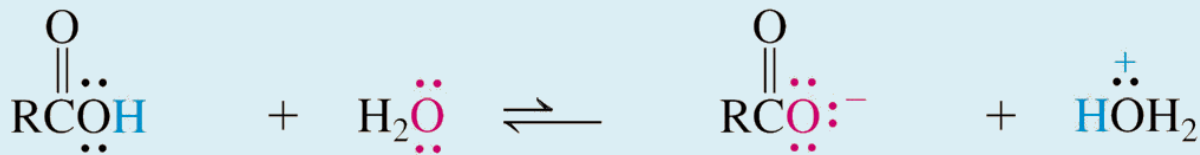


Όξινο χαρακτήρας των καρβοξυλικών οξέων

Τα καρβοξυλικά οξέα δίστανται εύκολα



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

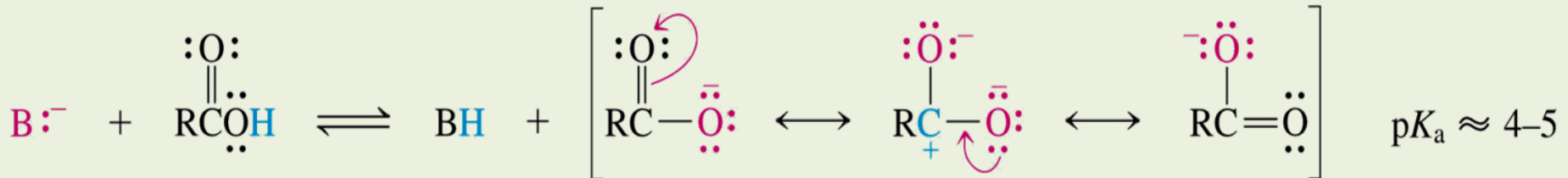
$$pK_a \approx 4-5$$

Καρβοξυλικό ιόν

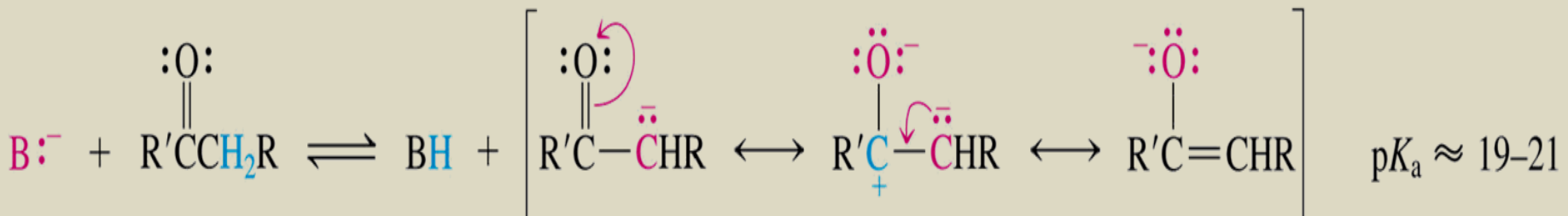
Συντονισμός στα καρβοξυλικά και ενολικά ιόντα

Καρβοξυλικό ιόν

(B = βάση)

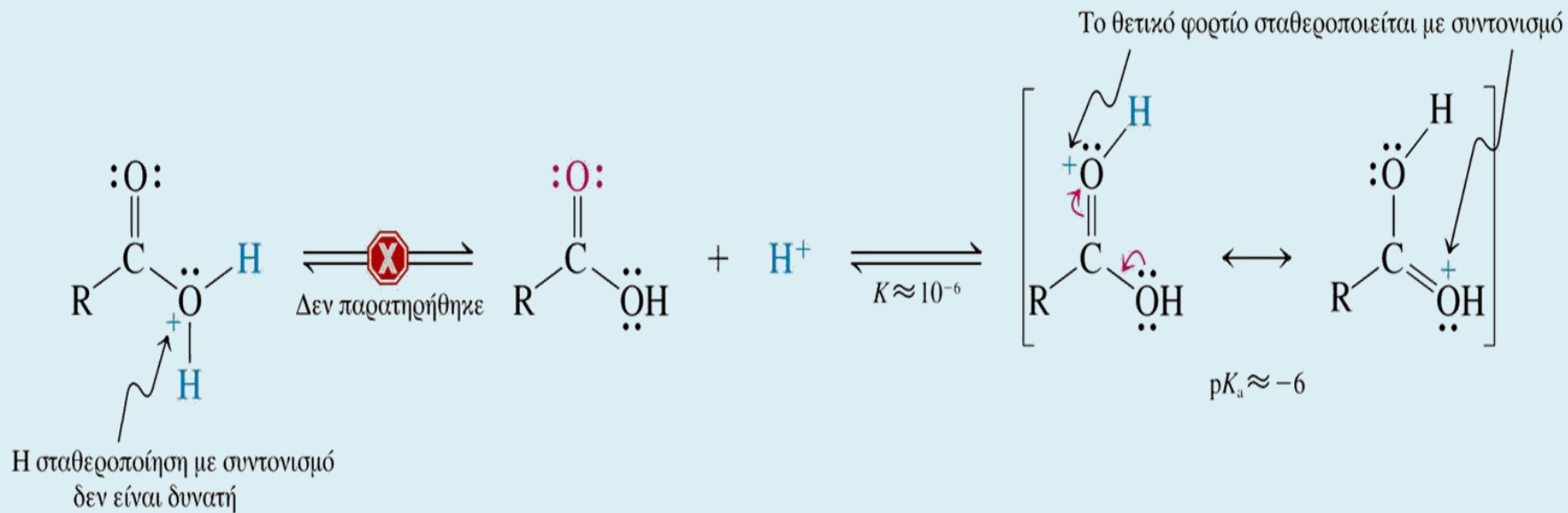


Ενολικό ιόν

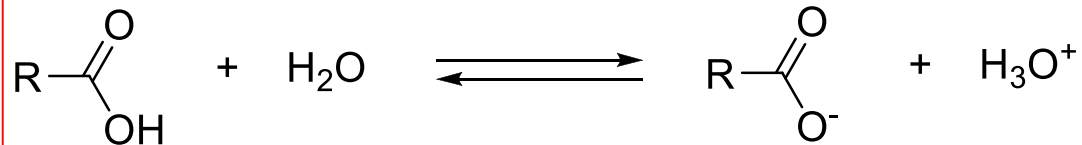
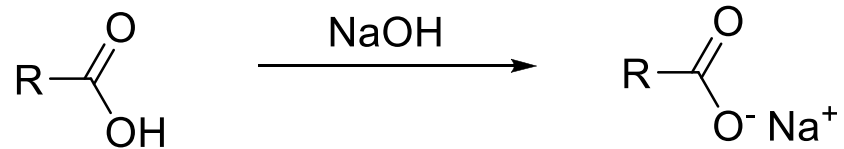


ΒΑΣΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΑΣ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ

Πρωτονίωση ενός καρβοξυλικού οξέος



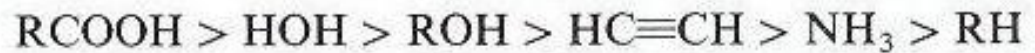
Διάσταση Καρβοξυλικών Οξέων



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

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

Acidity

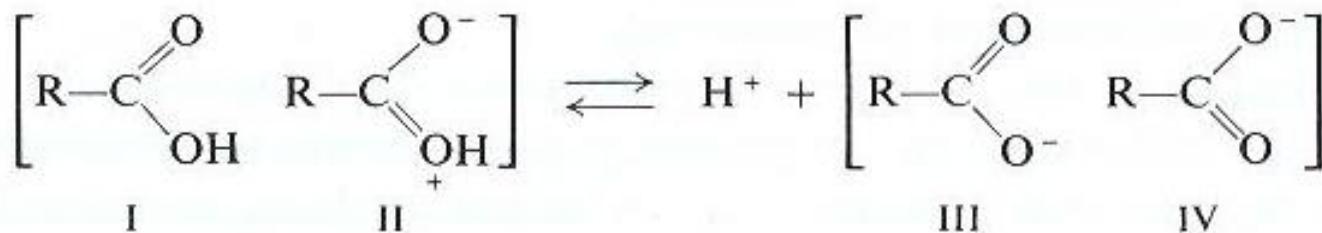


Basicity



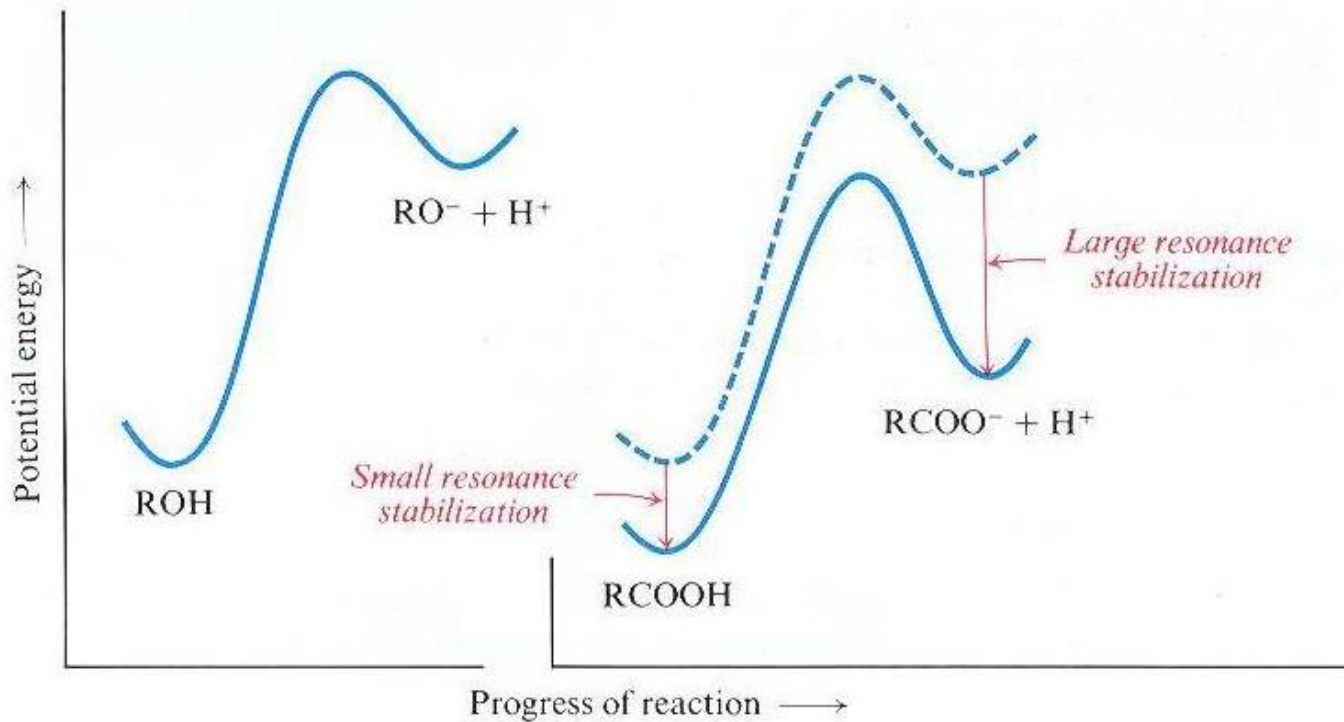
Πίνακας 19-3
Τιμές pK_a διαφόρων καρβοξυλικών και άλλων οξέων

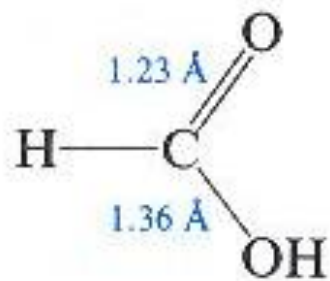
Ένωση	pK_a	Ένωση	pK_a
Αλκανοϊκά οξέα		Διοϊκά οξέα	
HCOOH	3,55	HOCCOOH	1,27, 4,19
CH ₃ COOH	4,76	HOOCCH ₂ COOH	2,83, 5,69
ClCH ₂ COOH	2,82	HOOCCH ₂ CH ₂ COOH	4,20, 5,61
Cl ₂ CHCOOH	1,26	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	4,35, 5,41
Cl ₃ CCOOH	0,63	Άλλα οξέα	
F ₃ CCOOH	0,23	H ₃ PO ₄	2,15 (πρώτη pK_a)
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH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



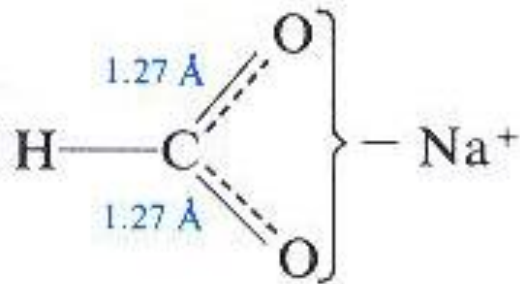
Non-equivalent:
resonance less important

Equivalent:
resonance more important

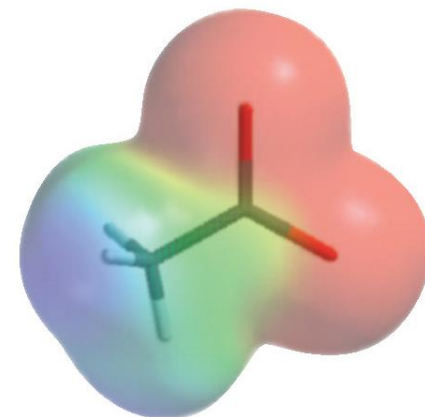




Formic acid



Sodium formate



Οξικό ανιόν

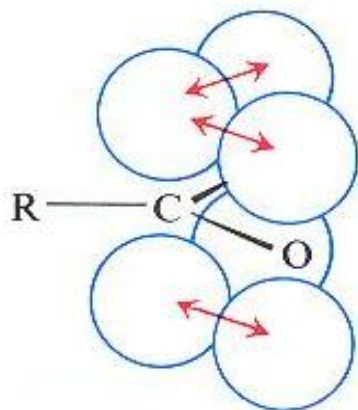
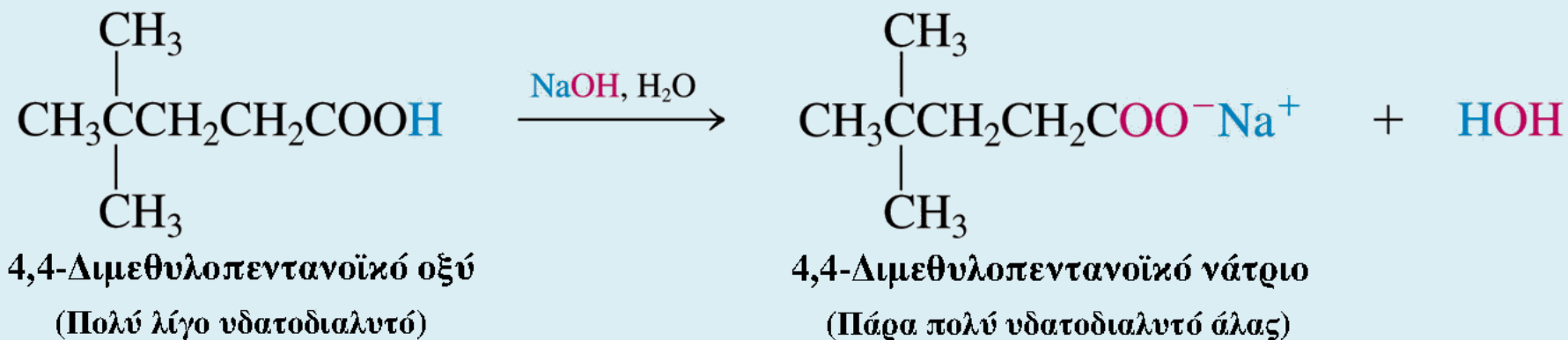
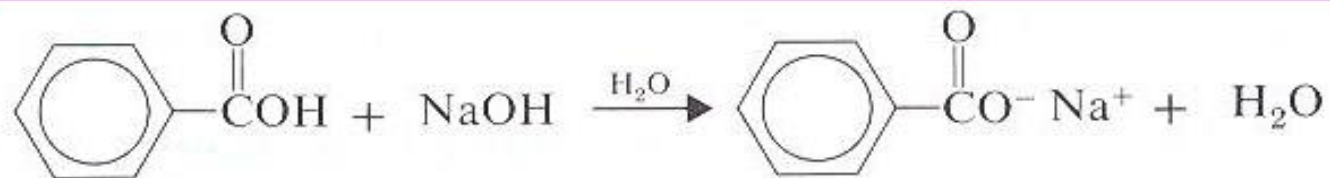


Figure 19.4 Carboxylate ion. Overlap of p orbitals in both directions: delocalization of π electrons, and dispersal of charge.

Σχηματισμός καρβοξυλικών αλάτων



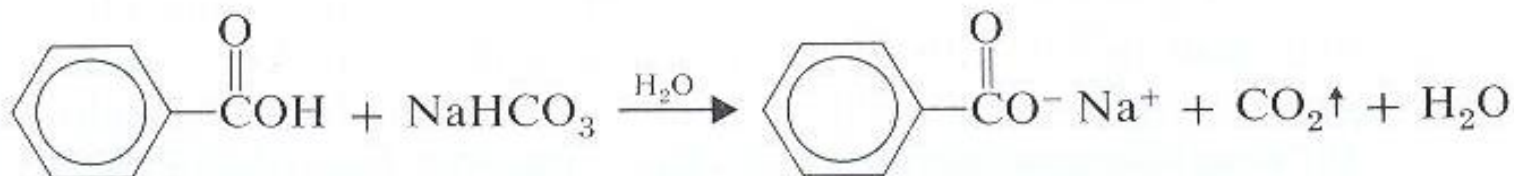


Benzoic acid
(water insoluble)
Stronger acid

Stronger base

Sodium benzoate
(water soluble)
Weaker base

Weaker acid

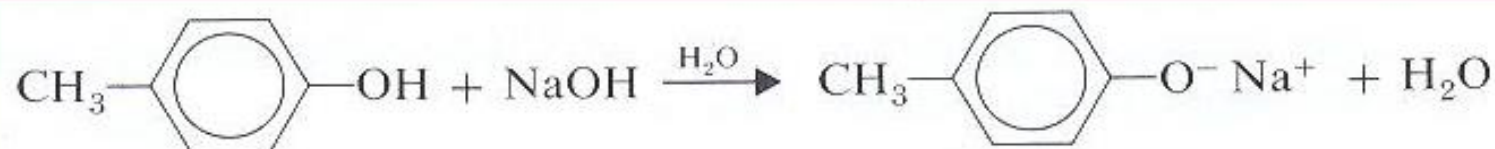


(water insoluble)
Stronger acid

Stronger base

(water soluble)
Weaker base

(H_2CO_3)
Weaker acid



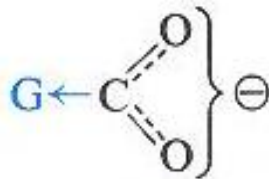
p-Methylphenol
(water insoluble)

Sodium *p*-methylphenoxide
(water soluble)

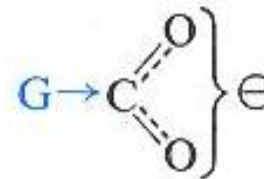


(water insoluble)

Acid strength



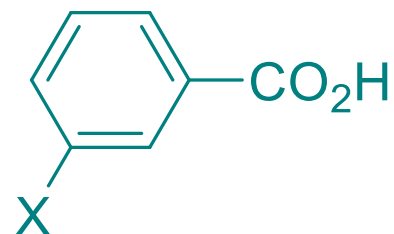
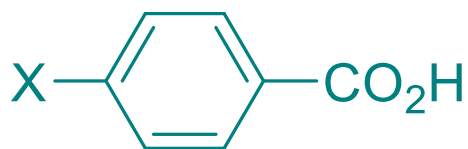
G withdraws electrons: *stabilizes anion*,
strengthens acid



G releases electrons: *destabilizes anion*,
weakens acid

ACIDITY CONSTANTS OF CARBOXYLIC ACIDS

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



ACIDITY CONSTANTS OF SUBSTITUTED BENZOIC ACIDS

K_a of benzoic acid = 6.3×10^{-5}

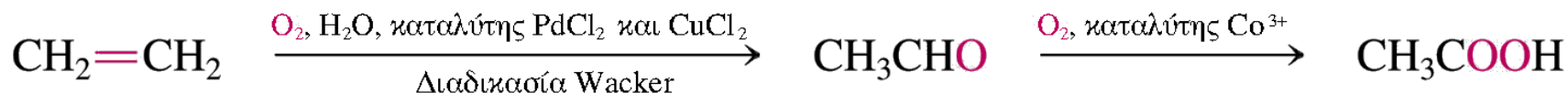
	K_a		K_a		K_a
<i>p</i> -NO ₂	36×10^{-5}	<i>m</i> -NO ₂	32×10^{-5}	<i>o</i> -NO ₂	670×10^{-5}
<i>p</i> -Cl	10.3×10^{-5}	<i>m</i> -Cl	15.1×10^{-5}	<i>o</i> -Cl	120×10^{-5}
<i>p</i> -CH ₃	4.2×10^{-5}	<i>m</i> -CH ₃	5.4×10^{-5}	<i>o</i> -CH ₃	12.4×10^{-5}
<i>p</i> -OCH ₃	3.3×10^{-5}	<i>m</i> -OCH ₃	8.2×10^{-5}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

Βιομηχανική σύνθεση καρβοξυλικών οξέων

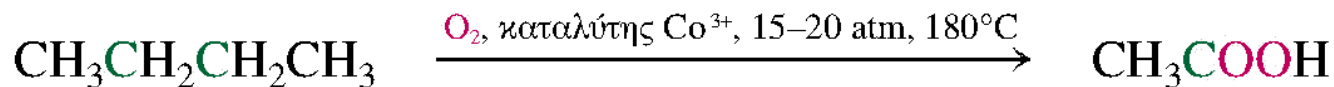
Σύνθεση φορμικού οξέος



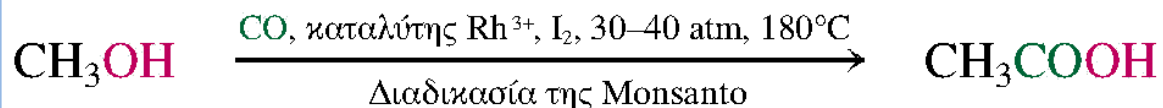
Οξικό οξύ από οξείδωση του αιθενίου



Οξικό οξύ από οξείδωση του βουτανίου

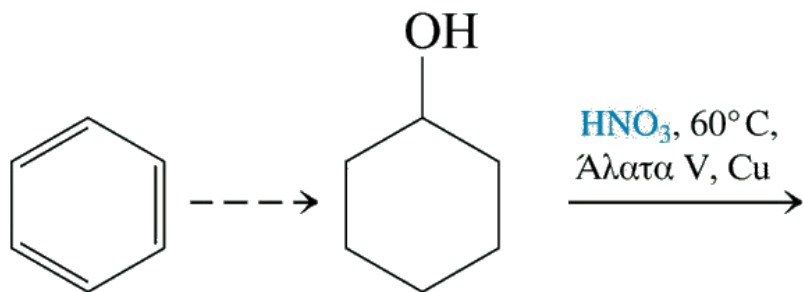


Οξικό οξύ από καρβονυλίωση της μεθανόλης

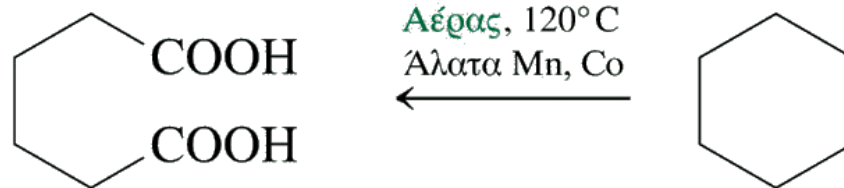


Παραγωγή αδιπικού οξέος

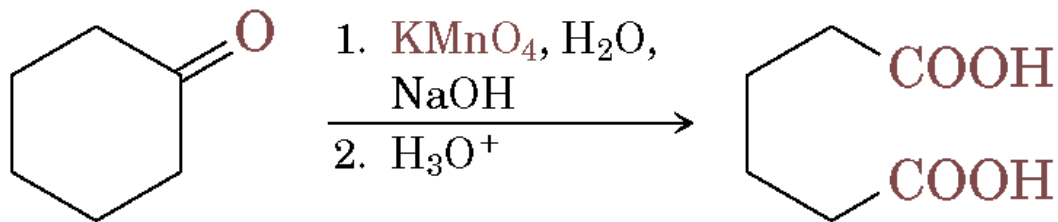
Τρέχουσα βιομηχανική πορεία



Μία «πράσινη» σύνθεση



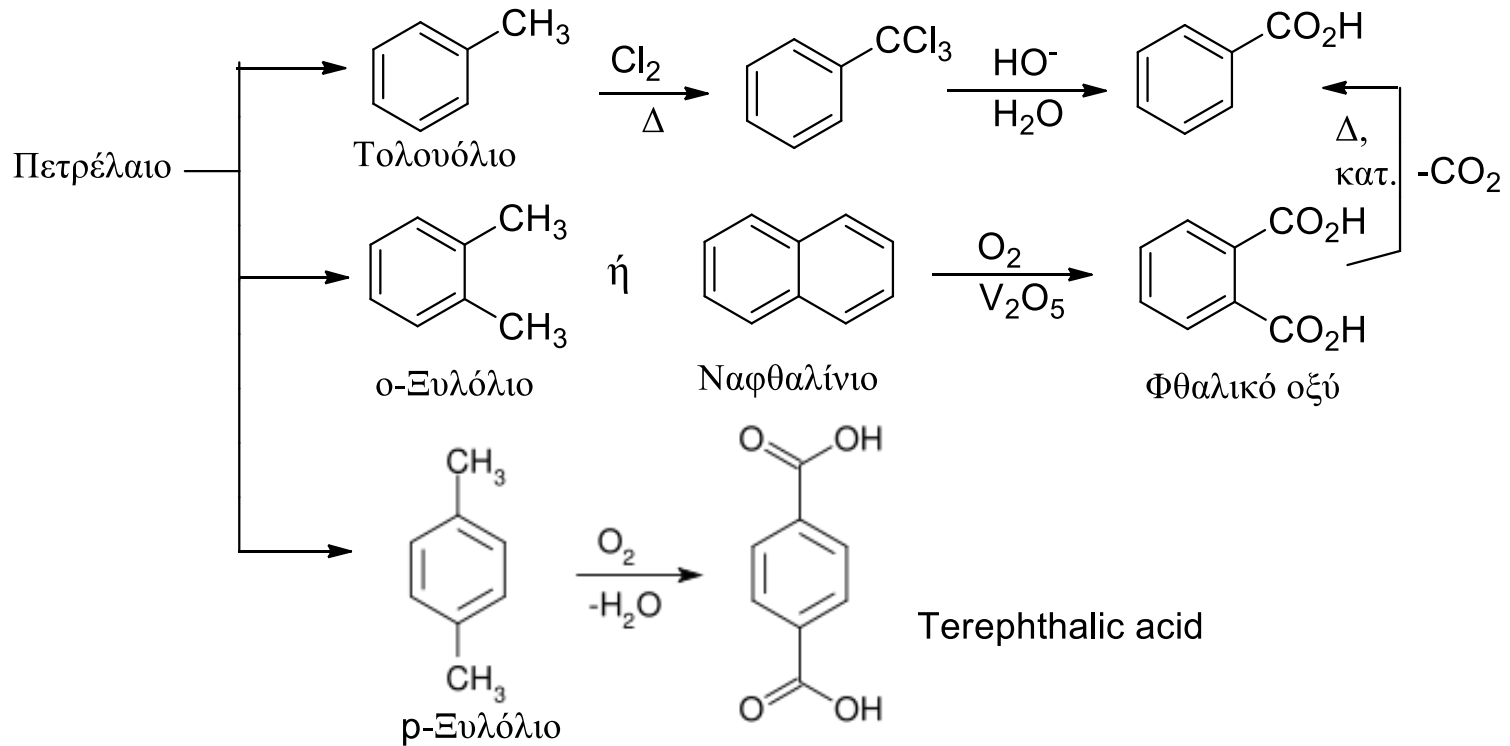
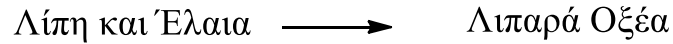
**Εξανοδιοϊκό οξύ
(Αδιπικό οξύ)**



Κυκλοεξανόνη

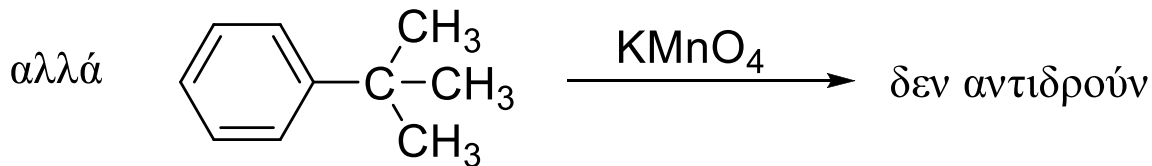
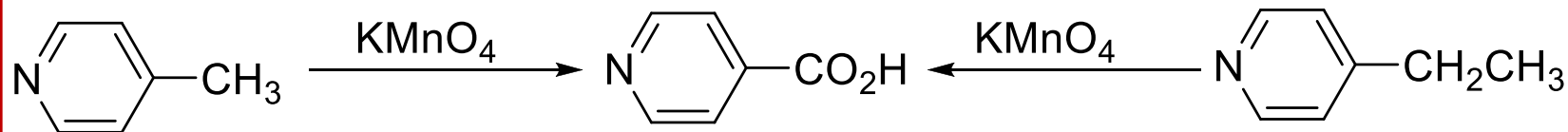
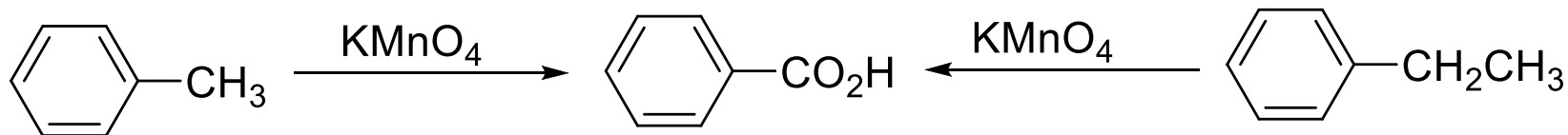
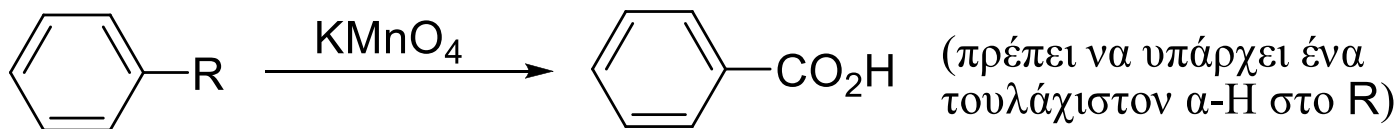
Εξανοδιοϊκό οξύ (79%)

Βιομηχανική Σύνθεση Καρβοξυλικών Οξέων



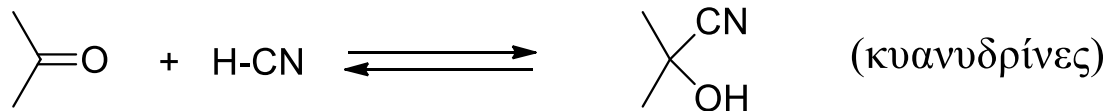
Παρασκευές Καρβοξυλικών Οξέων

1) Αρωματικά οξέα: Οξείδωση πλευρικής αλυσίδας

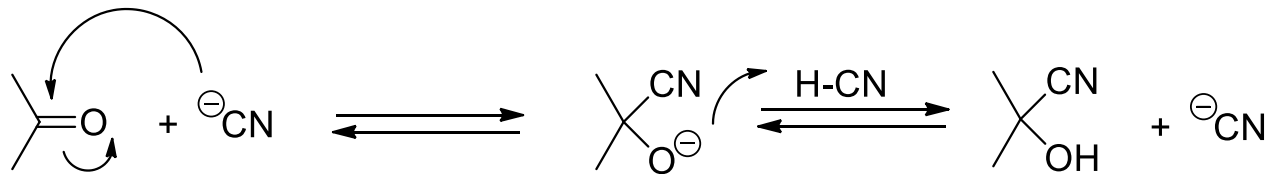


Παρασκευές Καρβοξυλικών Οξέων (συνέχεια)

2. Προσθήκη HCN σε αλδεΐδες και κετόνες

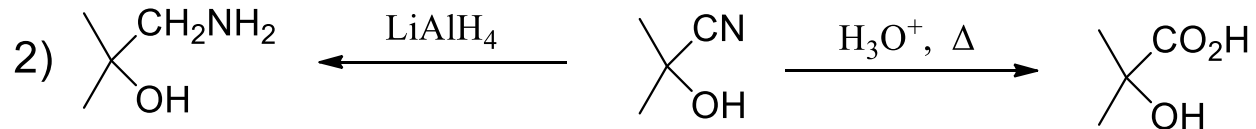


Μηχανισμός



Συνθετική αξία

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



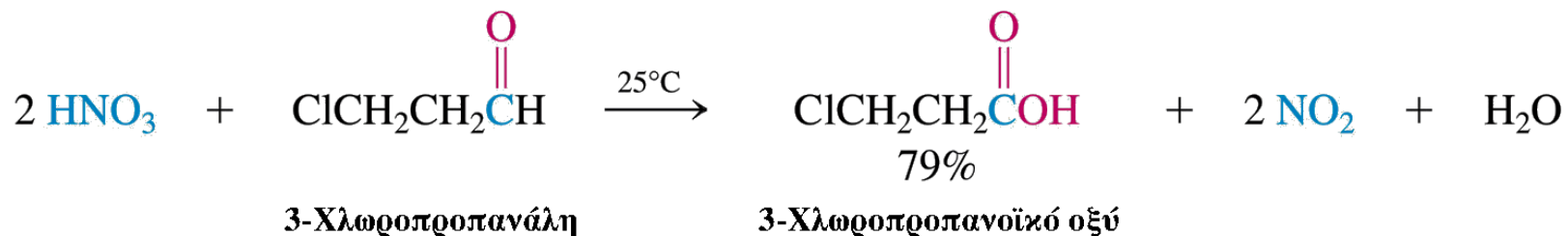
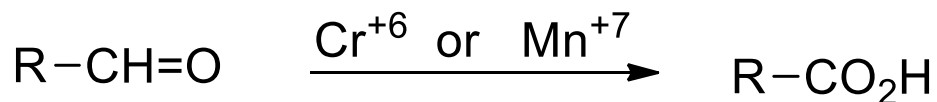
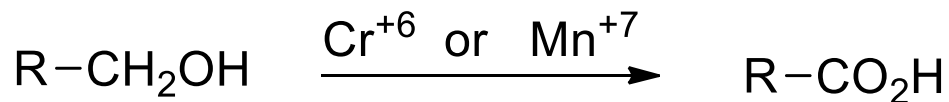
3) Ασύμμετρη Σύνθεση

Παρασκευές Καρβοξυλικών Οξέων (συνέχεια)

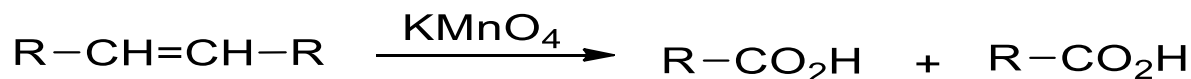
Καρβοξυλικά οξέα από οξείδωση



3) Οξείδωση πρωτοταγών αλκοολών και αλδεϋδών



4) Οξείδωση αλκενίων με KMnO_4



Παρασκευές Καρβοξυλικών Οξέων (συνέχεια)

5) Μέσω οργανομαγνησιακών ενώσεων

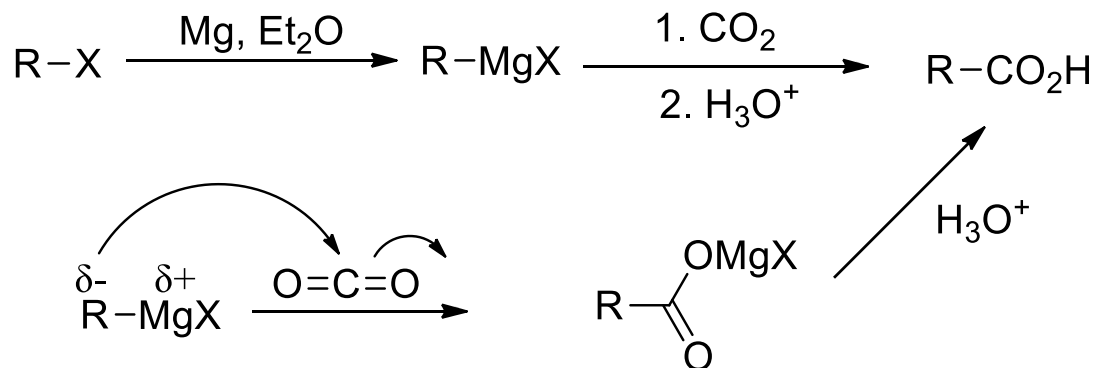


6) Μέσω νιτριλίων



Ανοικοδόμηση της ανθρακικής αλυσίδας

5) Μέσω οργανομαγνησιακών ενώσεων

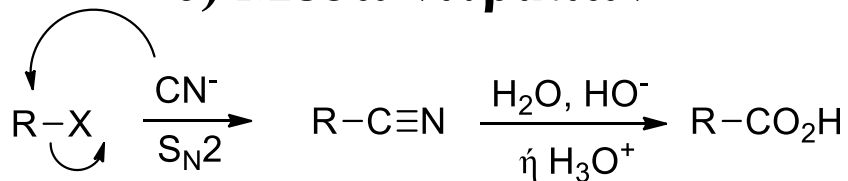


Το R μπορεί να είναι ο,τιδήποτε:

- 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.

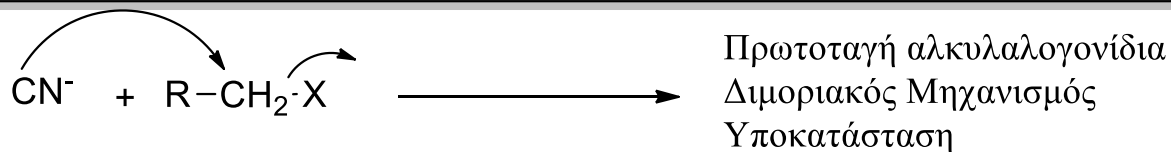
6) Μέσω νιτριλίων



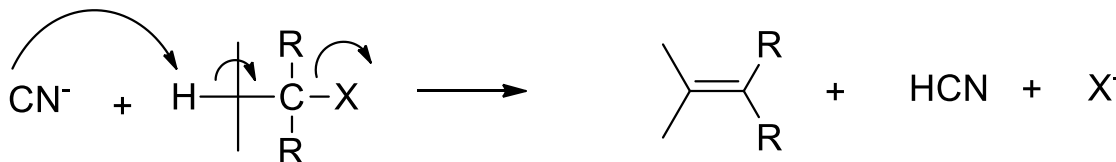
Το R μπορεί να είναι μόνο πρωτοταγές ή το πολύ δευτεροταγές αλκύλιο, δεν εφαρμόζεται για τριτοταγή αλκυλαλογονίδια ούτε για αρυλ- ή βινυλ-αλογονίδια.

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

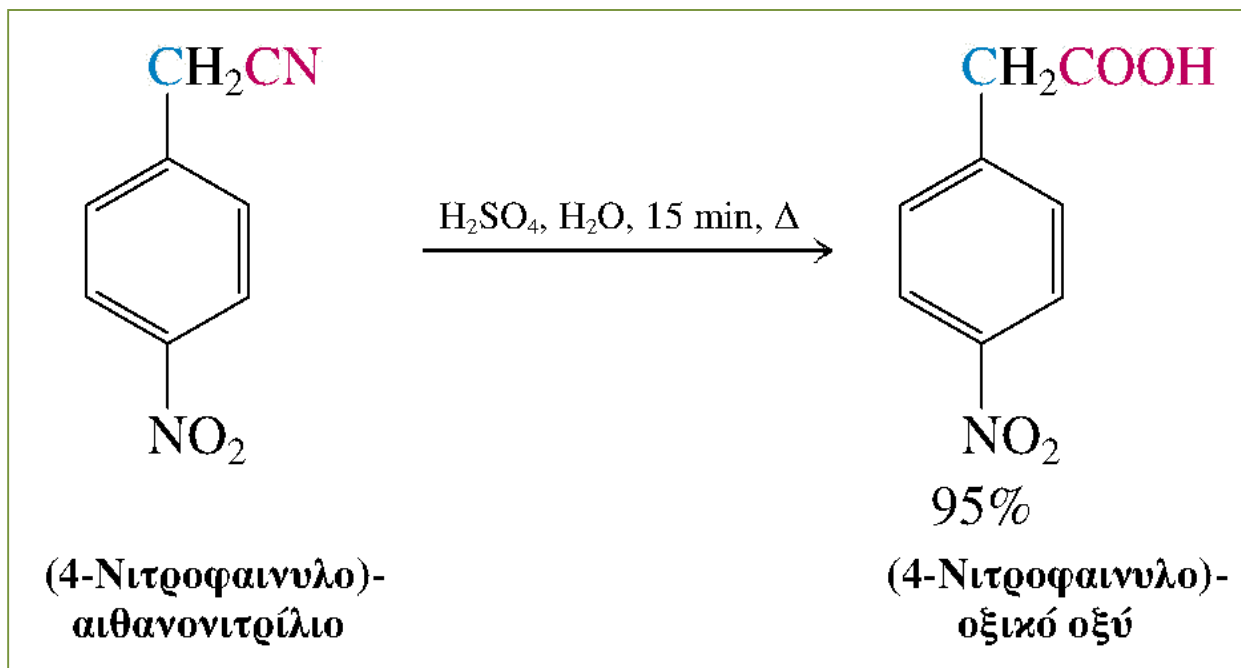
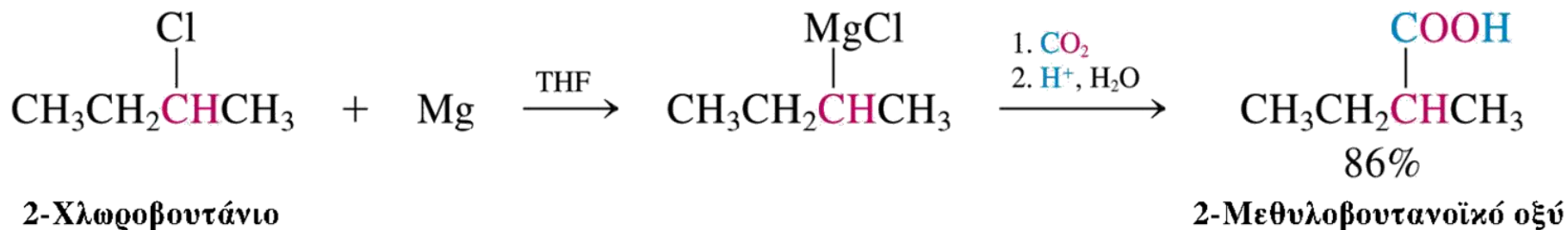
Πλεονέκτημα: Συνήθως δεν επηρεάζεται από την παρουσία άλλων λειτουργικών ομάδων που δεν απαιτείται να προστατευθούν.



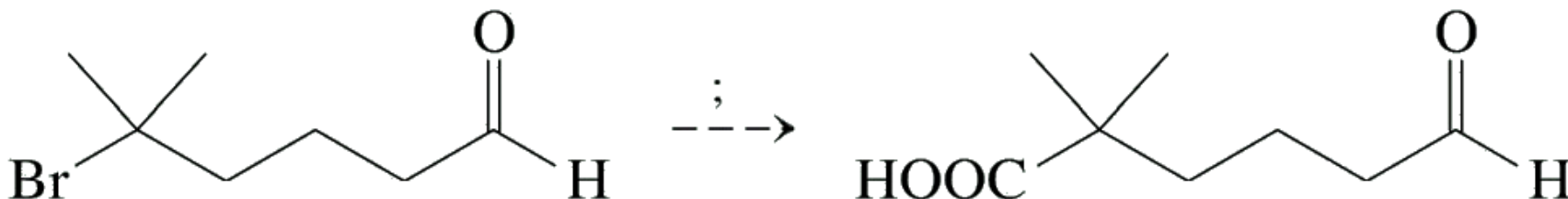
Τριτοταγή αλκυλαλογονίδια, Απόσπαση



Παραδείγματα:



Ερώτημα:
Πώς θα γίνει η μετατροπή;

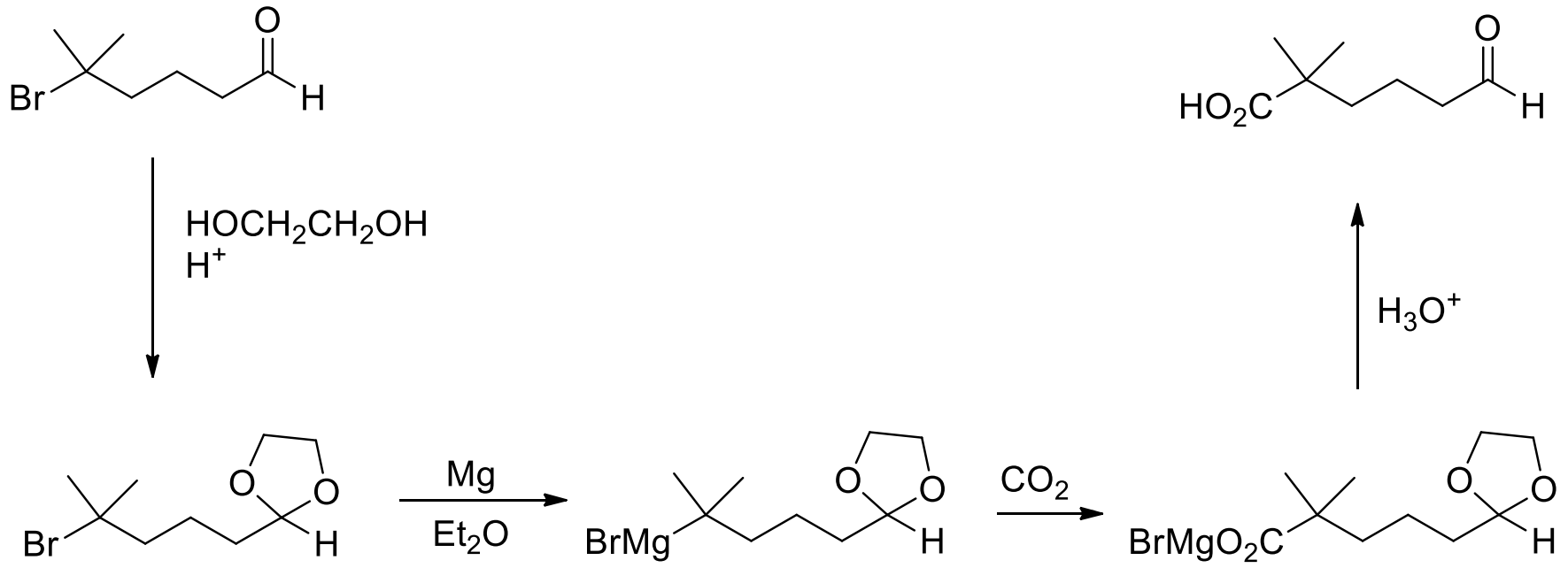


α) Το βρωμίδιο είναι τριτοταγές. Άρα δε μπορεί να εφαρμοσθεί η μέθοδος των νιτριλίων.

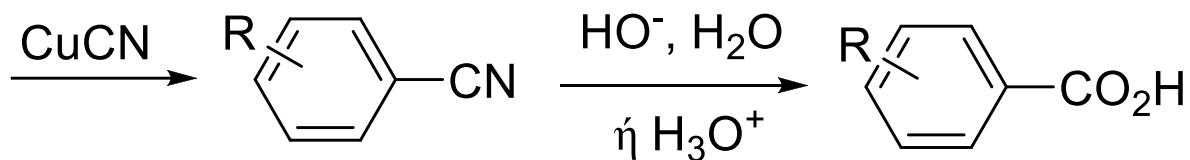
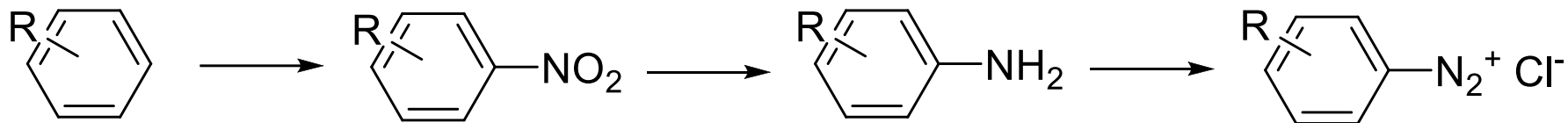
β) Η απ' ευθείας εφαρμογή της μεθόδου μέσω ενώσεων Grignard προσκρούει στην παρουσία της δραστικής αλδεϋδικής ομάδας.

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

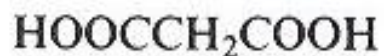
Απάντηση:



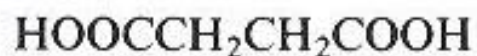
μέθοδος νιτριλίων σε αρωματικά συστήματα



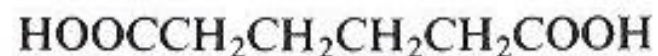
Dicarboxylic acids



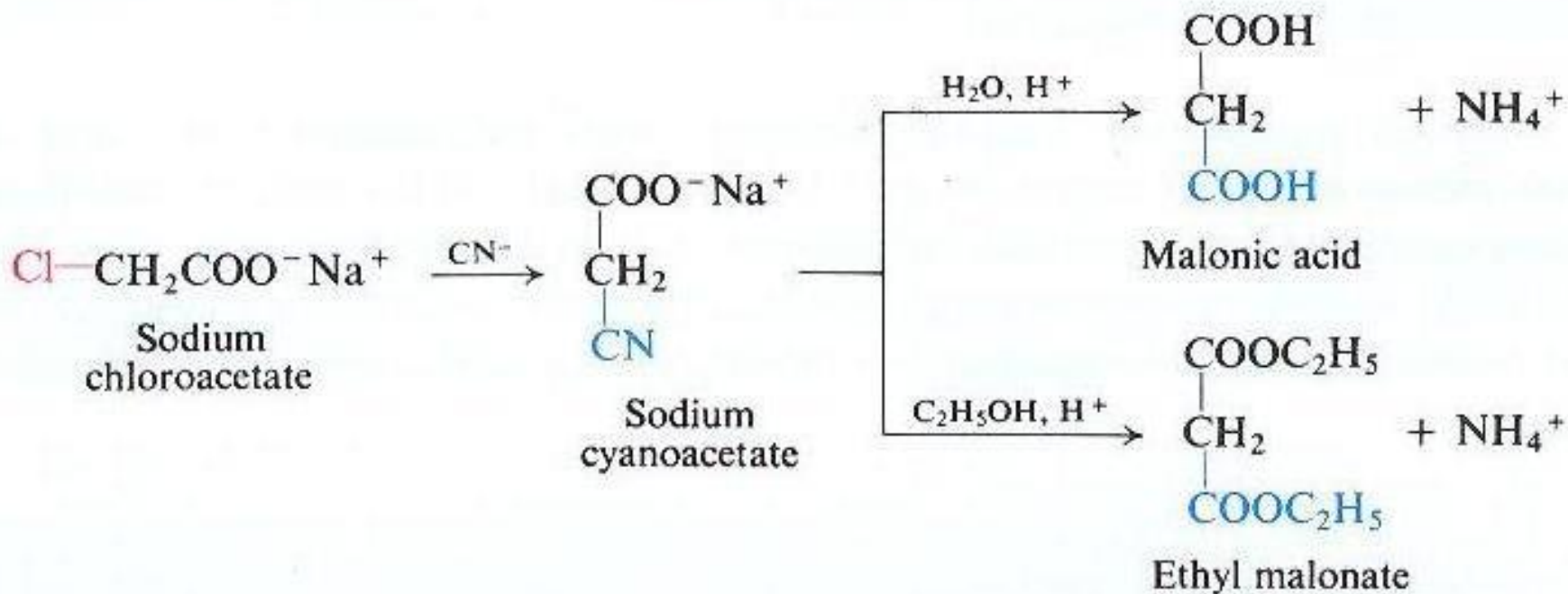
Malonic acid
Propanedioic acid

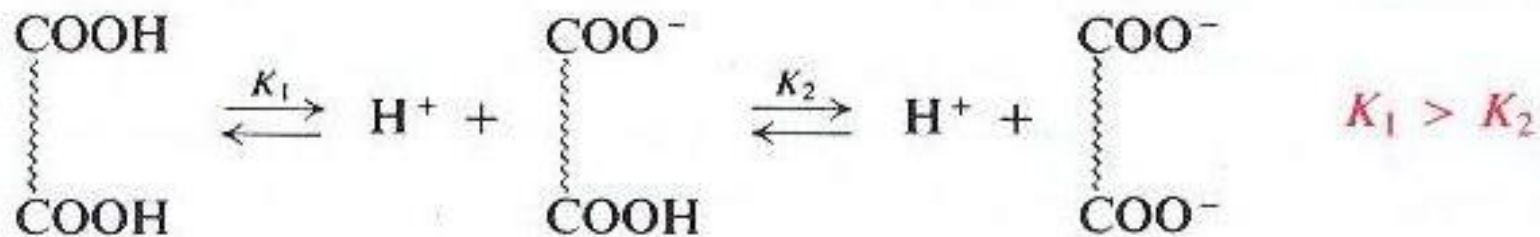


Succinic acid
Butanedioic acid



Adipic acid
Hexanedioic acid





DICARBOXYLIC ACIDS

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