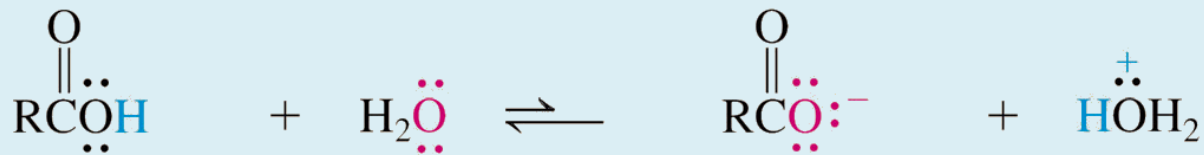


# Όξινο χαρακτήρας των καρβοξυλικών οξέων

Τα καρβοξυλικά οξέα δίστανται εύκολα



$$K_a \approx 10^{-4} - 10^{-5}$$

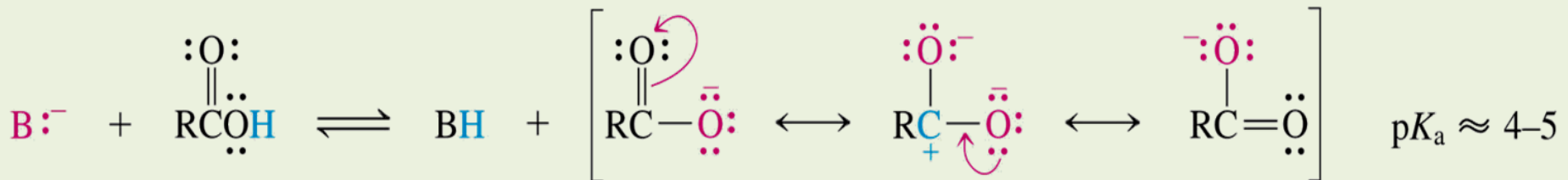
$$pK_a \approx 4-5$$

Καρβοξυλικό ιόν

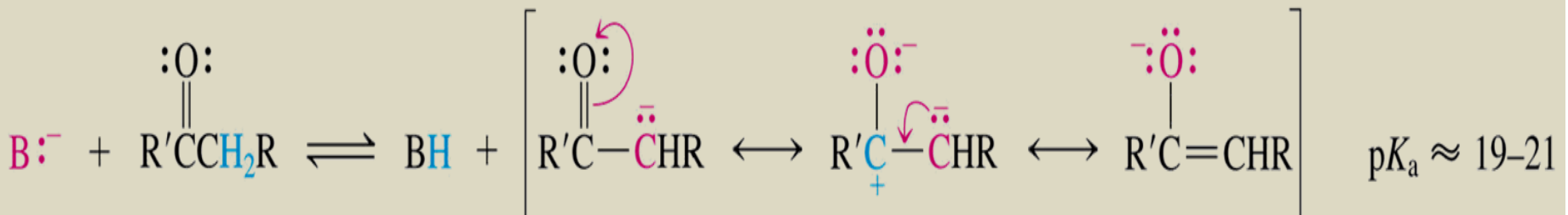
Συντονισμός στα καρβοξυλικά και ενολικά ιόντα

Καρβοξυλικό ιόν

(B = βάση)

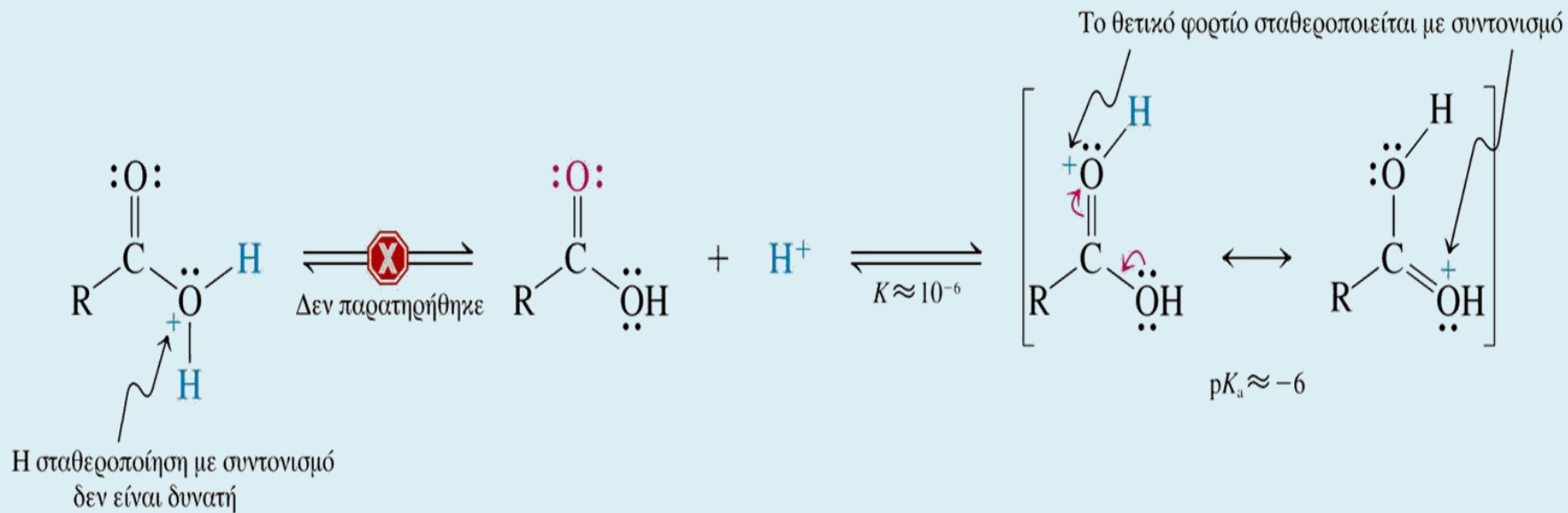


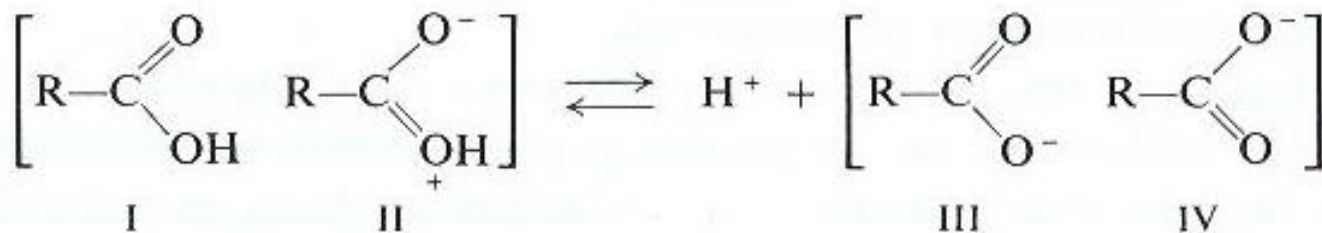
Ενολικό ιόν



# ΒΑΣΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΑΣ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ

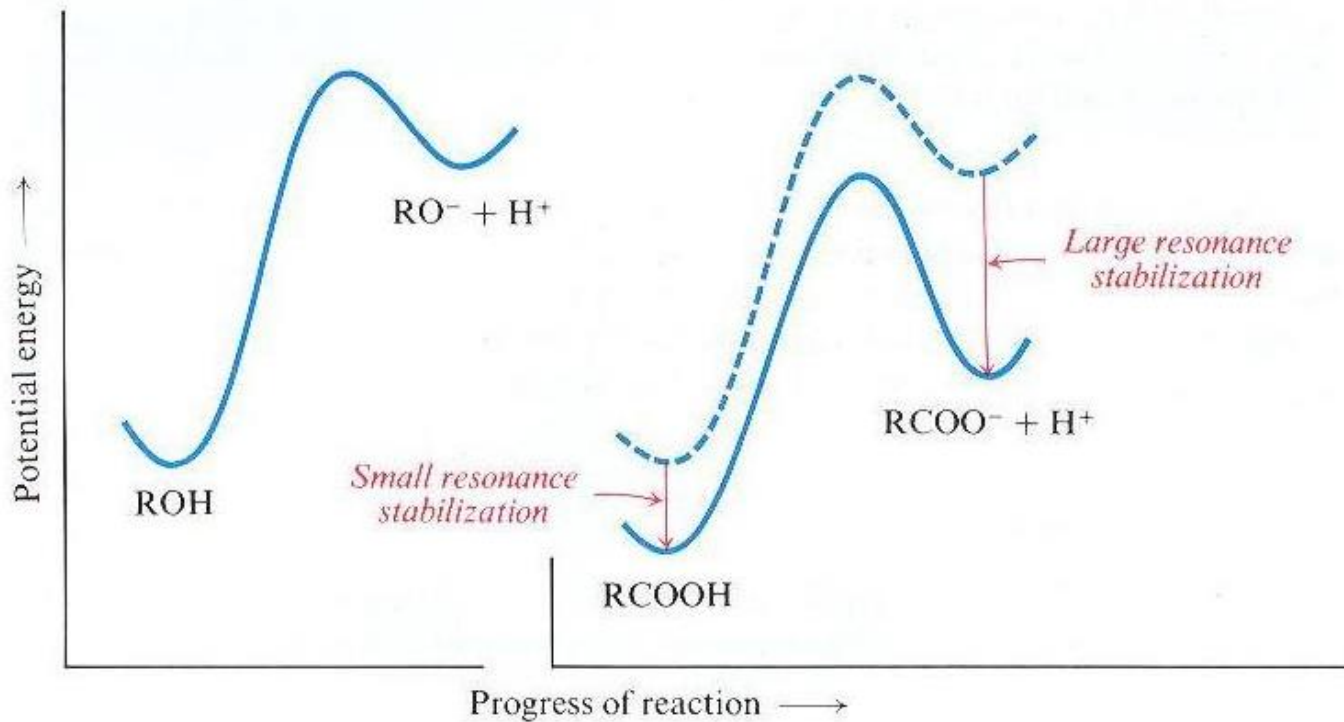
## Πρωτονίωση ενός καρβοξυλικού οξέος

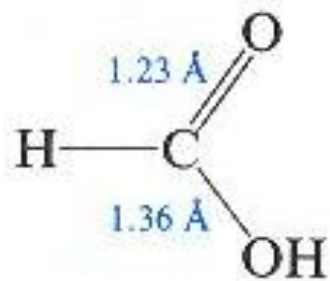




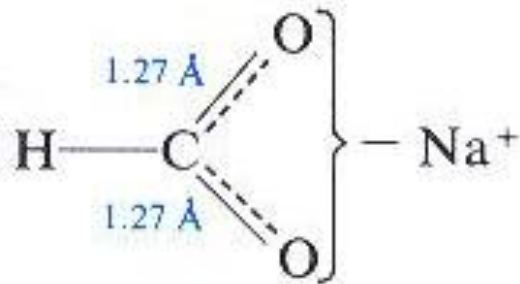
Non-equivalent:  
*resonance less important*

Equivalent:  
*resonance more important*

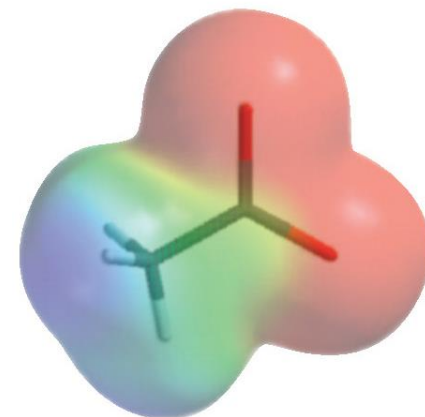




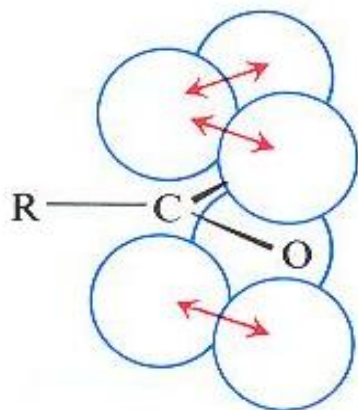
Formic acid



Sodium formate

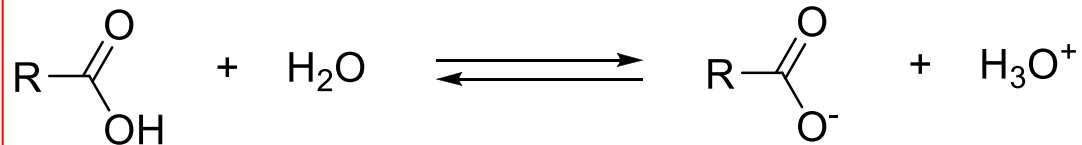
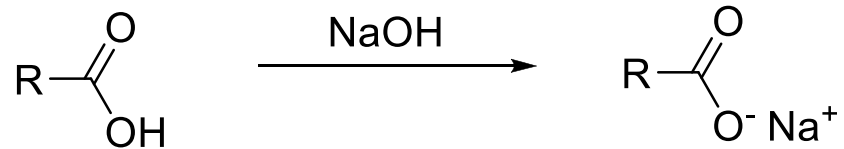


Οξικό ανιόν



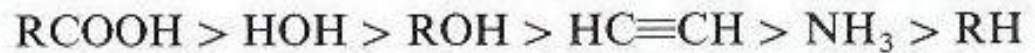
**Figure 19.4** Carboxylate ion. Overlap of  $p$  orbitals in both directions: delocalization of  $\pi$  electrons, and dispersal of charge.

## 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



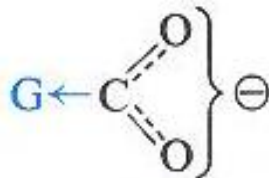
Basicity



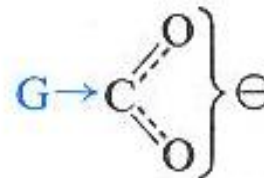
**Πίνακας 19-3**
**Τιμές  $pK_a$  διαφόρων καρβοξυλικών και άλλων οξέων**

| 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   |   |                      |

## Acid strength



G withdraws electrons: *stabilizes anion*,  
*strengthens acid*

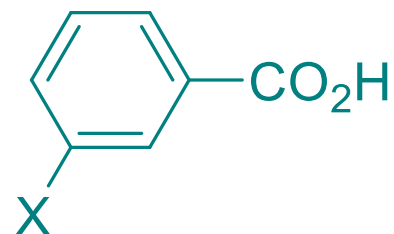
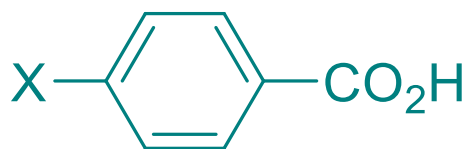


G releases electrons: *destabilizes anion*,  
*weakens acid*

## ACIDITY CONSTANTS OF CARBOXYLIC ACIDS

|  | $K_a$                  |  | $K_a$                 |
|--|------------------------|--|-----------------------|
| HCOOH  | $17.7 \times 10^{-5}$  | CH <sub>3</sub> CHClCH <sub>2</sub> COOH                                     | $8.9 \times 10^{-5}$  |
| CH <sub>3</sub> COOH                                 | $1.75 \times 10^{-5}$  | ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH                       | $2.96 \times 10^{-5}$ |
| ClCH <sub>2</sub> COOH                               | $136 \times 10^{-5}$   | FCH <sub>2</sub> COOH  | $260 \times 10^{-5}$  |
| Cl <sub>2</sub> CHCOOH                               | $5530 \times 10^{-5}$  | BrCH <sub>2</sub> COOH   | $125 \times 10^{-5}$  |
| Cl <sub>3</sub> CCOOH                                | $23200 \times 10^{-5}$ | ICH <sub>2</sub> COOH  | $67 \times 10^{-5}$   |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH | $1.52 \times 10^{-5}$  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> COOH                           | $4.9 \times 10^{-5}$  |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHClCOOH             | $139 \times 10^{-5}$   | <i>p</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> COOH | $14.1 \times 10^{-5}$ |





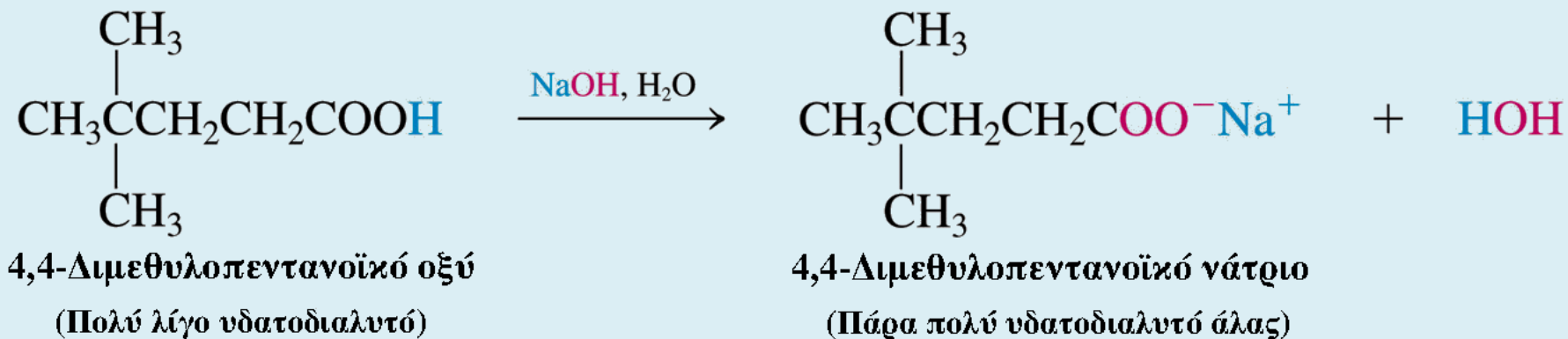
### ACIDITY CONSTANTS OF SUBSTITUTED BENZOIC ACIDS

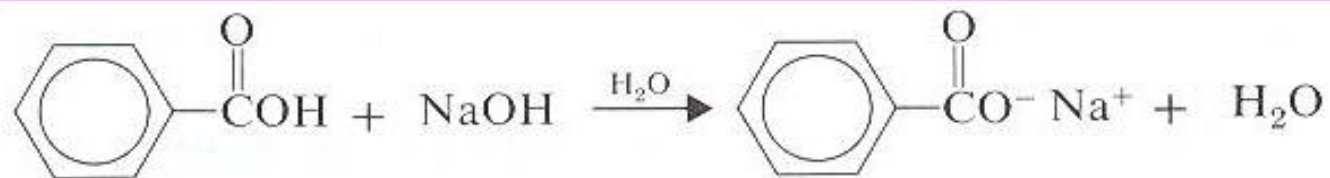
$K_a$  of benzoic acid =  $6.3 \times 10^{-5}$

|                            | $K_a$                 |                            | $K_a$                 |                            | $K_a$                 |
|----------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|
| <i>p</i> -NO <sub>2</sub>  | $36 \times 10^{-5}$   | <i>m</i> -NO <sub>2</sub>  | $32 \times 10^{-5}$   | <i>o</i> -NO <sub>2</sub>  | $670 \times 10^{-5}$  |
| <i>p</i> -Cl               | $10.3 \times 10^{-5}$ | <i>m</i> -Cl               | $15.1 \times 10^{-5}$ | <i>o</i> -Cl               | $120 \times 10^{-5}$  |
| <i>p</i> -CH <sub>3</sub>  | $4.2 \times 10^{-5}$  | <i>m</i> -CH <sub>3</sub>  | $5.4 \times 10^{-5}$  | <i>o</i> -CH <sub>3</sub>  | $12.4 \times 10^{-5}$ |
| <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> | $3.3 \times 10^{-5}$  | <i>m</i> -OCH <sub>3</sub> | $8.2 \times 10^{-5}$  | <i>o</i> -OCH <sub>3</sub> | $8.2 \times 10^{-5}$  |
| <i>p</i> -OH               | $2.6 \times 10^{-5}$  | <i>m</i> -OH               | $8.3 \times 10^{-5}$  | <i>o</i> -OH               | $105 \times 10^{-5}$  |
| <i>p</i> -NH <sub>2</sub>  | $1.4 \times 10^{-5}$  | <i>m</i> -NH <sub>2</sub>  | $1.9 \times 10^{-5}$  | <i>o</i> -NH <sub>2</sub>  | $1.6 \times 10^{-5}$  |



## Σχηματισμός καρβοξυλικών αλάτων



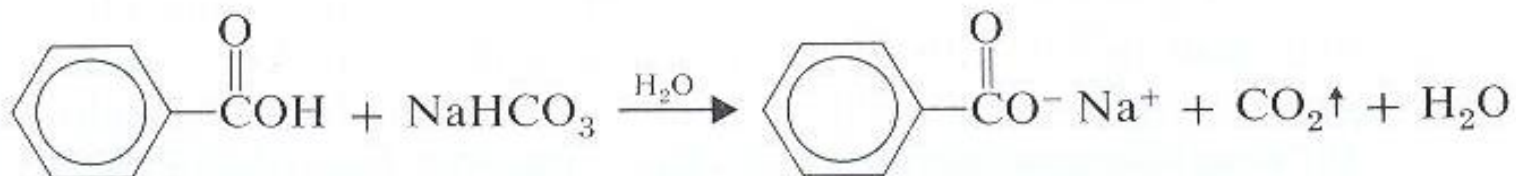


Benzoic acid  
(water insoluble)  
*Stronger acid*

*Stronger base*

Sodium benzoate  
(water soluble)  
*Weaker base*

*Weaker acid*

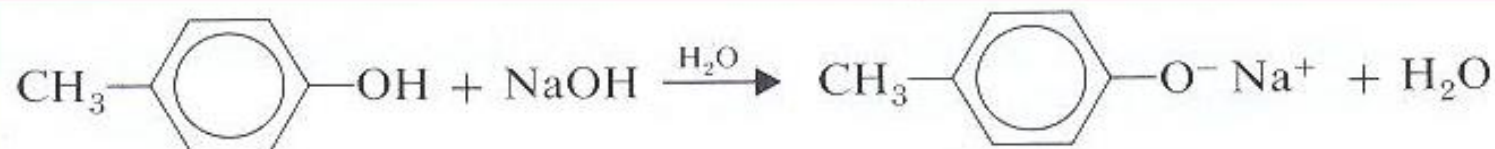


(water insoluble)  
*Stronger acid*

*Stronger base*

(water soluble)  
*Weaker base*

( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )  
*Weaker acid*



*p*-Methylphenol  
(water insoluble)

Sodium *p*-methylphenoxide  
(water soluble)



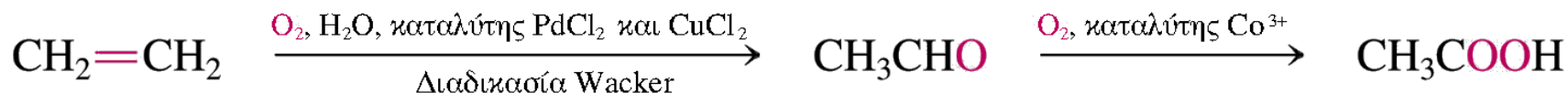
(water insoluble)

# Βιομηχανική σύνθεση καρβοξυλικών οξέων

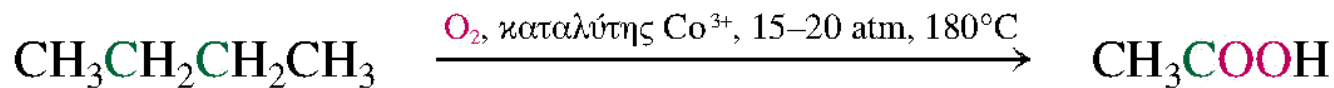
## Σύνθεση φορμικού οξέος



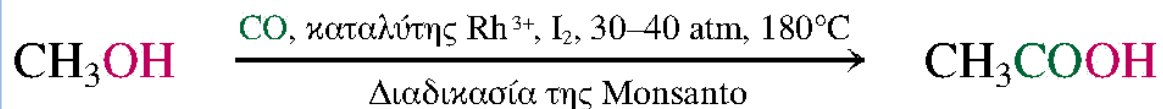
## Οξικό οξύ από οξείδωση του αιθενίου



## Οξικό οξύ από οξείδωση του βουτανίου

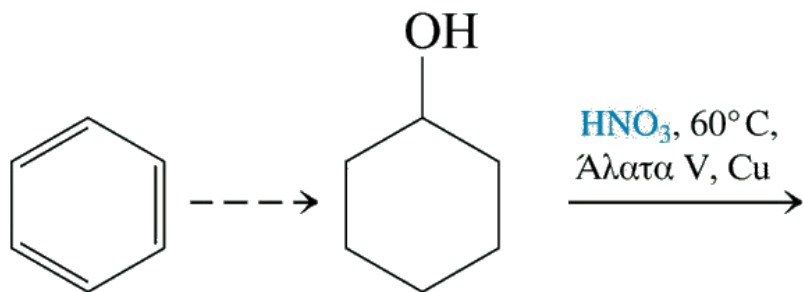


## Οξικό οξύ από καρβονυλίωση της μεθανόλης

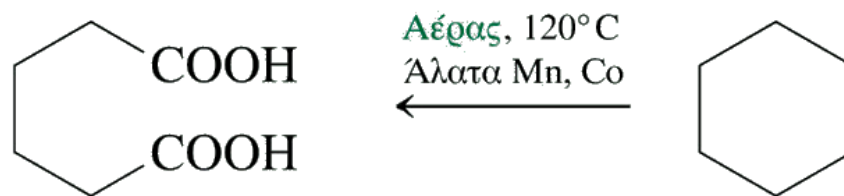


# Παραγωγή αδιπικού οξέος

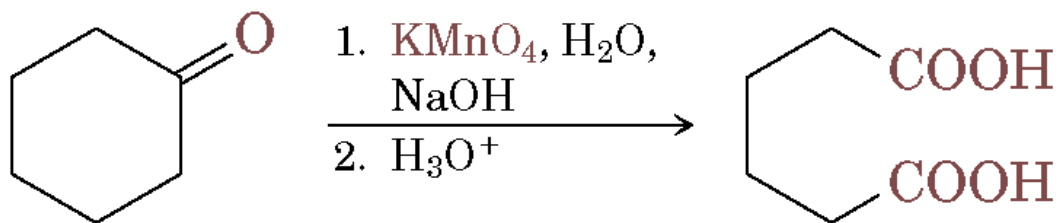
Τρέχουσα βιομηχανική πορεία



Μία «πράσινη» σύνθεση



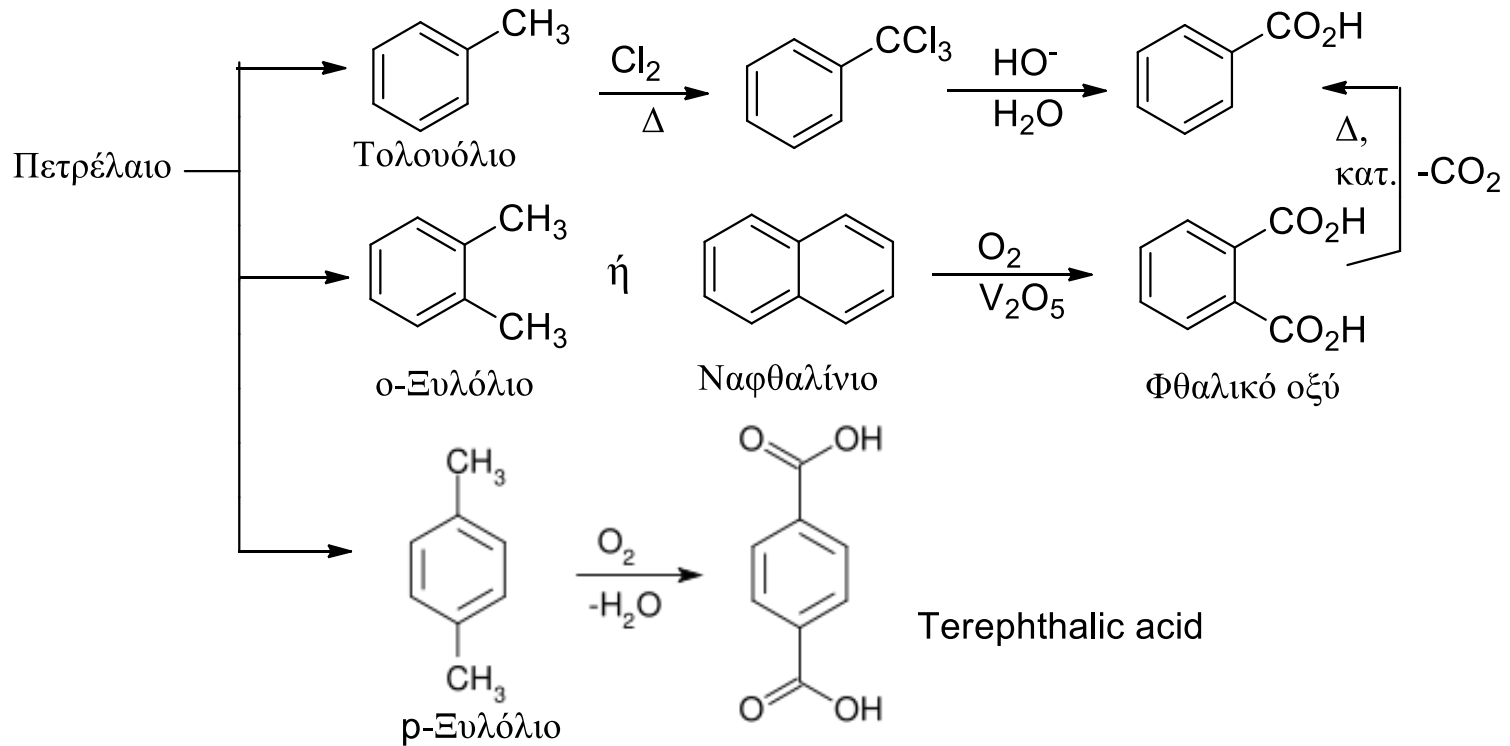
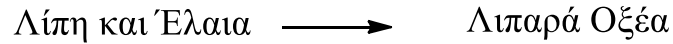
**Εξανοδιοϊκό οξύ  
(Αδιπικό οξύ)**



**Κυκλοεξανόνη**

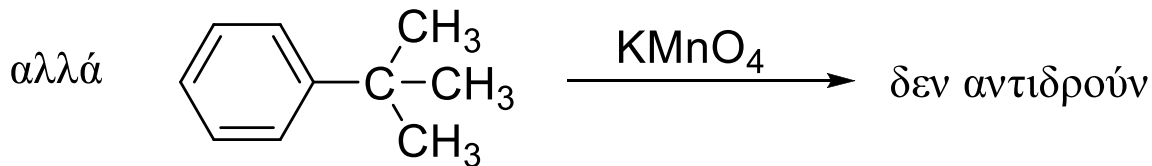
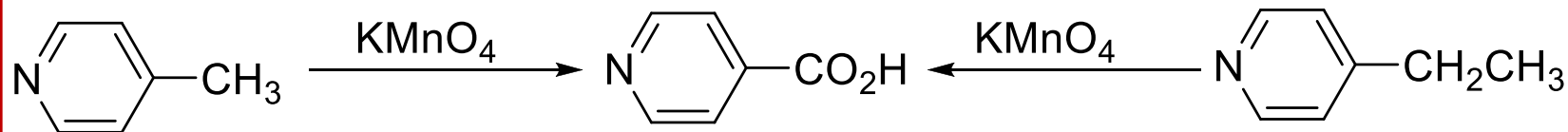
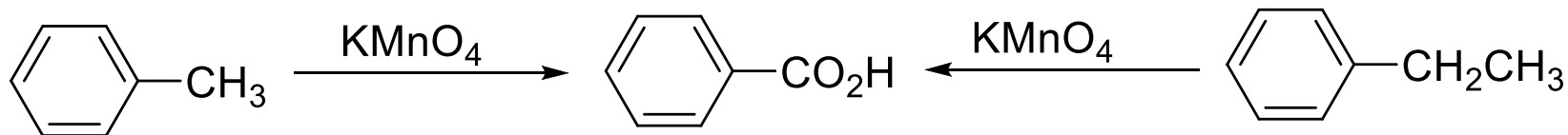
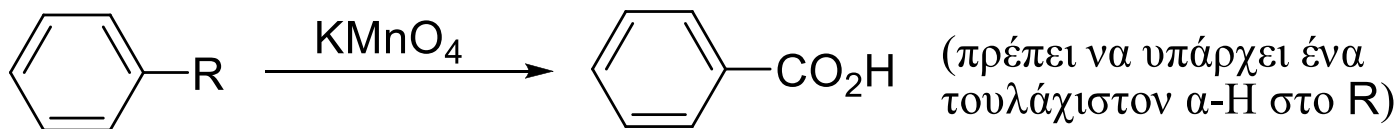
**Εξανοδιοϊκό οξύ (79%)**

# Βιομηχανική Σύνθεση Καρβοξυλικών Οξέων



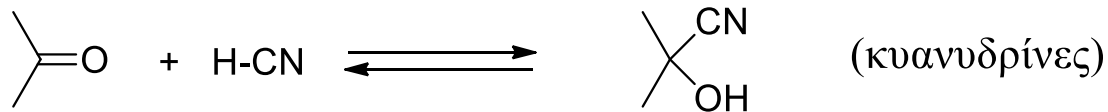
# Παρασκευές Καρβοξυλικών Οξέων

1) Αρωματικά οξέα: Οξείδωση πλευρικής αλυσίδας

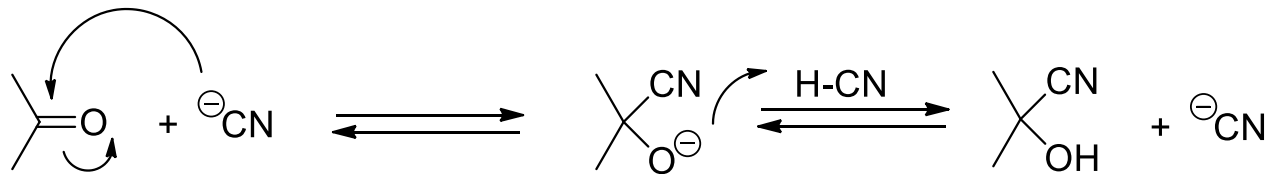


## Παρασκευές Καρβοξυλικών Οξέων (συνέχεια)

### 2. Προσθήκη HCN σε αλδεΐδες και κετόνες

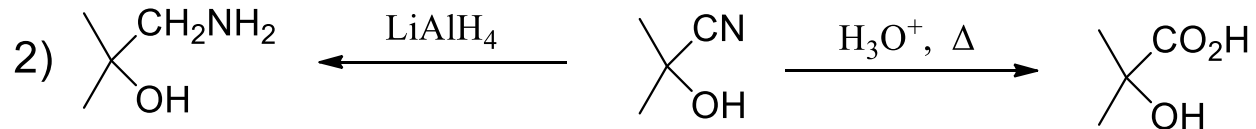


#### Μηχανισμός



#### Συνθετική αξία

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



3) Ασύμμετρη Σύνθεση

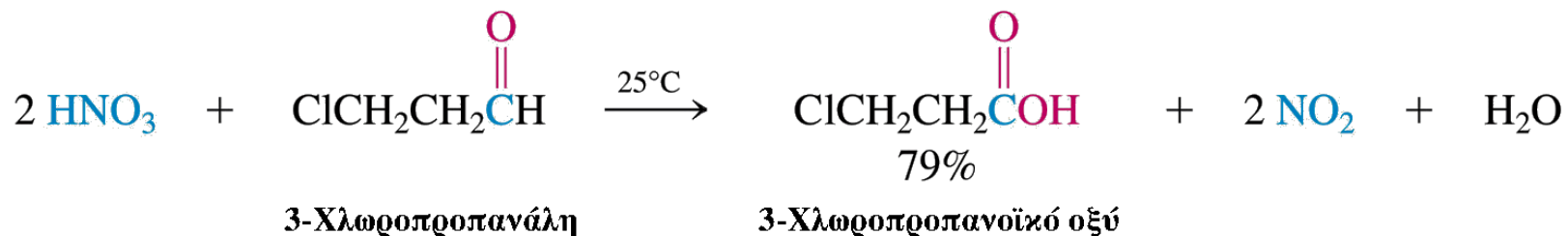
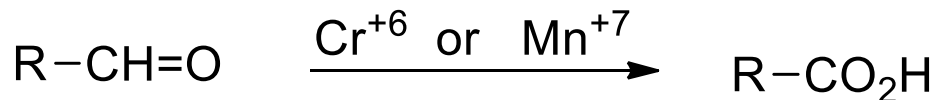
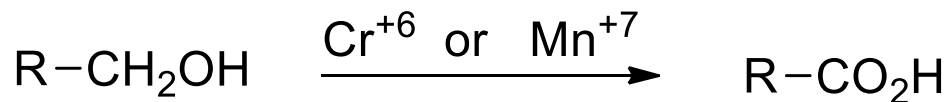


## Παρασκευές Καρβοξυλικών Οξέων (συνέχεια)

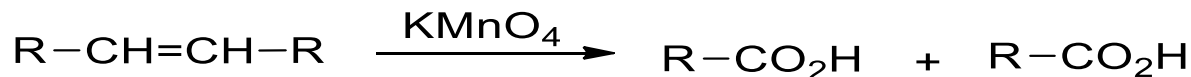
### Καρβοξυλικά οξέα από οξείδωση



3) Οξείδωση πρωτοταγών αλκοολών και αλδεϋδών



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



## Παρασκευές Καρβοξυλικών Οξέων (συνέχεια)

5) Μέσω οργανομαγνησιακών ενώσεων

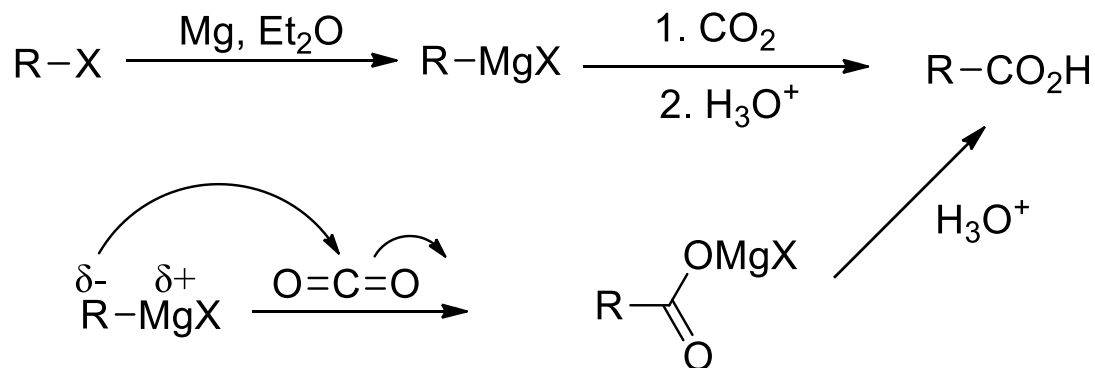


6) Μέσω νιτριλίων



**Ανοικοδόμηση της ανθρακικής αλυσίδας**

## 5) Μέσω οργανομαγνησιακών ενώσεων



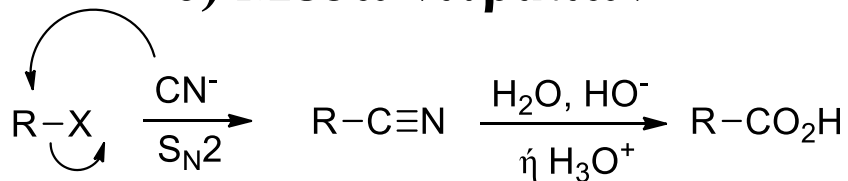
Το R μπορεί να είναι ο,τιδήποτε:

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

Δεν ενδύκνεται για παρουσία ομάδων που αντιδρούν με RMgX.

Στην περίπτωση αυτή πρέπει να προστατευτούν οι ευαίσθητες λειτουργικές ομάδες.

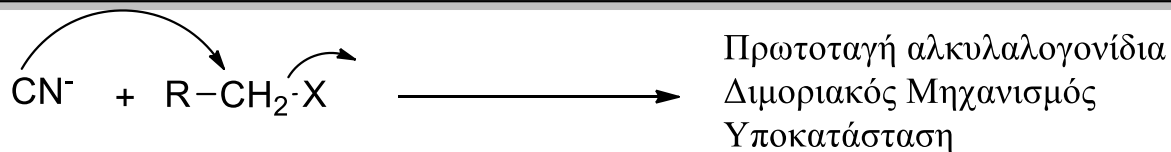
## 6) Μέσω νιτριλίων



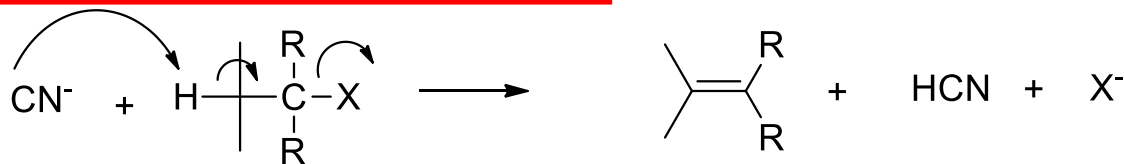
Το R μπορεί να είναι μόνο πρωτοταγές ή το πολύ δευτεροταγές αλκύλιο, δεν εφαρμόζεται για τριτοταγή αλκυλαλογονίδια ούτε για αρυλ- ή βινυλ-αλογονίδια.

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

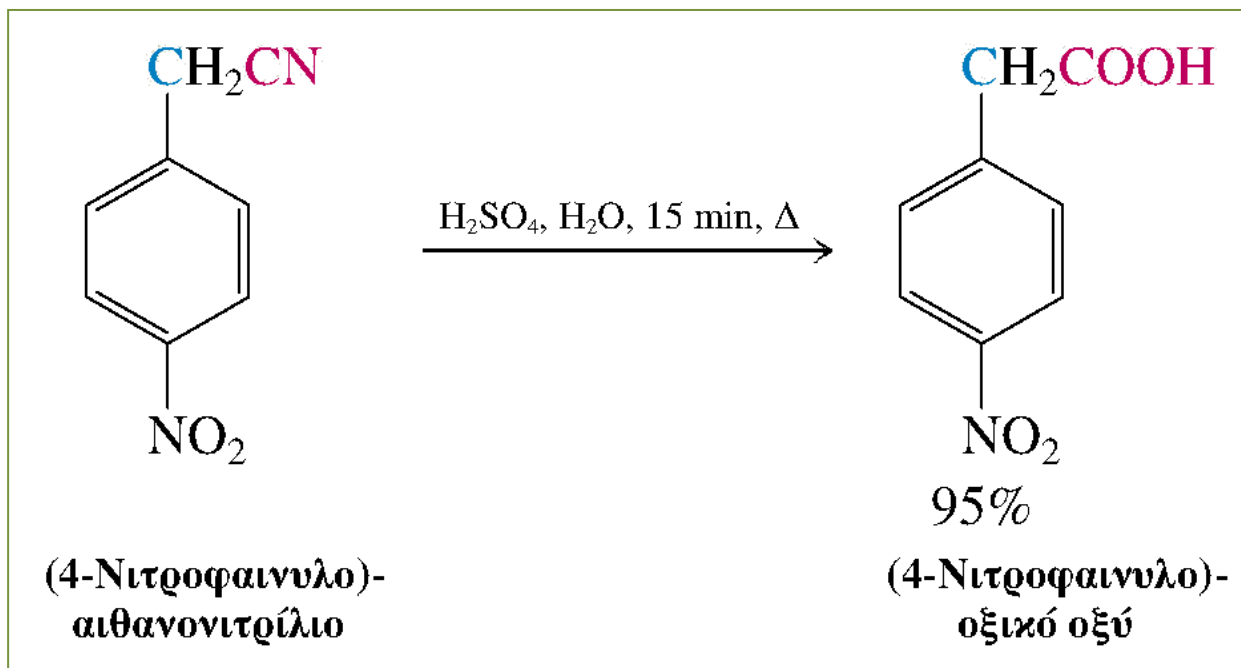
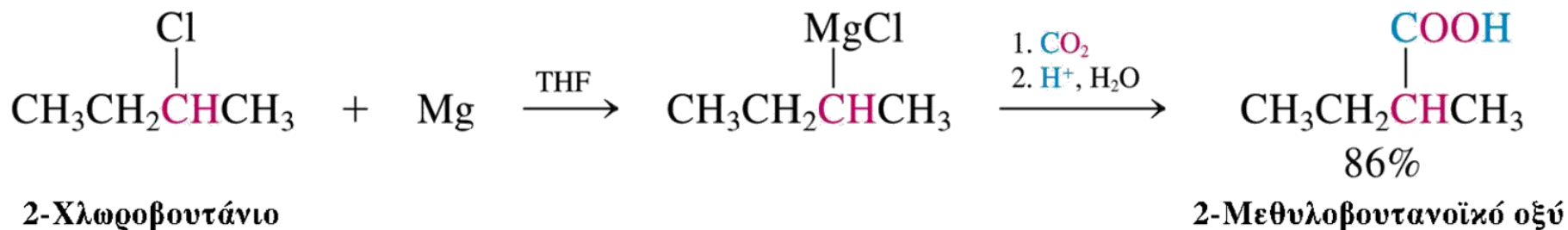
Πλεονέκτημα: Συνήθως δεν επηρεάζεται από την παρουσία άλλων λειτουργικών ομάδων που δεν απαιτείται να προστατευθούν.



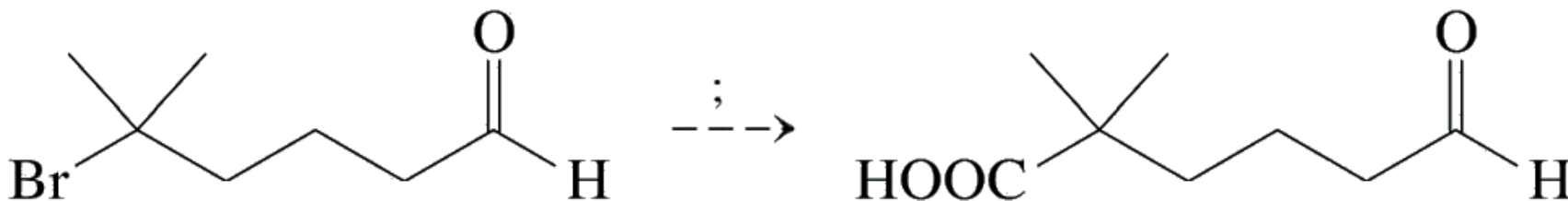
Τριτοταγή αλκυλαλογονίδια, Απόσπαση



## Παραδείγματα:



**Ερώτημα:**  
**Πώς θα γίνει η μετατροπή;**

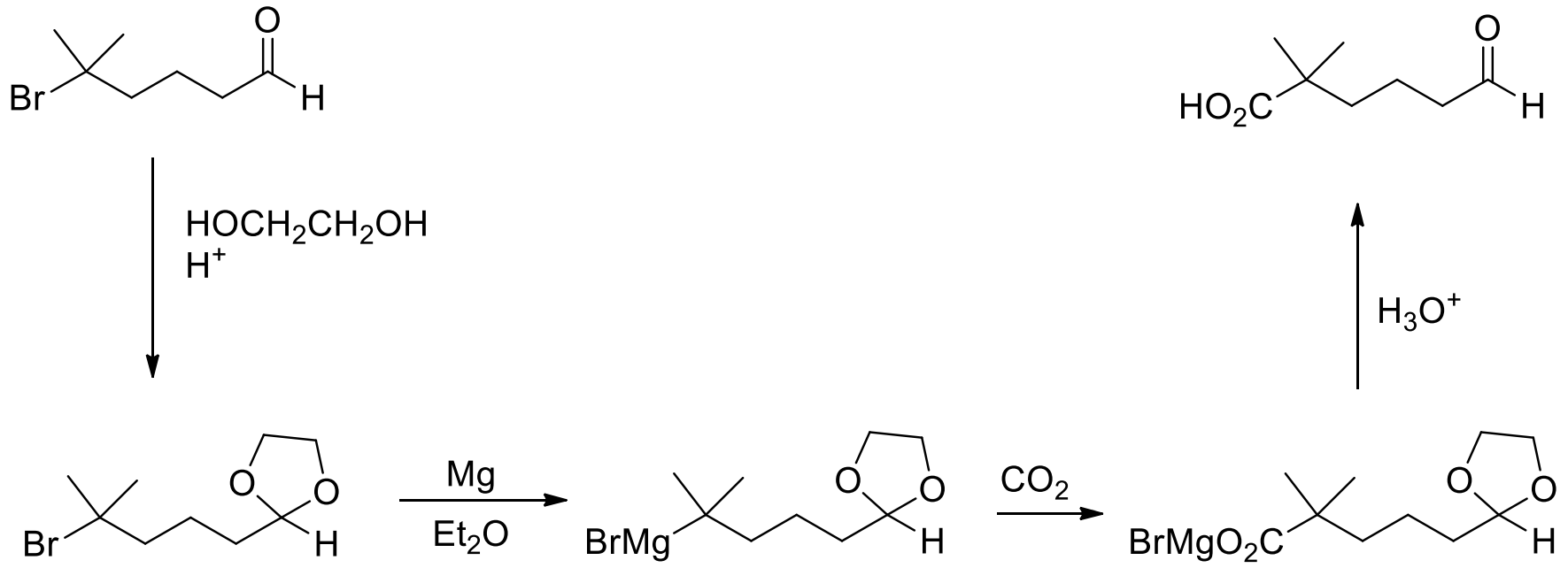


**α) Το βρωμίδιο είναι τριτοταγές. Άρα δε μπορεί να εφαρμοσθεί η μέθοδος των νιτριλίων.**

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

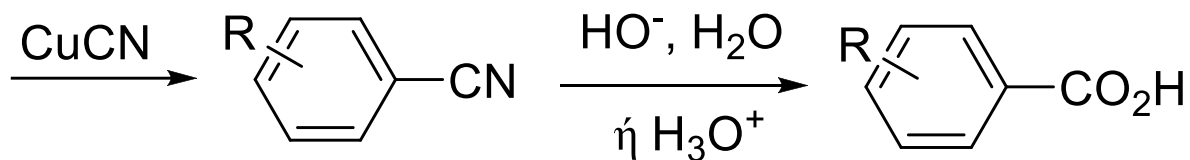
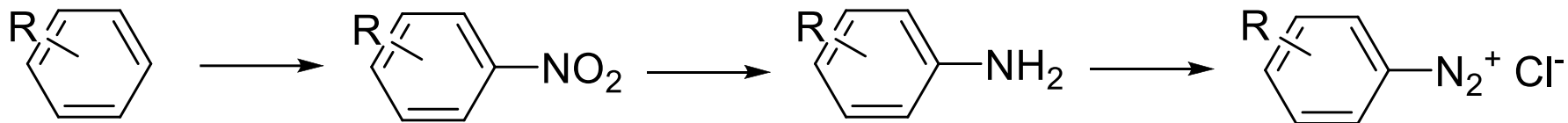
**γ) Χρειάζεται προστασία του καρβονυλίου για να εφαρμοσθεί η μέθοδος Grignard.**

# Απάντηση:

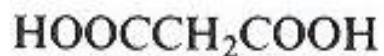




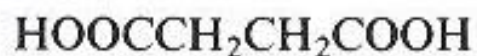
## μέθοδος νιτριλίων σε αρωματικά συστήματα



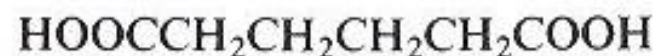
## Dicarboxylic acids



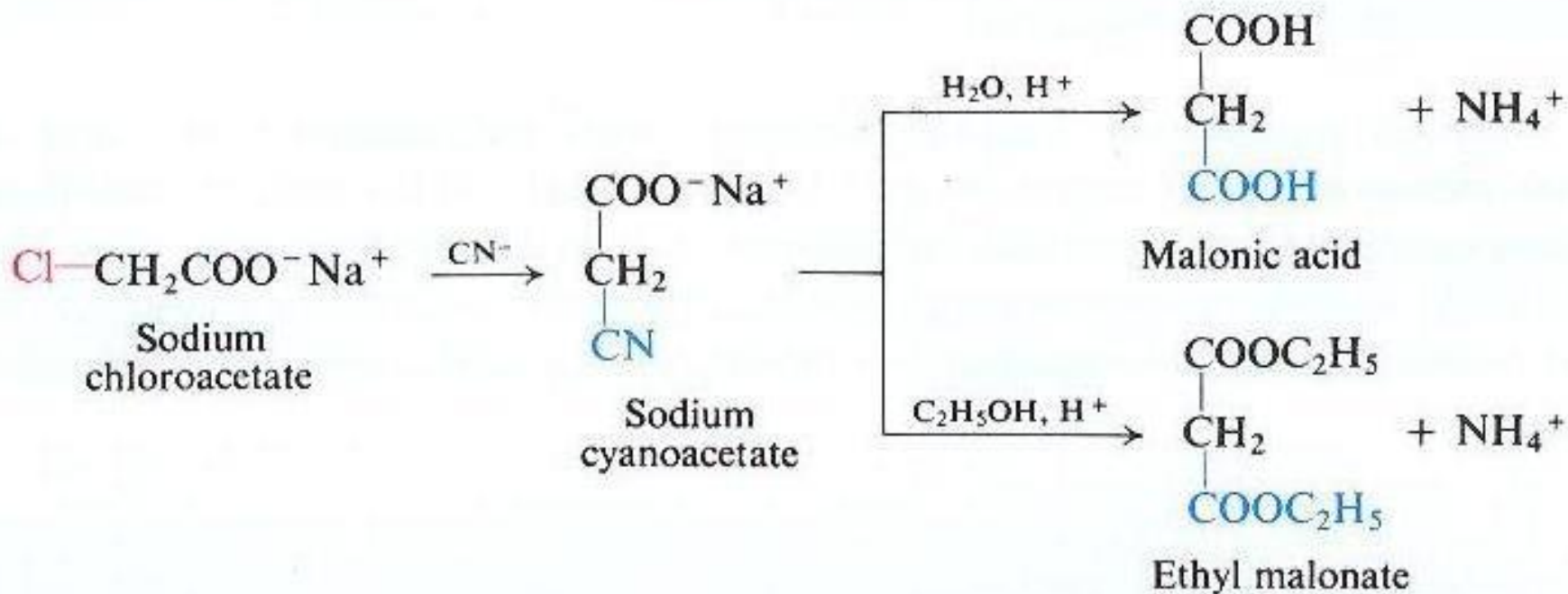
Malonic acid  
Propanedioic acid

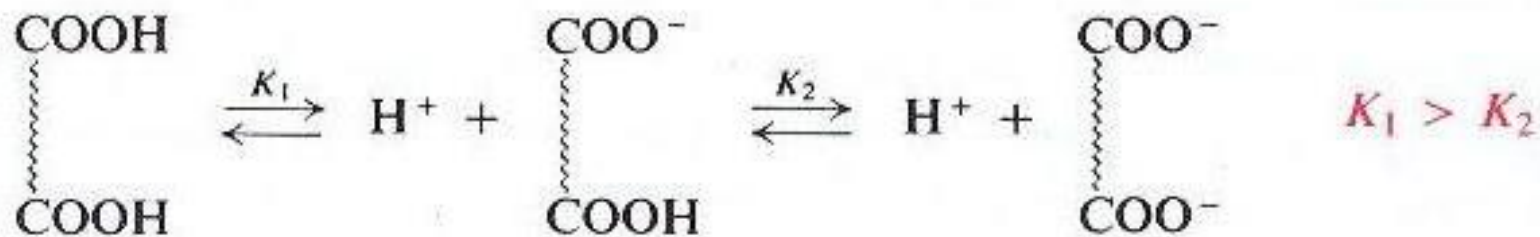


Succinic acid  
Butanedioic acid



Adipic acid  
Hexanedioic acid





### DICARBOXYLIC ACIDS

| Name         | Formula   | M.p.,<br>°C      | Solubility<br>g/100 g<br>H <sub>2</sub> O<br>at 20 °C | K <sub>1</sub>          | K <sub>2</sub>           |
|--------------|---|------------------|---|-------------------------|--------------------------|
| Oxalic       | HOOC—COOH   | 189              | 9   | 5400 × 10 <sup>-5</sup> | 5.2 × 10 <sup>-5</sup>   |
| Malonic      | HOOCCH <sub>2</sub> COOH                              | 136              | 74  | 140 × 10 <sup>-5</sup>  | 0.20 × 10 <sup>-5</sup>  |
| Succinic     | HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH              | 185              | 6   | 6.4 × 10 <sup>-5</sup>  | 0.23 × 10 <sup>-5</sup>  |
| Glutaric     | HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH              | 98               | 64  | 4.5 × 10 <sup>-5</sup>  | 0.38 × 10 <sup>-5</sup>  |
| Adipic       | HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH              | 151              | 2   | 3.7 × 10 <sup>-5</sup>  | 0.39 × 10 <sup>-5</sup>  |
| Maleic       | <i>cis</i> -HOOCCH=CHCOOH                             | 130.5            | 79  | 1000 × 10 <sup>-5</sup> | 0.055 × 10 <sup>-5</sup> |
| Fumaric      | <i>trans</i> -HOOCCH=CHCOOH                           | 302              | 0.7   | 96 × 10 <sup>-5</sup>   | 4.1 × 10 <sup>-5</sup>   |
| Phthalic     | 1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub> | 231              | 0.7   | 110 × 10 <sup>-5</sup>  | 0.4 × 10 <sup>-5</sup>   |
| Isophthalic  | 1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub> | 348.5            | 0.01  | 24 × 10 <sup>-5</sup>   | 2.5 × 10 <sup>-5</sup>   |
| Terephthalic | 1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub> | 300 <i>subl.</i> | 0.002   | 29 × 10 <sup>-5</sup>   | 3.5 × 10 <sup>-5</sup>   |