

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ενότητα 10^η: Καρβοξυλικά οξέα

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

Αναπληρωτής Καθηγητής

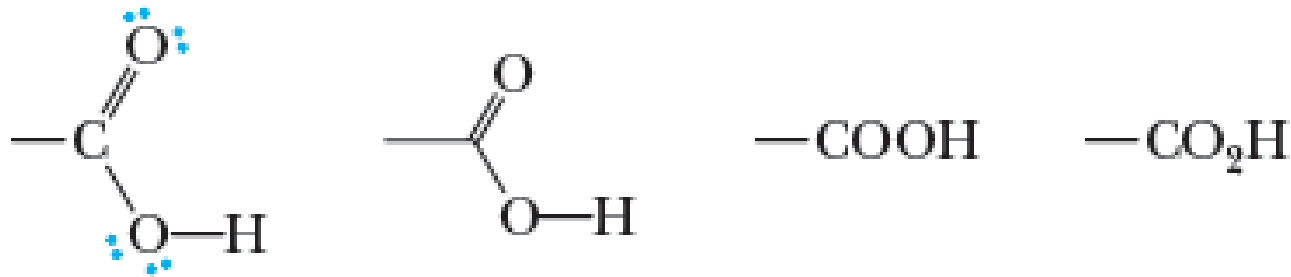


© 2019 - 2020

1. Δομή

Η λειτουργική ομάδα ενός καρβοξυλικού οξέος είναι η **καρβοξυλομάδα**, και ονομάζεται έτσι επειδή αποτελείται από ένα καρβονύλιο κι ένα υδροξύλιο.

Παρακάτω δίνεται μια δομή κατά Lewis της καρβοξυλομάδας και τριών εναλλακτικών αναπαραστάσεων αυτής.



Alternative representations of a carboxyl group

2. Ονοματολογία

Η κατά IUPAC ονομασία ενός καρβοξυλικού οξέος προκύπτει από την μακρύτερη ανθρακική αλυσίδα που φέρει το καρβοξύλιο, προσθέτοντας την κατάληξη *-ϊκο* και την λέξη *οξύ*.

Η αλυσίδα αριθμείται ξεκινώντας από τον άνθρακα του καρβοξυλίου. Επειδή είναι κατανοητό ότι αυτός ο άνθρακας είναι ο άνθρακας 1, δεν υπάρχει η ανάγκη αρίθμησης του.

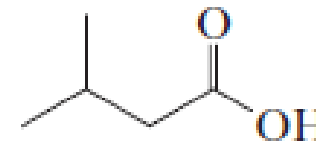
Στο σύστημα IUPAC διατηρούνται τα κοινά ονόματα φορμικό οξύ και οξικό οξύ.



Methanoic acid
(Formic acid)

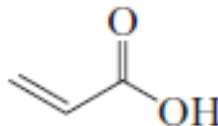


Ethanoic acid
(Acetic acid)

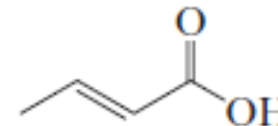


3-Methylbutanoic acid
(Isovaleric acid)

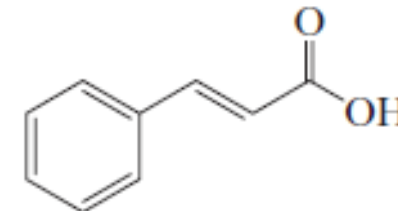
Αν το οξύ περιέχει διπλό ή τριπλό δεσμό, χρησιμοποιούνται τα ενθέματα *-εν* και *-ιν*, για να υποδειχθεί η παρουσία του δεσμού, και η θέση του υποδεικνύεται με κατάλληλο αριθμό.



Propenoic acid
(Acrylic acid)



trans-2-Butenoic acid
(Crotonic acid)



trans-3-Phenylpropenoic acid
(Cinnamic acid)

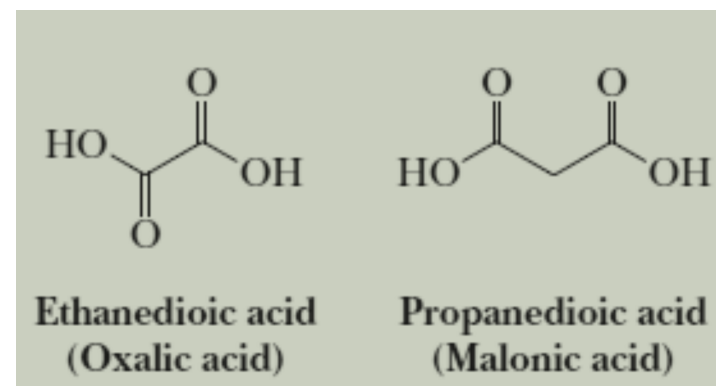
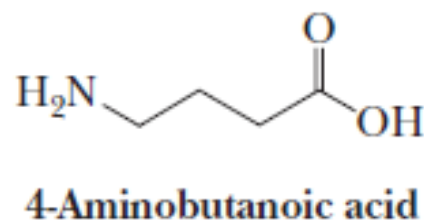
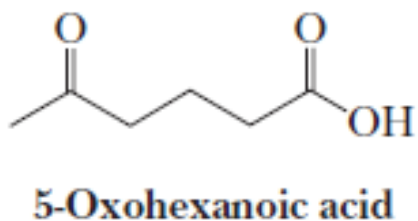
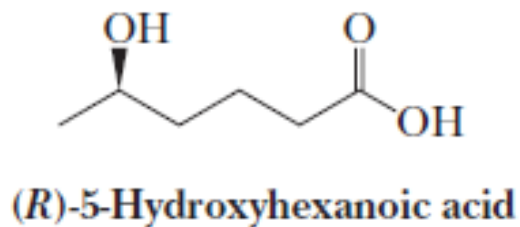
2. Ονοματολογία

Στο σύστημα IUPAC, η καρβοξυλομάδα έχει προτεραιότητα σε σχέση με όλες τις λειτουργικές ομάδες.

Το -OH υποδεικνύεται με το πρόθεμα *υδροξυ-*, η -NH₂ με το *αμινο-* και η καρβονυλοαμάδα με το *οξο-*.

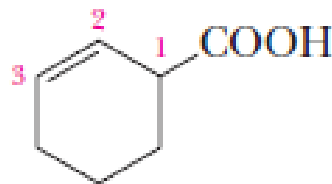
Τα δικαρβοξυλικά οξέα ονομάζονται με την κατάληξη *-δικό οξύ* στο όνομα της ανθρακικής αλυσίδας που περιέχει αμφότερες τις ομάδες.

Οι άνθρακες των καρβοξυλίων δεν αριθμούνται, επειδή βρίσκονται πάντα στο άκρο της αλυσίδας.

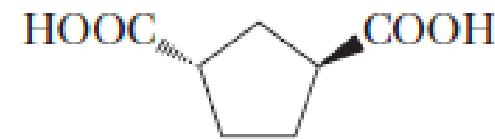


2. Ονοματολογία

Ένα καρβοξυλικό οξύ που περιέχει μια καρβοξυλομάδα ενωμένη μ' έναν δακτύλιο κυκλοαλκανίου ονομάζεται από το όνομα του δακτυλίου συν την κατάληξη –καρβοξυλικό οξύ. Τα άτομα του δακτυλίου αριθμούνται ξεκινώντας από τον άνθρακα που φέρει την -COOH.

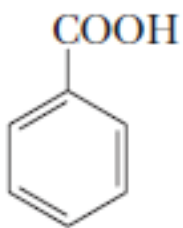


2-Cyclohexenecarboxylic acid

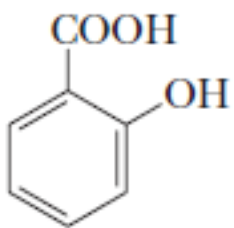


trans-1,3-Cyclopentanedicarboxylic acid

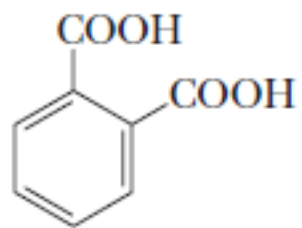
Το απλούστερο αρωματικό καρβοξυλικό οξύ είναι το βενζοϊκό οξύ. Τα παράγωγα ονομάζονται χρησιμοποιώντας αριθμούς που υποδεικνύουν τη θέση των υποκαταστατών σε σχέση με την καρβοξυλομάδα. Μερικά αρωματικά καρβοξυλικά οξέα έχουν κοινά ονόματα με τα οποία είναι γνωστά.



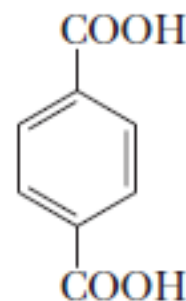
Benzoic acid



2-Hydroxybenzoic acid
(Salicylic acid)



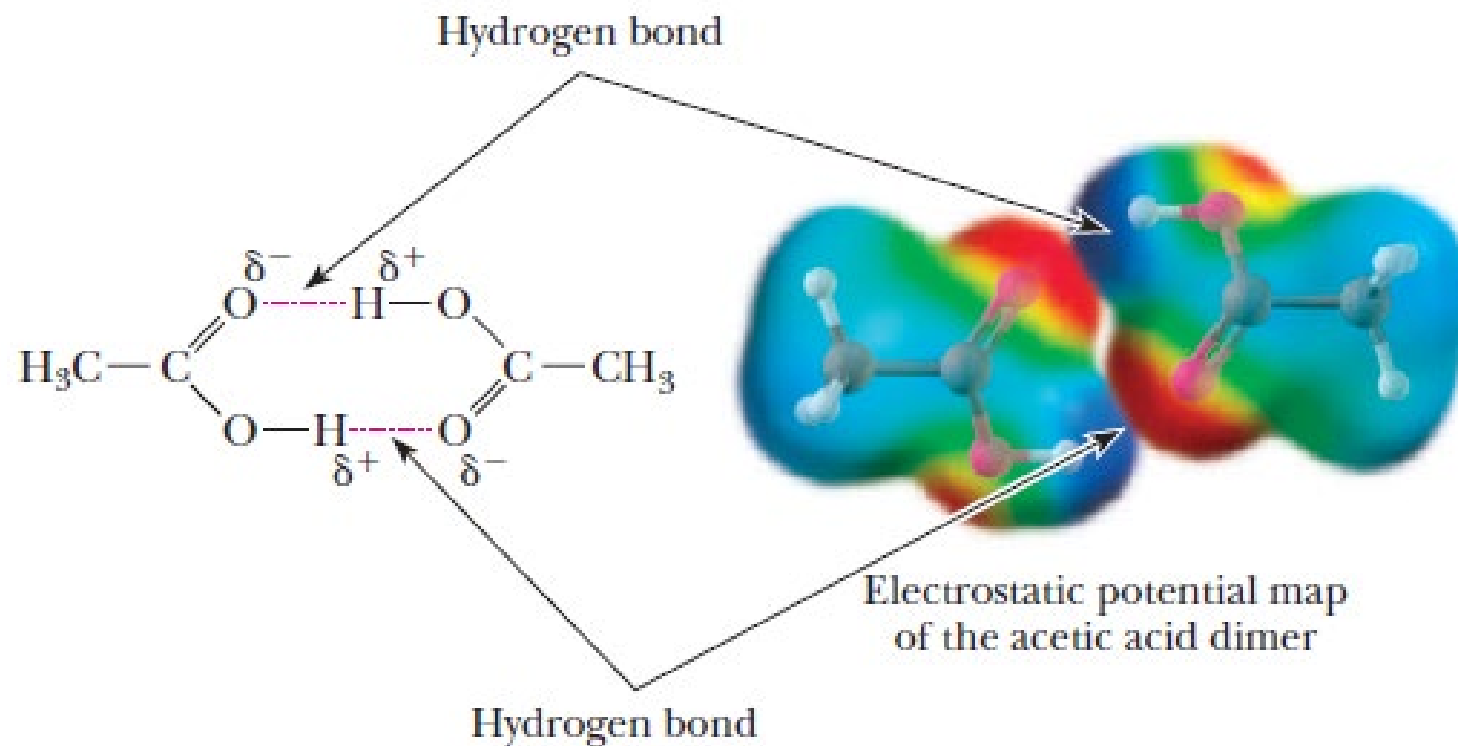
1,2-Benzenedicarboxylic acid
(Phthalic acid)



1,4-Benzenedicarboxylic acid
(Terephthalic acid)

3. Φυσικές ιδιότητες

Στην υγρή και στερεή κατάσταση, τα καρβοξυλικά οξέα συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου ως διμερή, όπως φαίνεται παρακάτω για το οξικό οξύ σε υγρή κατάσταση.



3. Φυσικές ιδιότητες

Τα καρβοξυλικά οξέα έχουν σημαντικά υψηλότερα σημεία ζέσεως απ' ότι άλλες οργανικές ενώσεις συγκρίσιμου μοριακού βάρους, όπως αλκοόλες αλδεΐδες και κετόνες.

Τα υψηλότερα σημεία ζέσεως προκύπτουν από την πολικότητα των οξέων και από το γεγονός ότι σχηματίζουν πολύ ισχυρούς διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου.

Boiling Points and Solubilities in Water of Selected Carboxylic Acids, Alcohols, and Aldehydes of Comparable Molecular Weight				
Structure	Name	Molecular Weight (g/mol)	Boiling Point (°C)	Solubility (g/100 g H ₂ O)
CH ₃ COOH	Acetic acid	60.1	118	Infinite
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	1-Propanol	60.1	97	Infinite
CH ₃ CH ₂ CHO	Propanal	58.1	48	16.0
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Butanoic acid	88.1	163	Infinite
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	1-Pentanol	88.1	137	2.3
CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	Pentanal	86.1	103	Slight
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	Hexanoic acid	116.2	205	1.0
CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ OH	1-Heptanol	116.2	176	0.2
CH ₃ (CH ₂) ₅ CHO	Heptanal	114.1	153	0.1

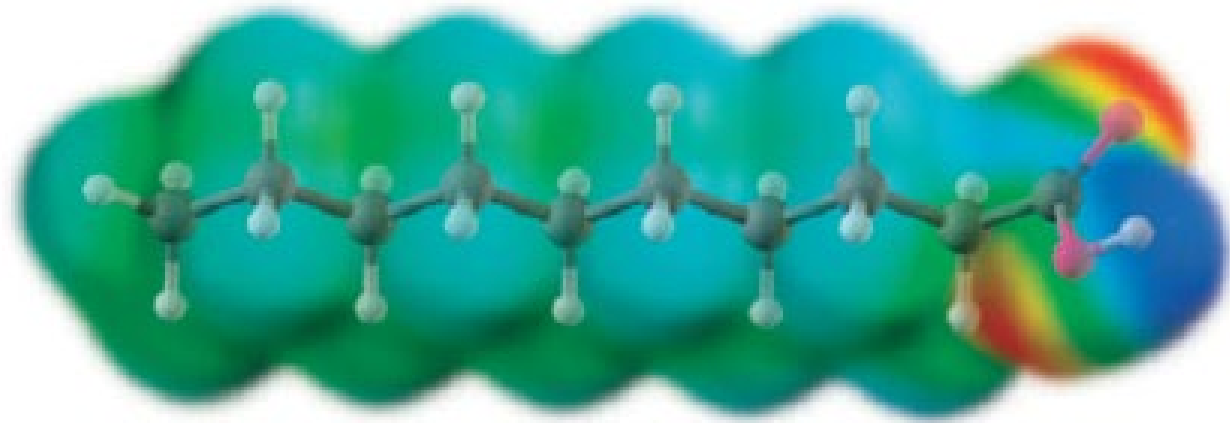
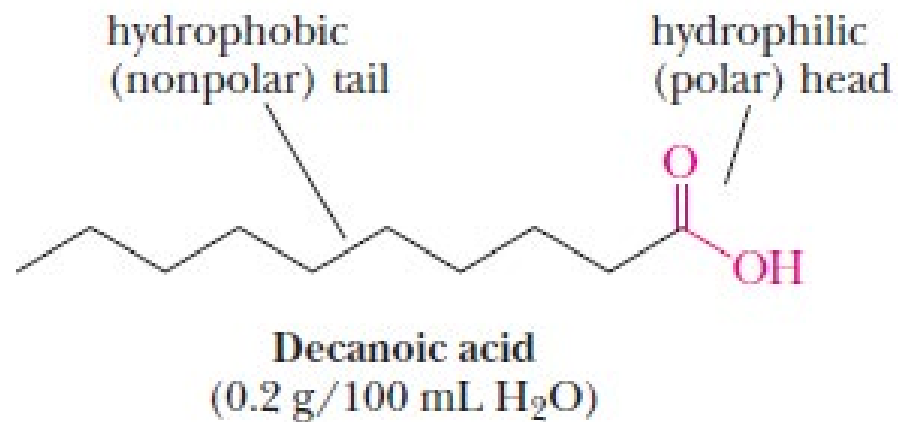
3. Φυσικές ιδιότητες

Τα καρβοξυλικά οξέα αλληλοεπιδρούν με μόρια νερού μέσω δεσμών υδρογόνου, με αμφότερες την καρβονυλομάδα και την υδροξυλομάδα. Επειδή έχουν ευρύτερη δυνατότητα δημιουργίας δεσμών υδρογόνου, είναι πιο διαλυτά από π.χ. αλκοόλες, αλδεΐδες συγκρίσιμου μοριακού βάρους.

Η διαλυτότητα των καρβοξυλικών οξέων στο νερό μειώνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους. Η εξήγηση αυτού του φαινομένου έχει ως εξής:

Ένα καρβοξυλικό οξύ αποτελείται από δύο περιοχές διακριτής πολικότητας: μια πολική, **υδρόφιλη** καρβοξυλομάδα και, εκτός από το φορμικό οξύ, μια μη-πολική, **υδρόφοβη** ανθρακική αλυσίδα.

Η υδρόφιλη καρβοξυλομάδα αυξάνει την διαλυτότητα, ενώ η υδρόφοβη ανθρακική αλυσίδα την μειώνει.



Electrostatic potential map of decanoic acid

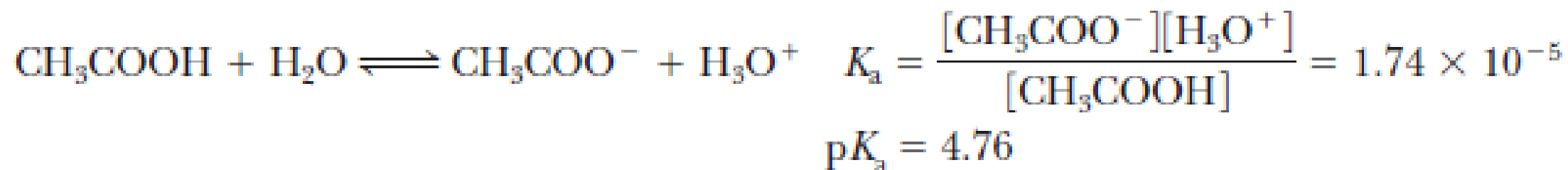
Τα τέσσερα πρώτα αλιφατικά καρβοξυλικά οξέα (φορμικό, οξικό, προπανοϊκό, και βουτανοϊκό οξύ) είναι διαλυτά στο νερό σε οποιαδήποτε αναλογία, διότι ο υδρόφοβος χαρακτήρας της ανθρακικής αλυσίδας εξισορροπείται και υποσκελίζεται από τον υδρόφιλο χαρακτήρα της καρβοξυλομάδας.

Καθώς αυξάνει το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας, η διαλυτότητα μειώνεται.

4. Οξύτητα

Σταθερές ιονισμού

Τα καρβοξυλικά οξέα είναι ασθενή οξέα. Οι τιμές K_a για τα περισσότερα μη-υποκατεστημένα αλιφατικά και αρωματικά καρβοξυλικά οξέα κυμαίνονται από 10^{-4} to 10^{-5} . Για παράδειγμα, η τιμή της K_a για το οξικό οξύ είναι 1.74×10^{-5} . Η pK_a είναι 4.76.



Η μεγαλύτερη οξύτητα των καρβοξυλικών οξέων (pK_a 4–5) εν συγκρίσει με τις αλκοόλες (pK_a 16–18) υφίσταται λόγω της μετατόπισης του αρνητικού φορτίου του ιόντος καρβοξυλίου μέσω συντονισμού και λόγω του επαγωγικού φαινομένου έλξης ηλεκτρονίων της καρβονυλομάδας.

Δεν υπάρχει συγκρίσιμη σταθεροποίηση του ιόντος αλκοξειδίου μέσω συντονισμού ή επαγωγικού φαινομένου.

4. Οξύτητα

Σταθερές ιονισμού

Η υποκατάσταση στον α -άνθρακα με ένα άτομο ή ομάδα ατόμων υψηλότερης ηλεκτραρνητικότητας από τον άνθρακα, αυξάνει περεταίρω την οξύτητα των καρβοξυλικών οξέων μέσω επαγωγικού φαινομένου. Για να διαπιστωθεί η επίδραση πολλαπλής υποκατάστασης με αλογόνα, μπορούν να συγκριθούν οι pK_a του οξικού οξέος με το μονο-, δι- και τρι-υποκατεστημένο παράγωγό του με χλώριο.

Ένα χλώριο αυξάνει την ισχύ του οξέος περίπου κατά 100. Το τριχλωροοξικό οξύ, το ισχυρότερο από τα τρία παράγωγα, είναι ισχυρότερο και από το H_3PO_4 .

Formula:	CH_3COOH	$ClCH_2COOH$	$Cl_2CHCOOH$	Cl_3CCOOH
Name:	Acetic acid	Chloroacetic acid	Dichloroacetic acid	Trichloroacetic acid
pK_a :	4.76	2.86	1.48	0.70
				

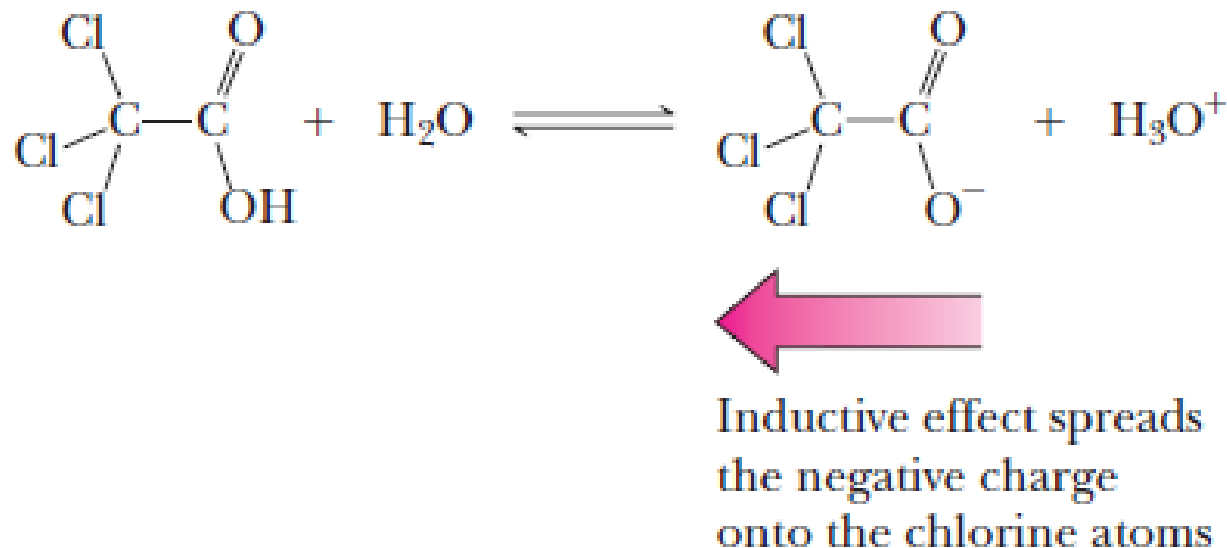
4. Οξύτητα

Σταθερές ιονισμού

Η τάση που περιεγράφηκε για την οξύτητα των υποκατεστημένων καρβοξυλικών οξέων γίνεται καλύτερα κατανοητή από την ανάλυση της σταθερότητας των συζυγών ανιονικών βάσεων που σχηματίζονται.

Η ικανότητα απόσπασης ηλεκτρονίων από τα ηλεκτραρνητικά άτομα χλωρίου σταθεροποιεί το γειτονικό ανιονικό φορτίο με απόσπαση ηλεκτρονίων μέσω των σ-δεσμών.

Η ισχύς αυτού του επαγωγικού φαινομένου είναι ανάλογη του αριθμού των ατόμων χλωρίου, εξηγώντας γιατί το τριχλωροοξικό οξύ είναι το ισχυρότερο από τα υπόλοιπα.



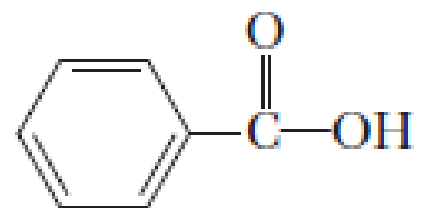
4. Οξύτητα

Σταθερές ιονισμού

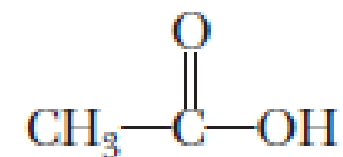
Κάτι ανάλογο ισχύει και για τις σχετικές οξύτητες του βενζοϊκού και του οξικού οξέος.

Λόγω του ισχυρότερου επαγωγικού φαινομένου απόσπασης ηλεκτρονίων του άνθρακα του βενζολικού δακτυλίου που έχει υβριδισμό sp^2 , σε σχέση με τον άνθρακα της μεθυλομάδας με υβριδισμό sp^3 , το βενζοϊκό είναι ισχυρότερο οξύ.

Η K_a του βενζοϊκού οξέος είναι περίπου τέσσερις φορές αυτή του οξικού.



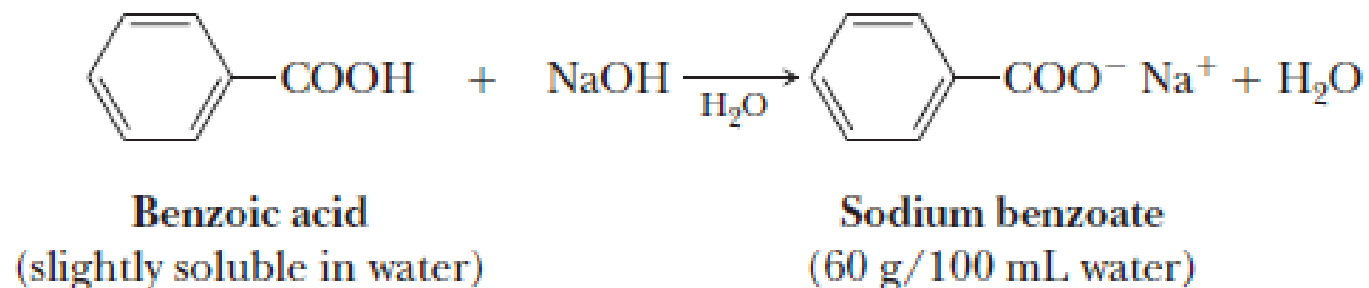
Benzoic acid
 pK_a 4.19



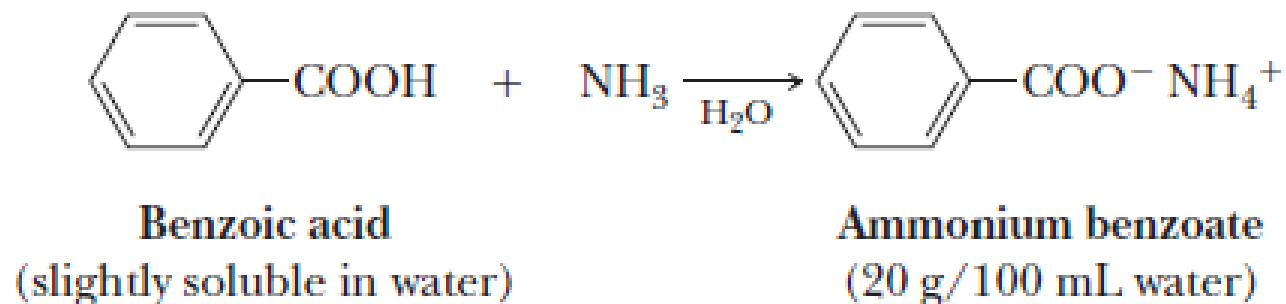
Acetic acid
 pK_a 4.76

5. Αντίδραση με βάσεις

Όλα τα καρβοξυλικά οξέα, είτε είναι υδατοδιαλυτά είτε όχι, αντιδρούν με NaOH, KOH, και άλλες ισχυρές βάσεις προς σχηματισμό υδατοδιαλυτών αλάτων.



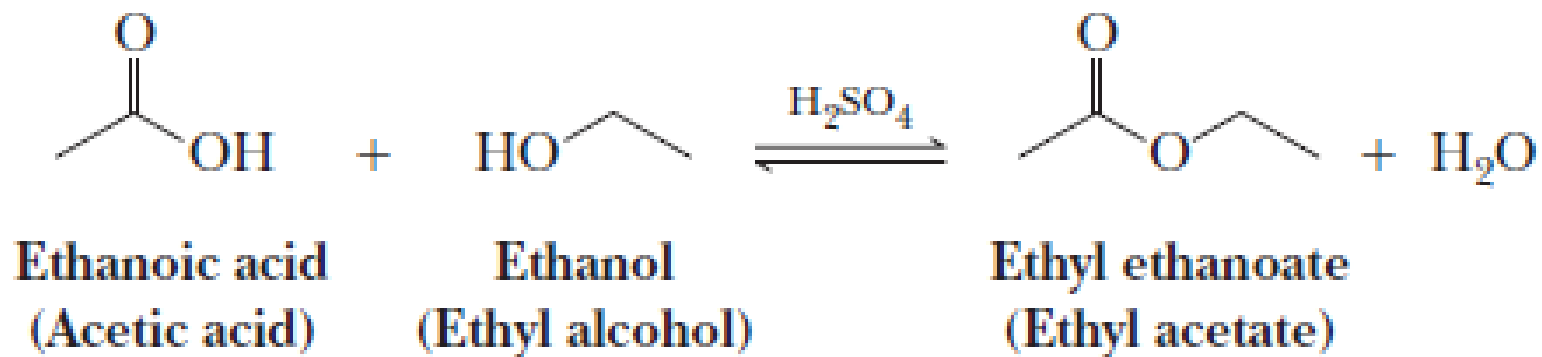
Τα καρβοξυλικά οξέα σχηματίζουν επίσης υδατοδιαλυτά άλατα με αμμωνία και αμίνες.



6. Εστεροποίηση

Οι εστέρες μπορούν να παραχθούν μέσω αντίδρασης ενός καρβοξυλικού οξέος με αλκοόλη, υπό την παρουσία ενός οξέος-καταλύτη, συνήθως H_2SO_4 , ArSO_3H , ή αέριο HCl .

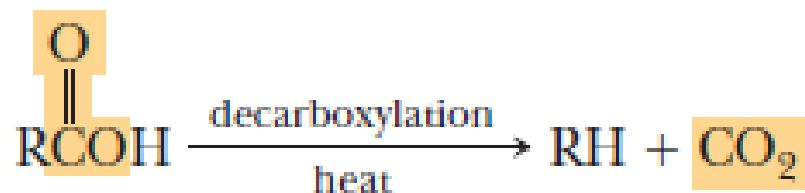
Ένα παράδειγμα της γνωστής με το όνομα εστεροποίησης Fischer είναι η αντίδραση οξικού οξέος με αιθανόλη υπό την παρουσία πυκνού θειικού οξέος, που παράγει οξικό αιθυλεστέρα και νερό.



7. Αποκαρβοξυλίωση

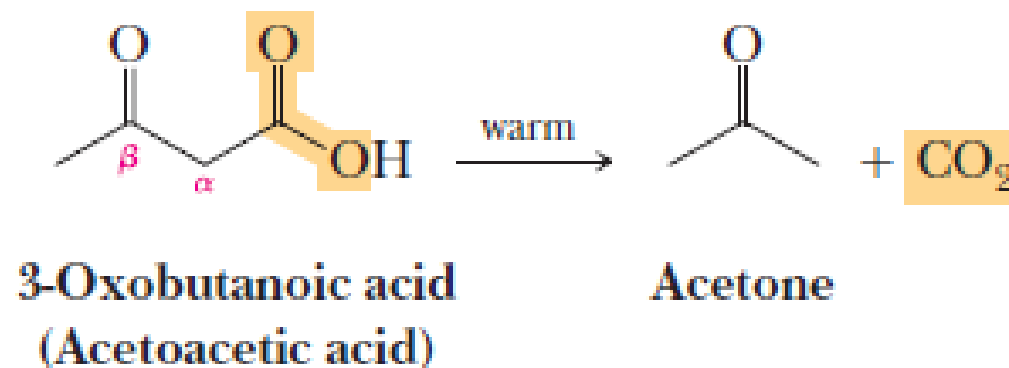
β-Κετοοξέα

Η **αποκαρβοξυλίωση** είναι η απώλεια CO_2 από μια καρβοξυλομάδα ενός μορίου. Σχεδόν κάθε καρβοξυλικό οξύ όταν θερμαίνεται σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, υπόκειται σε αποκαρβοξυλίωση.



Τα περισσότερα καρβοξυλικά οξέα, εντούτοις, είναι ανθεκτικά σε ήπια θέρμανση και λιώνουν ή και ζέουν χωρίς αποκαρβοξυλίωση. Εξάιρεση αποτελούν τα καρβοξυλικά οξέα που φέρουν β-καρβονυλομάδα σε σχέση με την καρβοξυλομάδα.

Αυτός ο τύπος των καρβοξυλικών οξέων υπόκειται εύκολα σε αποκαρβοξυλίωση υπό ήπια θέρμανση.



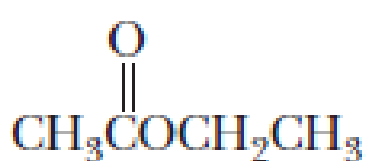
Η αποκαρβοξυλίωση υπό ήπια θέρμανση είναι μοναδική ιδιότητα των 3-οξοκαρβοξυλικών οξέων (β-κετονοξέα) και δεν παρατηρείται με άλλες τάξεις κετονοξέων.

8. Παράγωγα καρβοξυλικών οξέων

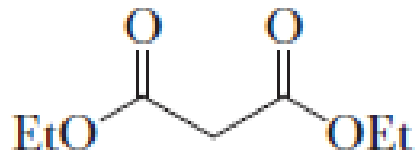
Εστέρες

Η λειτουργική ομάδα των καρβοξυλικών εστέρων είναι μια αλκυλομάδα ενωμένη με -OR ή -OAr. Τα κοινά ονόματα και αυτά κατά IUPAC των εστέρων προκύπτουν από τα μητρικά καρβοξυλικά οξέα.

Η αλκυλ- ή αρυλομάδα που ενώνεται με το οξυγόνο ονομάζεται πρώτη, ακολουθούμενη από το όνομα του οξέος με την κατάληξη -υλ εστέρας.



Ethyl ethanoate
(Ethyl acetate)

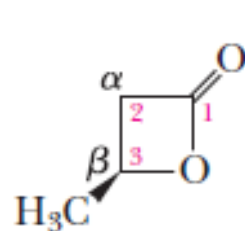


Diethyl propanedioate
(Diethyl malonate)

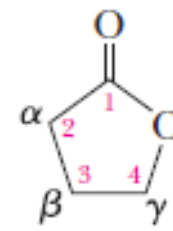
Λακτόνες (κυκλικοί εστέρες)

Οι κυκλικοί εστέρες ονομάζονται **λακτόνες**. Το σύστημα IUPAC έχει αναπτύξει ένα σύνολο κανόνων για την ονομασία αυτών των ουσιών. Πάραυτα, οι απλούστερες λακτόνες ακόμα ονομάζονται βάζοντας την κατάληξη -ολακτόνη στο όνομα του μητρικού οξέος.

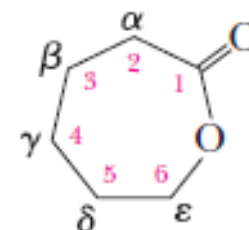
Η θέση του οξυγόνου στον δακτύλιο υποδεικνύεται από έναν αριθμό, αν χρησιμοποιείται το κατά IUPAC όνομα του οξέος, ή το Ελληνικό γράμμα α, β, γ, δ, ε, κτλ, αν χρησιμοποιείται το κοινό όνομα του οξέος.



(S)-3-Butanolactone
(**(S)-β-Butyrolactone**)



4-Butanolactone
(**γ-Butyrolactone**)



6-Hexanolactone
(**ε-Caprolactone**)

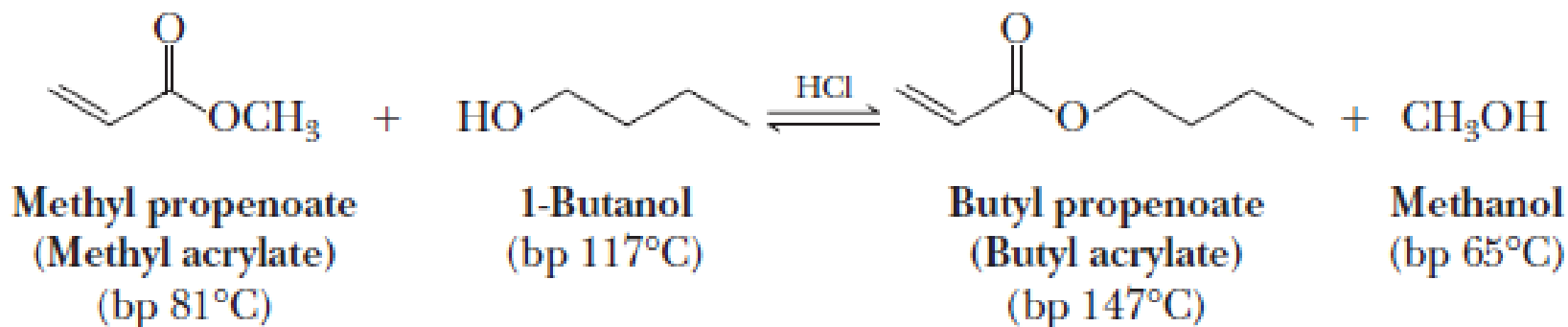
8. Παράγωγα καρβοξυλικών οξέων

Αντίδραση εστέρων με νερό (υδρόλυση)

Οι εστέρες υδρολύονται πολύ αργά σε ουδέτερο pH, ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Η υδρόλυση γίνεται σημαντικά ταχύτερη όταν οι εστέρες θερμαίνονται σε υδατικά διαλύματα οξέων ή βάσεων.

Αντίδραση με αλκοόλες

Οι εστέρες αντιδρούν με αλκοόλες σε μια αντίδραση καταλυόμενη από οξύ, που ονομάζεται **μετεστεροποίηση** (transesterification). Για παράδειγμα, είναι δυνατόν να μετατραπεί ο ακρυλικός μεθυλεστέρας σε βουτυλικό ακρυλεστέρα με θέρμανση του μεθυλεστέρα με 1-βουτανόλη υπό την παρουσία οξέος.



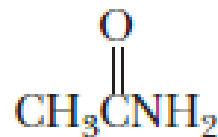
8. Παράγωγα καρβοξυλικών οξέων

Αμίδια και ιμίδια

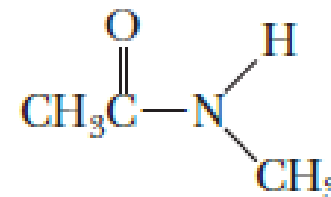
Η λειτουργική ομάδα ενός αμιδίου είναι μια ακυλομάδα ενωμένη μ' ένα άτομο αζώτου. Τα αμίδια ονομάζονται αφαιρόντας την κατάληξη *-ικό οξύ* από την κατά IUPAC ονομασία του μητρικού οξέος και προσθέτοντας το *-αμίδιο*.

Αν το άτομο αζώτου ενός αμιδίου είναι ενωμένο με μια αλκυλομάδα ή αρυλομάδα, η ομάδα ονομάζεται και η θέση της πάνω στο άζωτο υποδεικνύεται με *N-*.

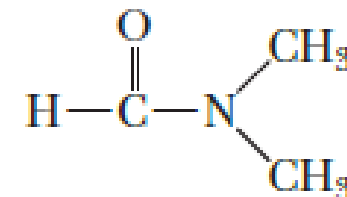
Δύο αλκυλομάδες ή αρυλομάδες πάνω στο άζωτο υποδεικνύονται με *N,N-di-*. Το *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) είναι ένας κοινός πολικός απρωτικός διαλύτης.



Acetamide
(a 1° amide)

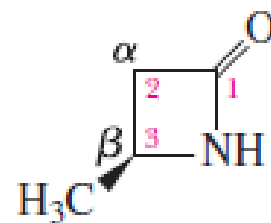


N-Methylacetamide
(a 2° amide)

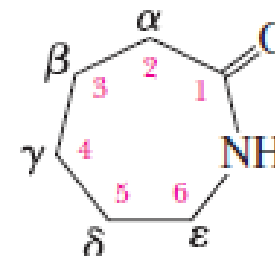


N,N-Dimethylformamide (DMF)
(a 3° amide)

Τα κυκλικά αμίδια ονομάζονται λακτάμες. Η ονομασία τους γίνεται με βάση ότι ειπώθηκε για τις λακτόνες, αλλά παίρνουν την κατάληξη *-λακτάμη*.



(S)-3-Butanolactam
((S)-β-Butyrolactam)

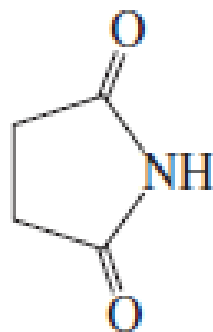


6-Hexanolactam
(ε-Caprolactam)

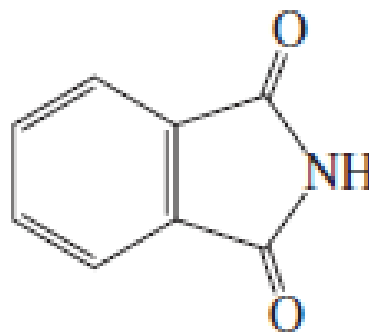
8. Παράγωγα καρβοξυλικών οξέων

Αμίδια και ιμίδια

Η λειτουργική ομάδα ενός ιμιδίου είναι δύο ακυλομάδες ενωμένες με άζωτο. Τα παρακάτω είναι κυκλικά ιμίδια.



Succinimide



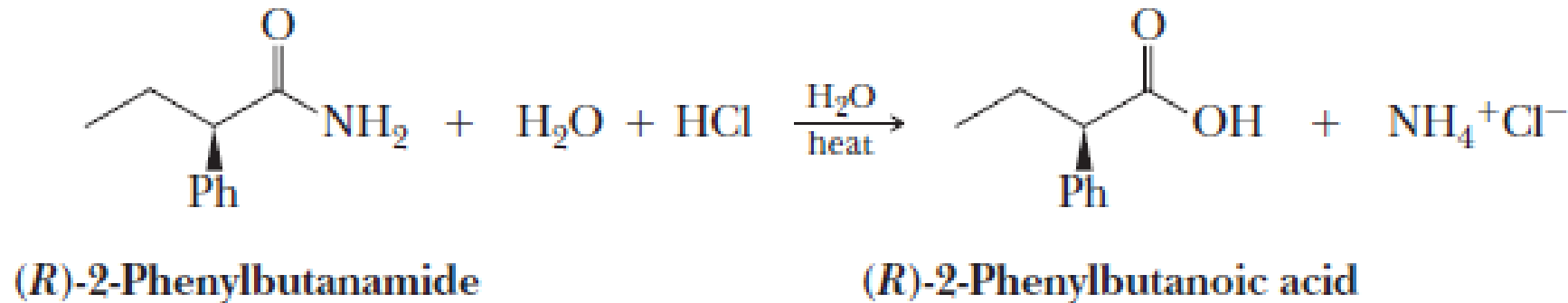
Phthalimide

8. Παράγωγα καρβοξυλικών οξέων

Αμίδια και ιμίδια

Εν συγκρίσει με τους εστέρες, τα αμίδια απαιτούν σημαντικά πιο έντονες συνθήκες υδρόλυσης, είτε με οξέα είτε με βάσεις. Τα αμίδια υπόκεινται σε υδρόλυση σε θερμό υδατικό οξύ και δίνουν ένα καρβοξυλικό οξύ και ένα ιόν αμμωνίου.

Η υδρόλυση οδηγείται σε ολοκλήρωση από την αντίδραση οξέος-βάσεως μεταξύ της αμμωνίας ή την αμίνη και το οξύ, προς σχηματισμό αμμωνιακού άλατος. Ένα mole οξέος απαιτείται ανά mole αμιδίου.



Βιβλιογραφία

Brown W.H., Iverson B.L., Anslyn E.V., Foote C.S., Novak B.M., **2014**. Organic Chemistry, 7th Edition, Wadsworth Cengage Learning, U.S.A.