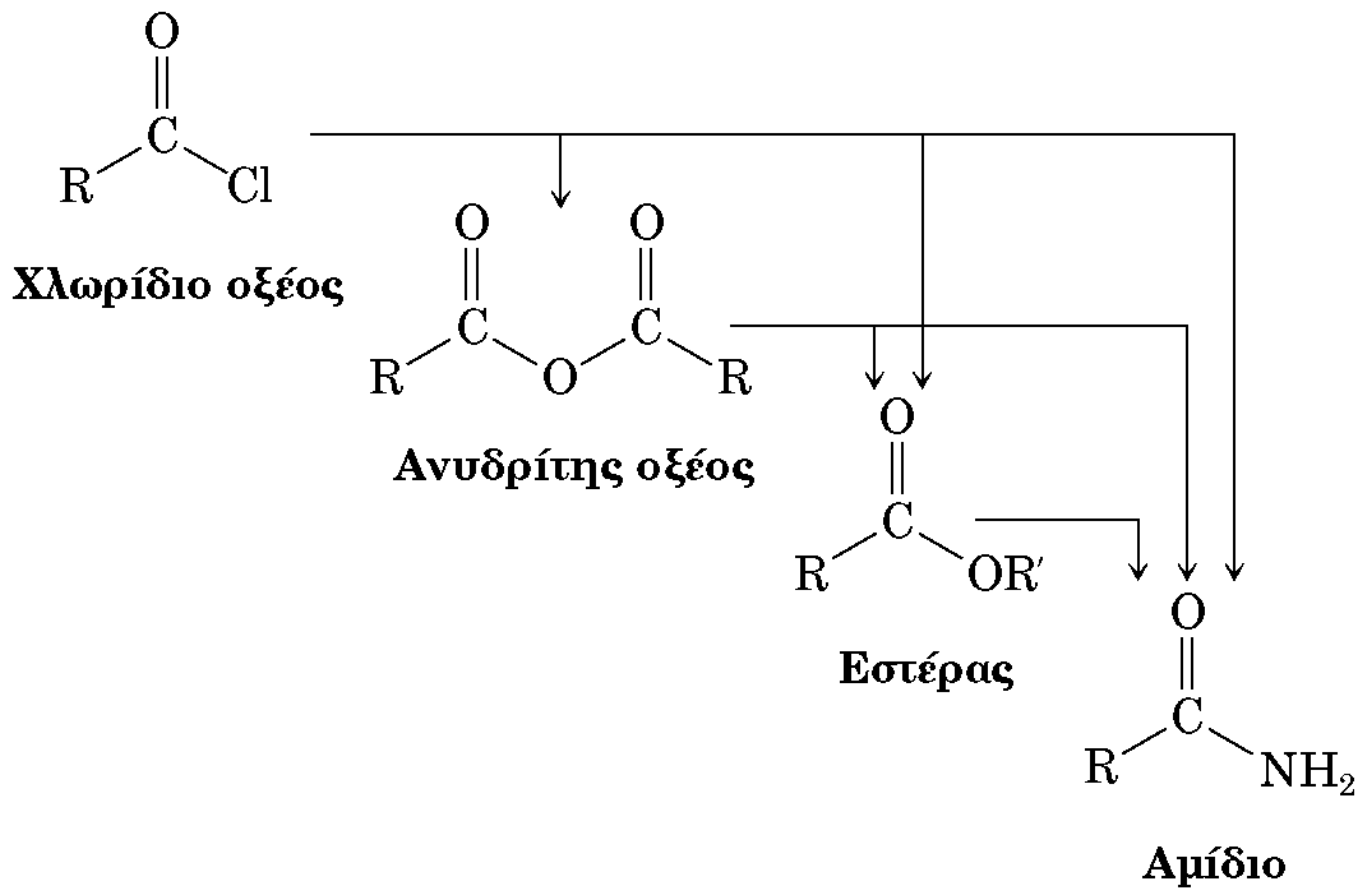
## Οξύτητες των $\alpha$ -υδρογόνων στα παράγωγα των καρβοξυλικών οξέων σε σύγκριση με την ακετόνη



Περισσότερο  
δραστικό



Λιγότερο  
δραστικό



**Σχήμα 21.2** Αλληλομετατροπές παραγώγων καρβοξυλικών οξέων.