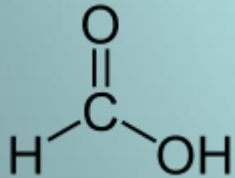
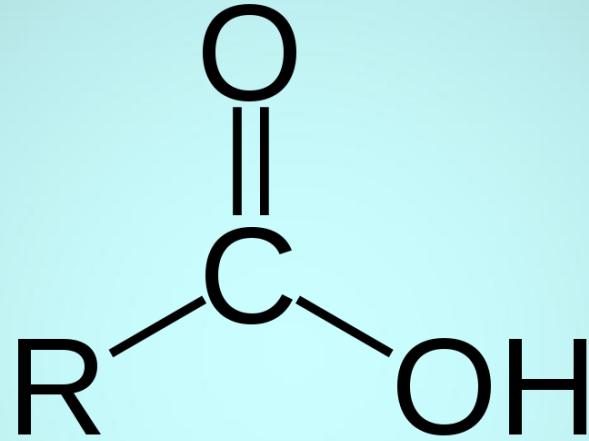
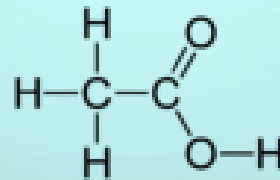


# Καρβοξυλικά οξέα και παράγωγα

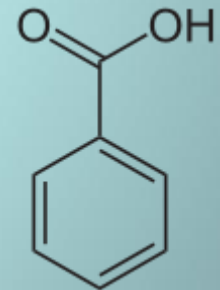
# Καρβοξυλικά οξέα



Μεθανικό οξύ  
Μυρμηκικό ή φορμικό οξύ

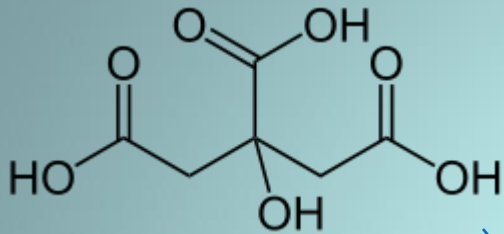


Αιθανοϊκό οξύ  
Οξεικό οξύ



Βενζοϊκό οξύ  
(συντηρητικό  
E210-E213)

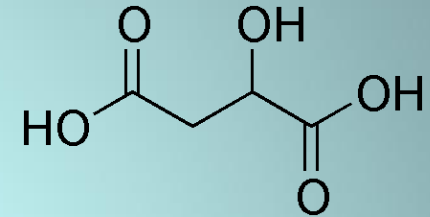
# Καρβοξυλικά οξέα



## Κιτρικό οξύ

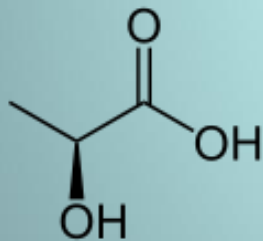
- σε φρούτα (λεμόνι, lime,...)
- E330

Η συζυγής βάση του οξέος αποτελεί θεμελιώδες συστατικό των οστών, ελέγχοντας το μέγεθος των κρυστάλλων ασβεστίου.



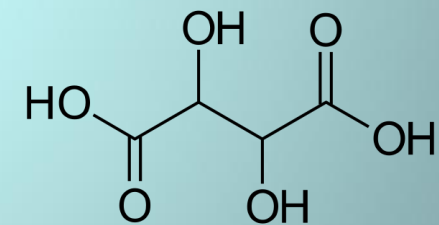
## Μηλικό οξύ

- πράσινα μήλα, σταφύλια,...
- E296



## Γαλακτικό οξύ

- Συστατικό του ξηνισμένου γάλακτος
- Παράγεται στους μύς κατά την άσκηση
- στη ζυθοποιεία για μείωση του pH
- E270

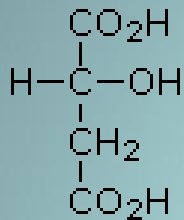


## Τρυγικό οξύ

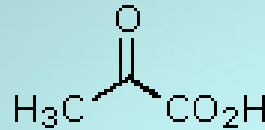
- αντιοξειδωτική δράση
- γαλακτοματοποιητής
- E334
- × Μυϊκή τοξίνη

Υδροξυοξέα

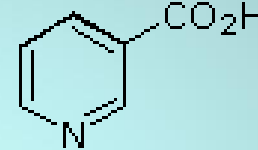
# Καρβοξυλικά οξέα



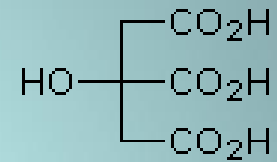
malic acid  
(various fruits)



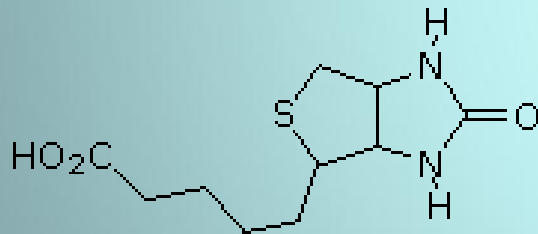
pyruvic acid  
(a metabolic intermediate)



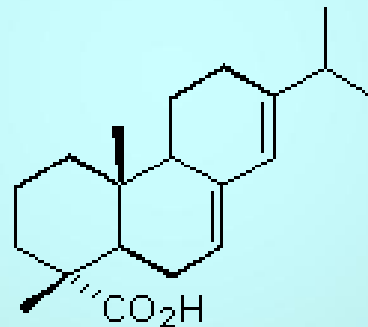
niacin  
a vitamin



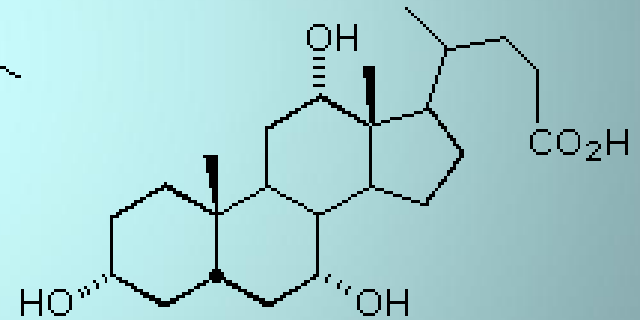
citric acid  
(from citrus fruits)



biotin  
(a cell growth factor)



abietic acid  
(pine resin)



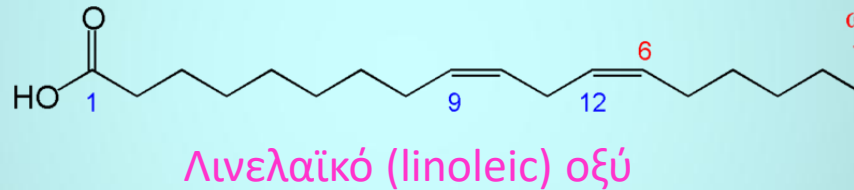
cholic acid  
(from bile)

# Καρβοξυλικά οξέα

## Λιπαρά οξέα



- Σε φυτικά και ζωϊκά λίπη και έλαια.
- Άοσμο και άχρωμο έως υποκίτρινο.
- Κατατάσσεται στα μονοακόρεστα ωμέγα-9 λιπαρά οξέα.
- Κύριο λιπαρό οξύ του ανθρώπινου αδιπτικού ιστού.

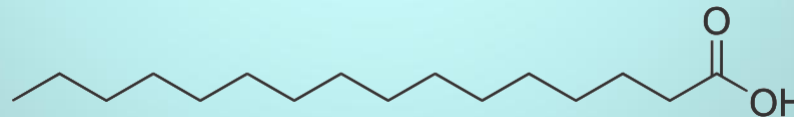


aluminum  
*naphthenate*

Aluminum  
*palmitate*

naphalm

- Απαραίτητο λιπαρό οξύ (λαμβάνεται με την τροφή).



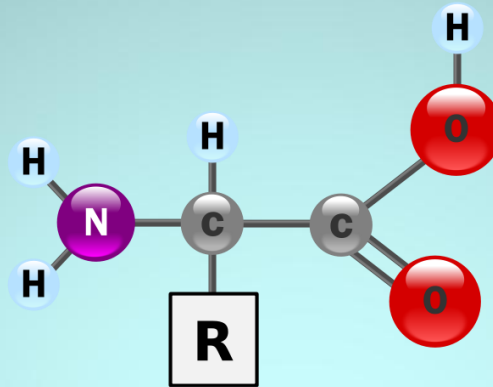
Τα λιπαρά οξέα απαντώνται με τη μορφή εστέρων, *τα τριγλυκερίδια*.

Μεταβάλλει τα β-κύτταρα στο πάγκρεας που είναι υπεύθυνα για την έκκριση της ινσουλίνης και την καταστολή του αισθήματος πείνας στον οργανισμό. Η λεπτίνη και η ινσουλίνη είναι οι κύριες ορμόνες ρύθμισης του σωματικού βάρους.

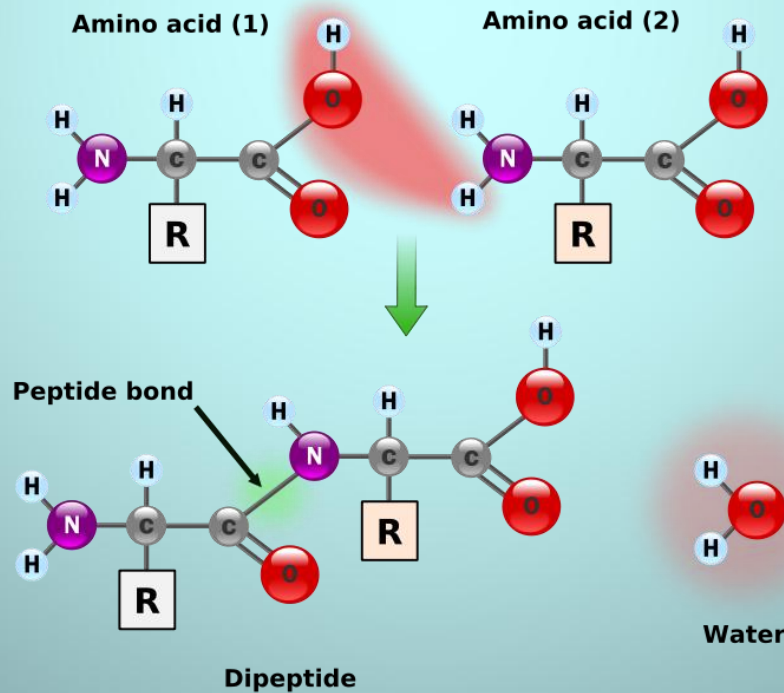
# Καρβοξυλικά οξέα

α- αμινοξέα

Δομικοί λίθοι για τη βιοσύνθεση πρωτεϊνών

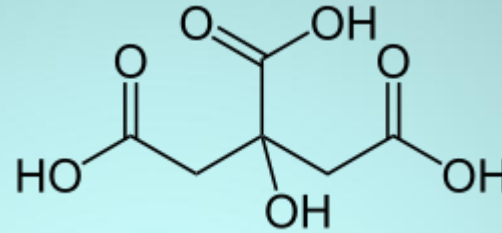


Πεπτιδική σύνθεση

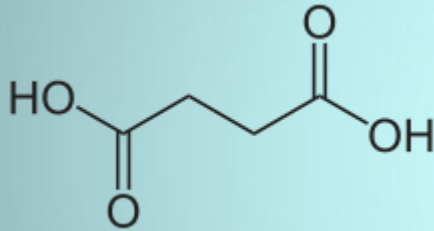


# Καρβοξυλικά οξέα

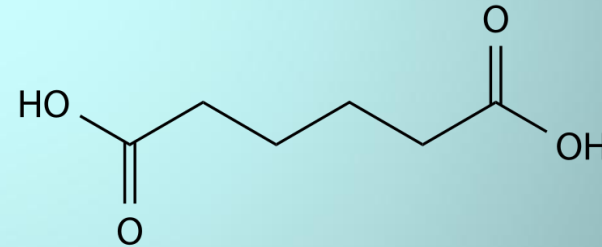
Δι- και τρι-  
καρβοξυλικά οξέα



Κιτρικό οξύ



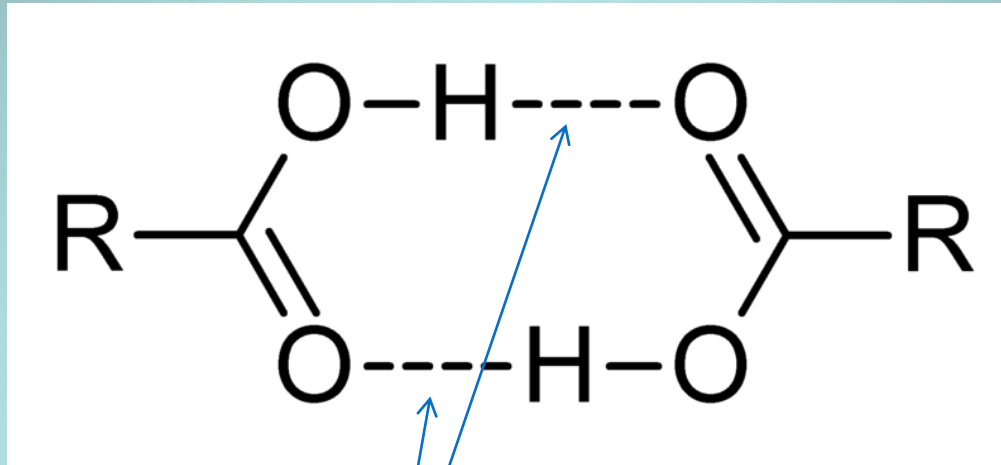
Ηλεκτρικό οξύ  
Συντηρητικό E363



Αδιπικό οξύ  
Πρώτη ύλη nylon

# Σημεία ζέσεως και διαλυτότητα Καρβοξυλικών οξέων

Διμερές



Δεσμοί  
υδρογόνου

Υψηλότερα σ.ζ και υψηλότερη  
διαλυτότητα στο νερό από τις  
αντίστοιχες αλκοόλες

# Οξύτητα Καρβοξυλικών οξέων

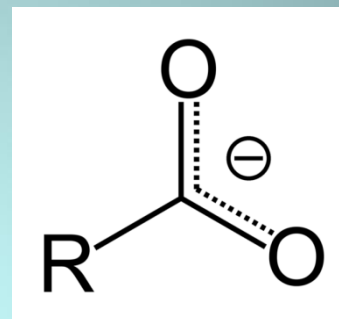
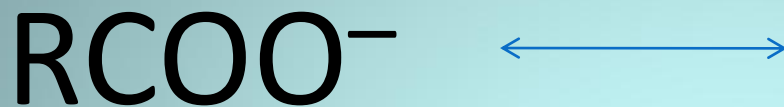


$$K_a = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

Όσο μικρότερη η pKa τόσο ισχυρότερο το οξύ

# Οξύτητα Καρβοξυλικών οξέων



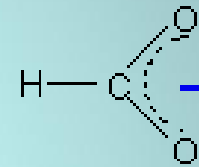
Σταθερότερο σε σχέση με  $\text{RO}^-$  των αλκοολών.

Πιο ισχυρός όξινος χαρακτήρας από τις αλκοόλες.

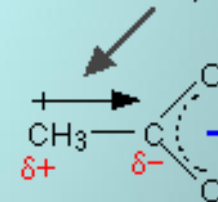
Καρβοξυλικά οξέα	pKa
Μυρμηκικό οξύ ή Μεθανικό οξύ ( $\text{HCO}_2\text{H}$ )	3,77
Οξεϊκό οξύ ή Αιθανικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	4,76
Χλωραιθανικό οξύ ( $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ )	2,86
Διχλωραιθανικό οξύ ( $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ )	1,29
Τριχλωραιθανικό οξύ ( $\text{CCl}_3\text{COOH}$ )	0,65
Τριφθοραιθανικό οξύ ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ )	0,50
Βενζοϊκό οξύ ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ )	4,20
Οξαλικό οξύ ( $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$ )	1,27

# Διαφοροποίηση της οξύτητας καρβοξυλικών οξέων

	pK <sub>a</sub>
HCOOH	3.75
CH <sub>3</sub> COOH	4.76
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4.87
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4.82



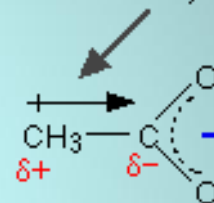
more negative charge pushed  
towards already negative end



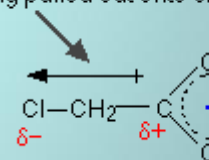
# Διαφοροποίηση της οξύτητας καρβοξυλικών οξέων

	$pK_a$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	4.76
$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	2.86
$\text{CHCl}_2\text{COOH}$	1.29
$\text{CCl}_3\text{COOH}$	0.65

more negative charge pushed  
towards already negative end



negative charge delocalised even more  
by being pulled out onto chlorine atom



# Διαφοροποίηση της οξύτητας καρβοξυλικών οξέων



	$pK_a$
$\text{CH}_2\text{FCOOH}$	2.66
$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	2.86
$\text{CH}_2\text{BrCOOH}$	2.90
$\text{CH}_2\text{ICOOH}$	3.17

Fluorine is the most electronegative.

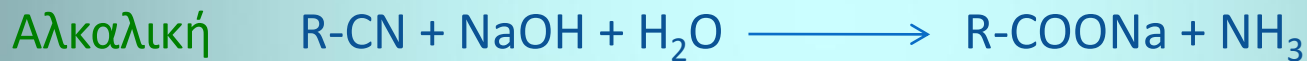
	$pK_a$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.82
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$	2.84
$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$	4.06
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.52

The effect falls off quite quickly as the attached halogen gets further away from the  $-\text{COO}^-$  end.



# Σύνθεση Καρβοξυλικών οξέων

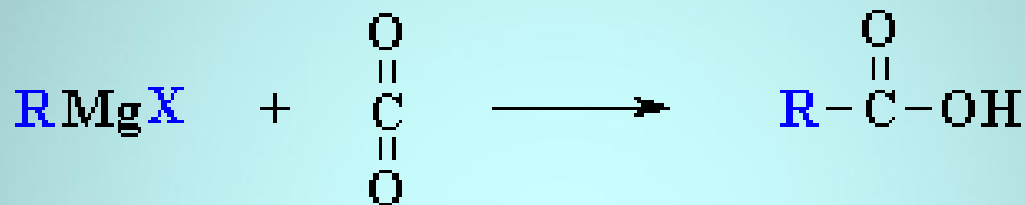
➤ Υδρόλυση νιτριλίων, εστέρων ή αμιδίων



Παράγεται οξύ με ένα άτομο C περισσότερο από το αλκύλιο του νιτριλίου

# Σύνθεση Καρβοξυλικών οξέων

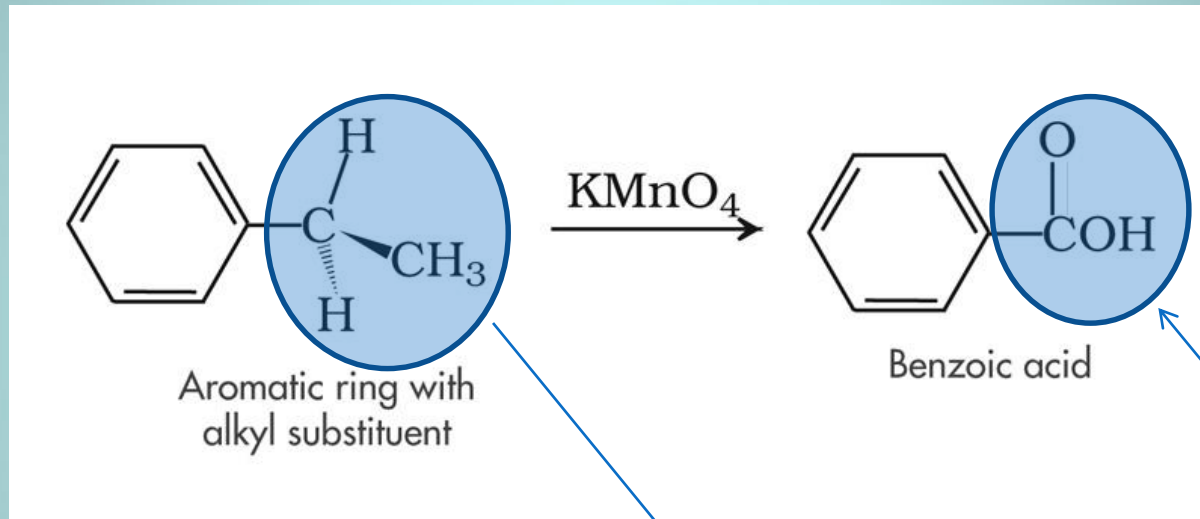
➤ Επίδραση CO<sub>2</sub> σε ενώσεις Grignard



Παράγεται οξύ με ένα άτομο C περισσότερο από το αλκύλιο της ένωσης Grignard

# Σύνθεση Καρβοξυλικών οξέων

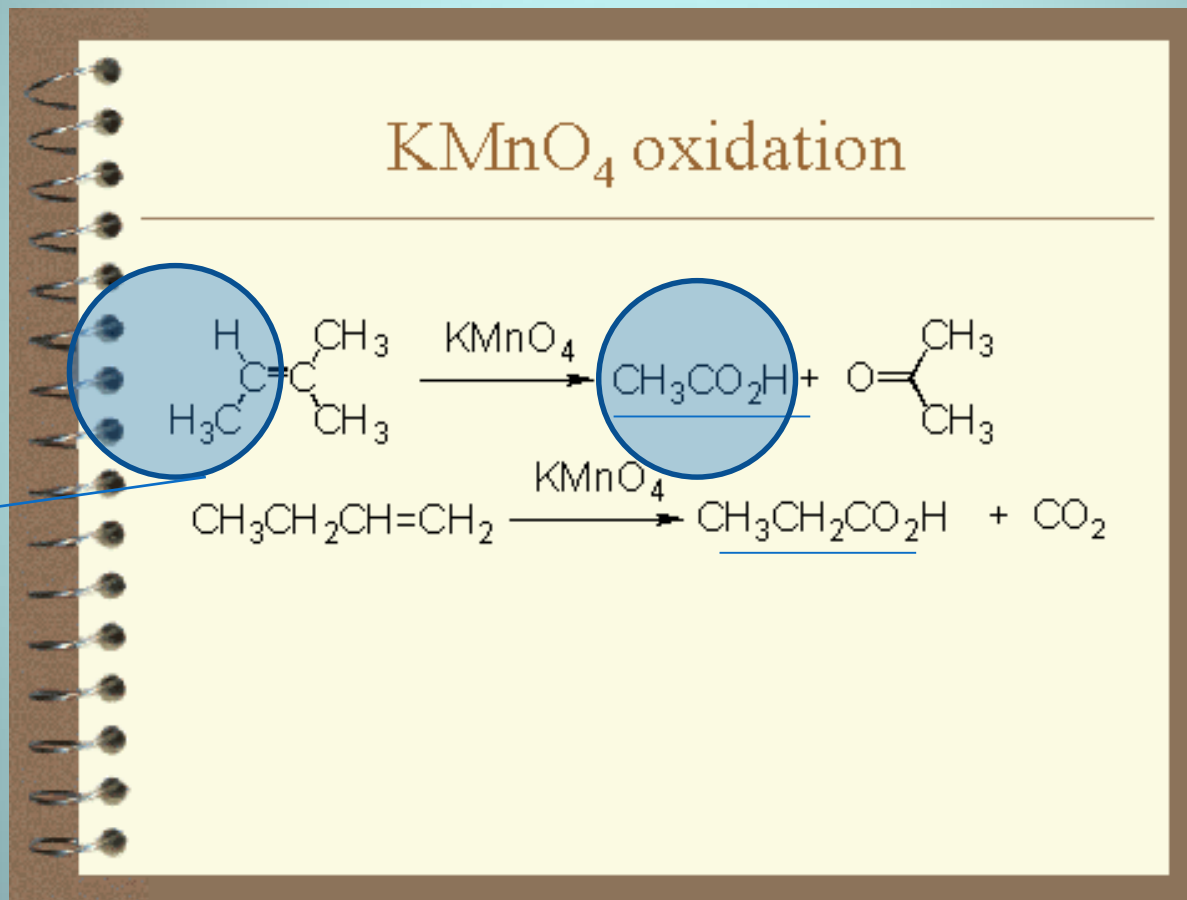
## ➤ Οξείδωση αλκυλοβενζολίων



Ανεξάρτητα από το μέγεθος της αλιφατικής αλυσίδας, η οξείδωση οδηγεί στο σχηματισμό -COOH

# Σύνθεση Καρβοξυλικών οξέων

## ➤ Οξειδωτική διάσπαση αλκενίων

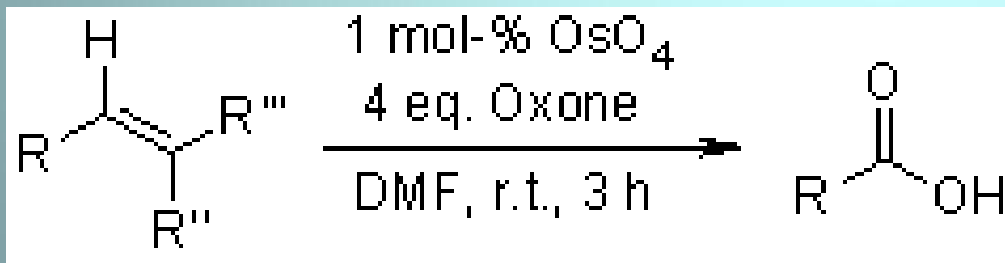
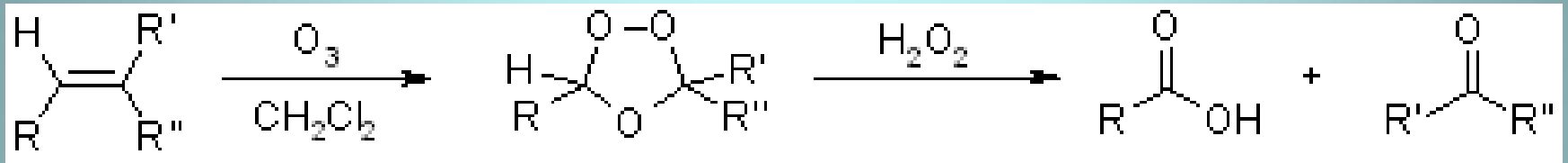


Αν ο C του δ.δ  
συνδέεται με H.

# Σύνθεση Καρβοξυλικών οξέων

## ➤ Οξειδωτική διάσπαση αλκενίων

### Οζονόλυση

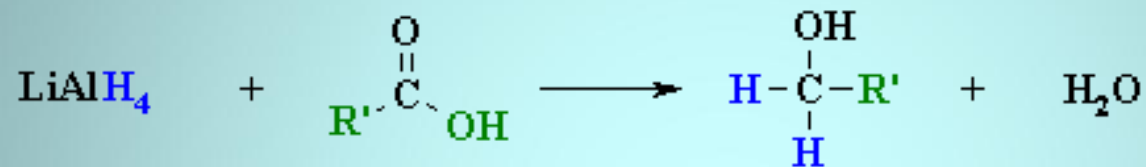


Εναλλακτική της οζονόλυσης



# Χημικές ιδιότητες καρβοξυλικών οξέων

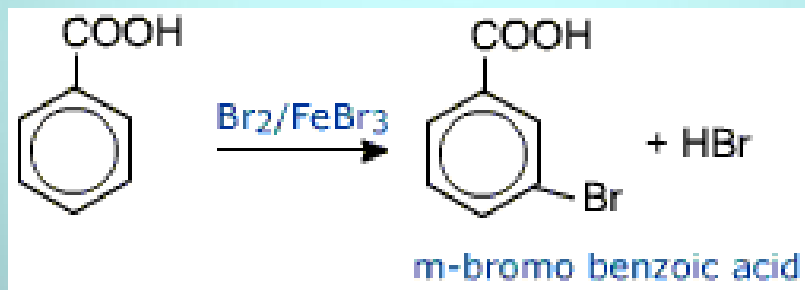
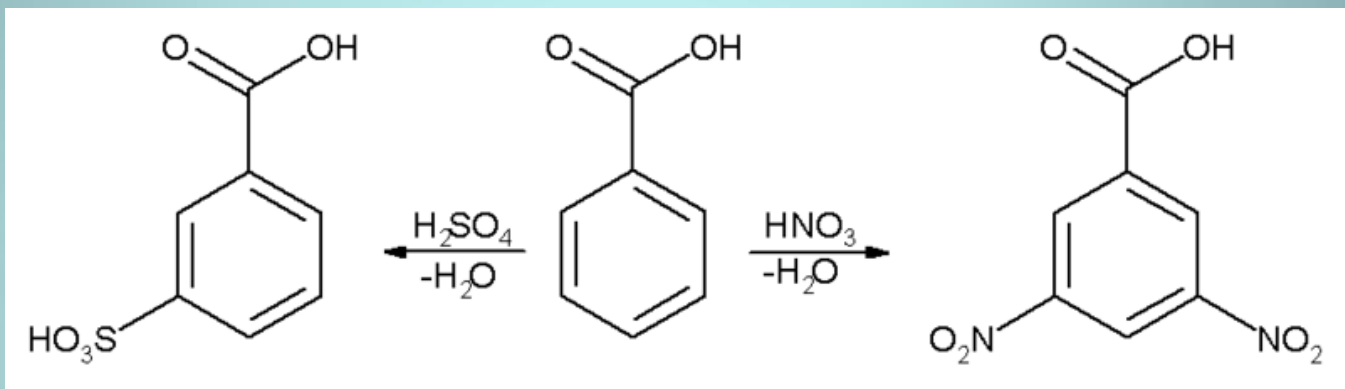
➤ Αναγωγή προς πρωτοταγείς αλκοόλες



Μπορούν να παρασκευαστούν αλκοόλες μεγάλης αλειφατικής αλυσίδας από οξέα που υπάρχουν στη φύση.

# Χημικές ιδιότητες καρβοξυλικών οξέων

- Ηλεκτρονιόφιλη Αρωματική Υποκατάσταση σε αρωματικά οξέα

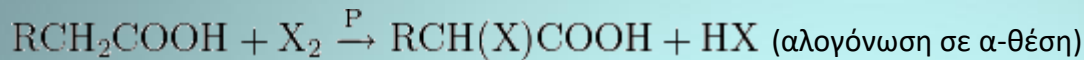


meta-προσανατολισμός

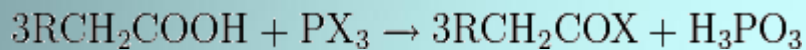
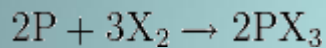
# Χημικές ιδιότητες καρβοξυλικών οξέων

➤ Σχηματισμός παραγώγων (αντικατάσταση -OH)

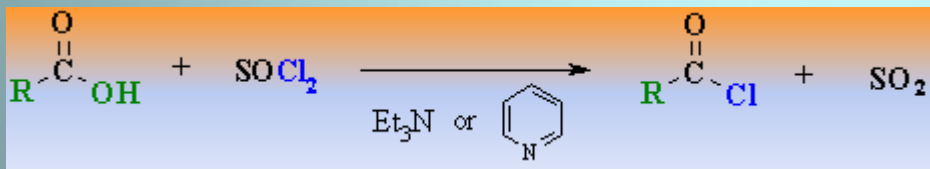
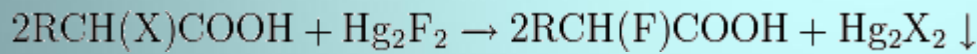
## Ακυλαλογονίδια



Συμπαράγεται και μια ποσότητα  $RCH_2COX$



Απευθείας επίδραση με διφθόριο αποφεύγεται, ως επικίνδυνη. Προτιμάται η παραγωγή άλλου αλοκαρβονικού οξέος και μετά υποκατάσταση με χρήση υποφθοριούχου υδραργύρου:



## Ονοματολογία

Η κατάληξη **-ικό οξύ** του οξέος γίνεται **-υλο αλογονίδιο**, πχ. προπανοϊκό οξύ > προπανοϋλο χλωρίδιο

Μεγάλη δραστηριότητα > ασταθή σε υδατικό περιβάλλον > καρβονικό οξύ.

acyl halide	anhydride	ester	amide	nitrile
$R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-X$ X = F, Cl, Br or I	$R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R$	$R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-R'$	$R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-NR'_2$ R' = H or alkyl	$R-C\equiv N$
$C_2H_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-Cl$ propanoyl chloride	$H_3C-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-H_3C$ acetic anhydride	$H_3C-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-C_2H_5$ ethyl acetate	$H-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-NH_2$ formamide	$H_3C-C\equiv N$ acetonitrile

# Χημικές ιδιότητες καρβοξυλικών οξέων

➤ Σχηματισμός παραγώγων (αντικατάσταση -OH)

## Ανυδρίτες



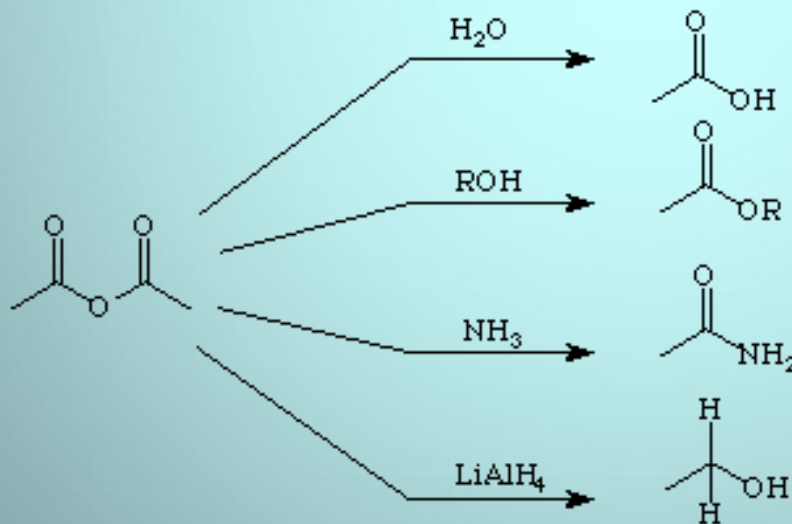
Λιγότερο δραστικοί από τα ακυλαλογονίδια.

Ονοματολογία

Η κατάληξη οξύ του οξέος γίνεται **ανυδρίτης**,

πχ. οξικό οξύ > οξικός ανυδρίτης

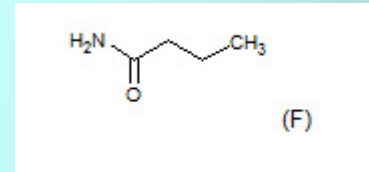
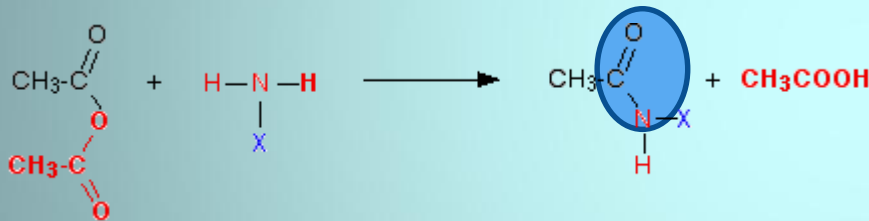
## Χημικές ιδιότητες ανυδριτών



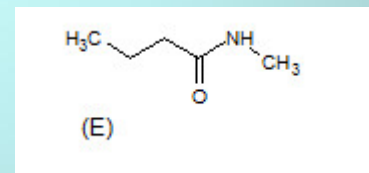
# Χημικές ιδιότητες καρβοξυλικών οξέων

➤ Σχηματισμός παραγώγων (αντικατάσταση -OH)

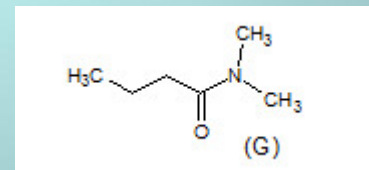
## Αμίδια



1<sup>ο</sup> ταγές αμίδιο  
 $\text{NH}_3$



2<sup>ο</sup> ταγές αμίδιο  
 $\text{RNH}_2$



3<sup>ο</sup> ταγές αμίδιο  
 $\text{R}_2\text{NH}$

# Χημικές ιδιότητες καρβοξυλικών οξέων

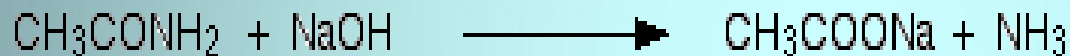
➤ Σχηματισμός παραγώγων (αντικατάσταση -OH)

## Αμίδια

Λιγότερο δραστικά από ακυλαλογονίδια και ανυδρίτες

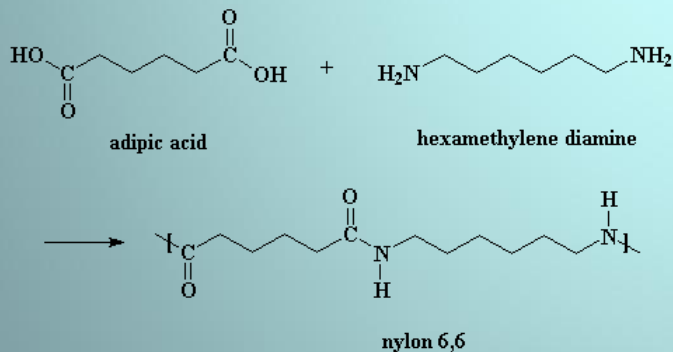


Όξινη υδρόλυση

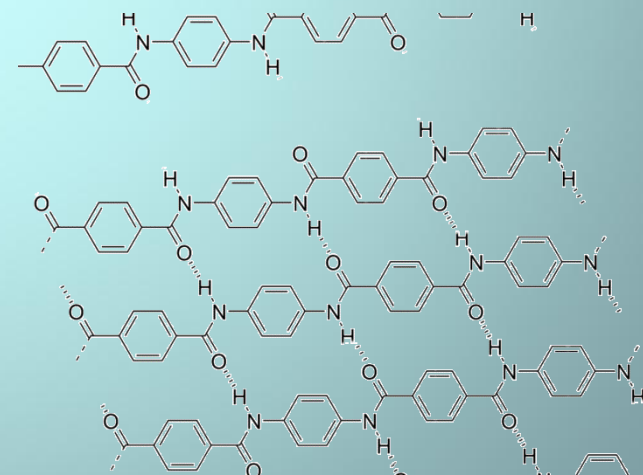


Αλκαλική υδρόλυση

## nylon



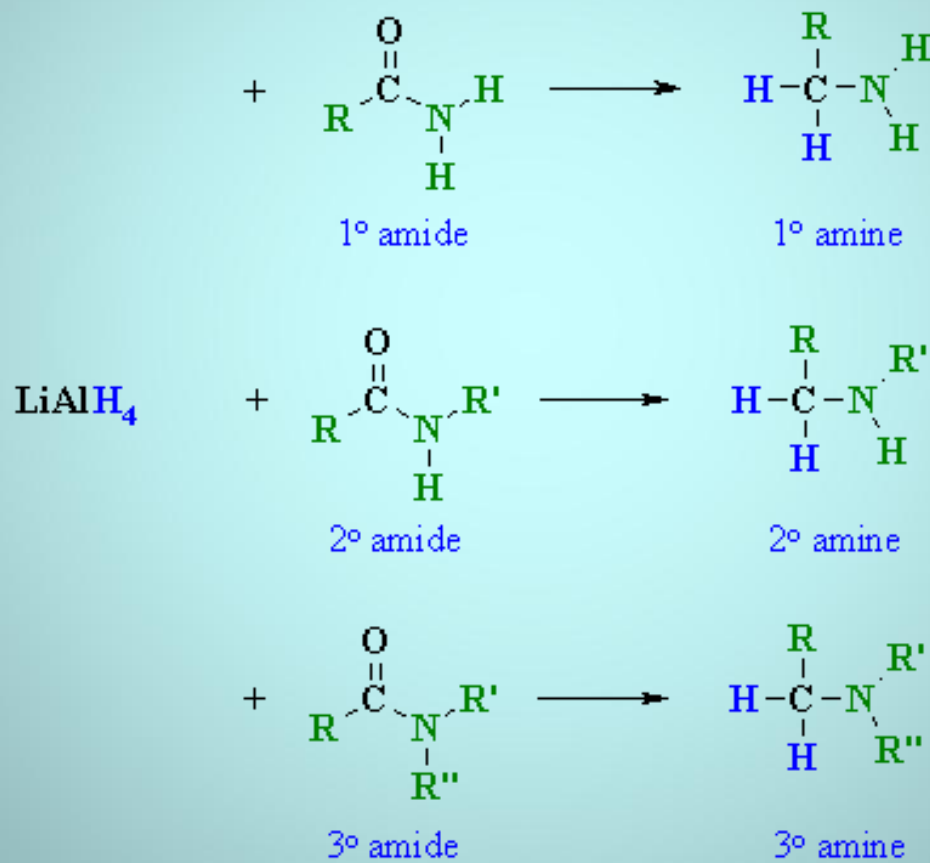
## kevlar



# Χημικές ιδιότητες καρβοξυλικών οξέων

➤ Σχηματισμός παραγώγων (αντικατάσταση  $-OH$ )

Αναγωγή αμιδίων

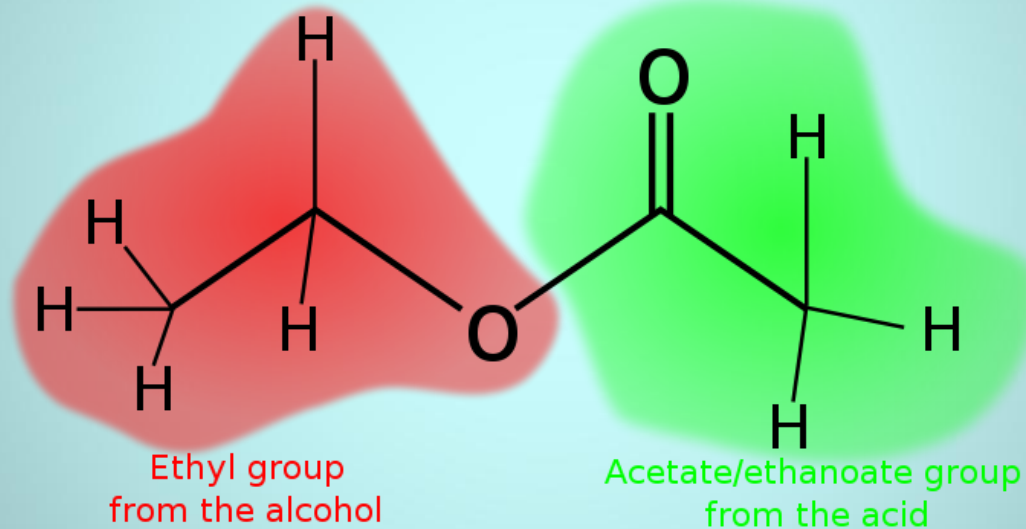


# Παράγωγα καρβοξυλικών οξέων

## Εστέρες

Όνομα καρβοξυλικού οξέος (χωρίς το οξύ) + αλκυλεστέρας  
Οξικός αιθυλεστέρας

Ethyl ethanoate



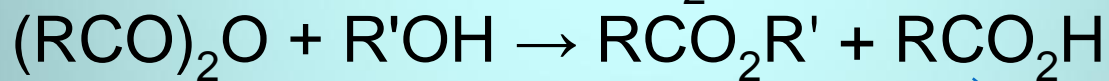
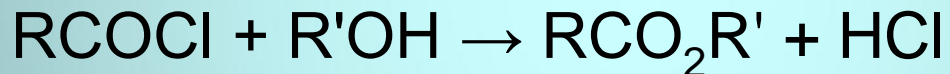
# Εστέρες – Παρασκευή εστέρων

## ➤ Εστεροποίηση Fischer

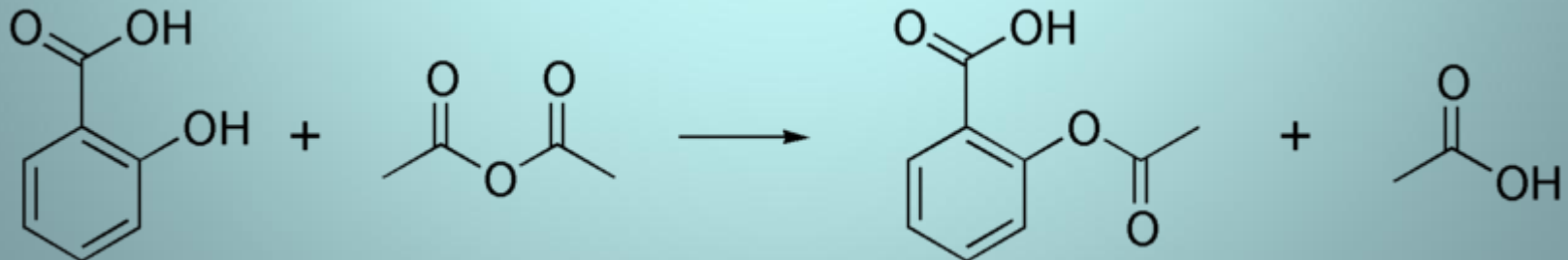


Αμφίδρομη αντίδραση- Αρχή Le Chatelier

## ➤ Αντίδραση ακυλοχλωριδίου ή ανυδρίτη οξέος με αλκοόλη



Παραπροϊόν το οξύ



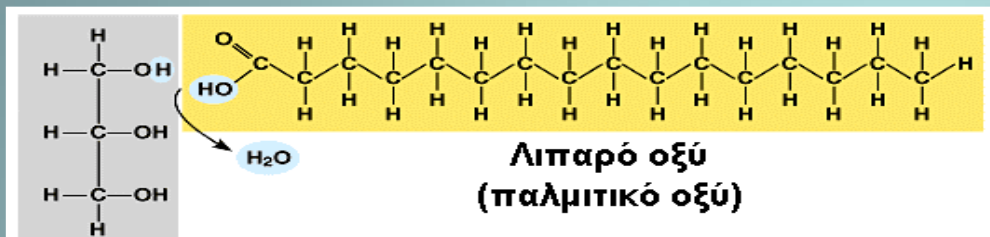
Σαλικυλικό οξύ

Οξικός ανυδρίτης

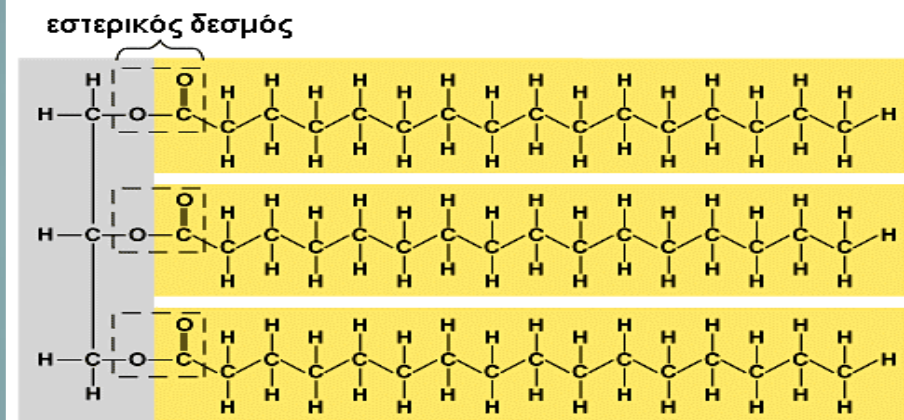
Ακετυλοσαλικυλικό οξύ



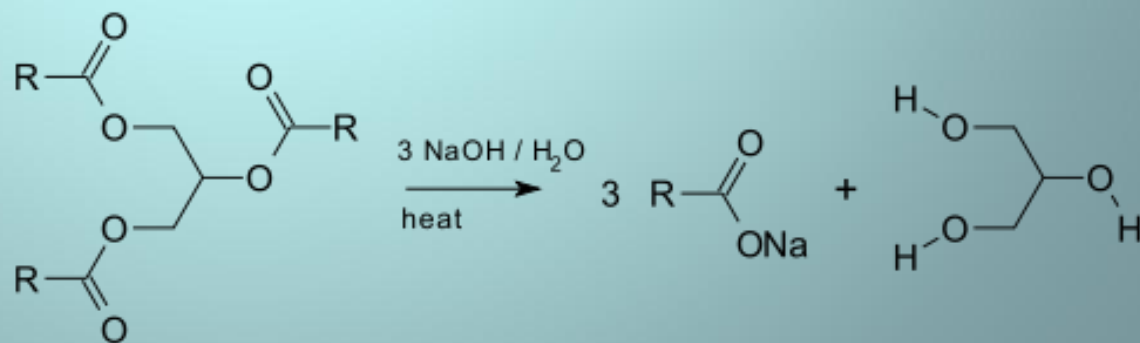
# Σάπωνες



**Γλυκερίνη ή γλυκερόλη  
(α) Σύνθεση με συμπύκνωση**



**(β) Μόριο Λίπους (τριγλυκερίδιο)**





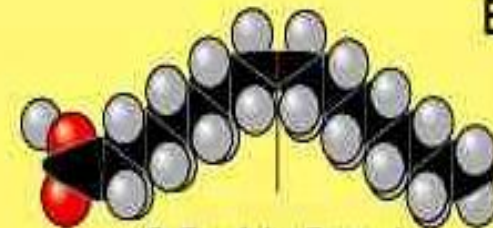
Στεατικό οξύ



(α) Κορεσμένο λίπος και λιπαρό οξύ



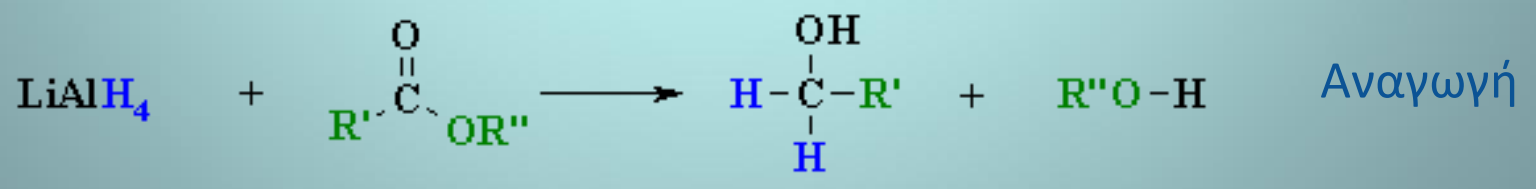
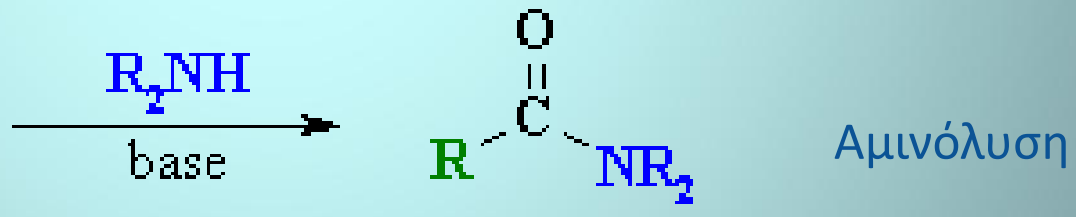
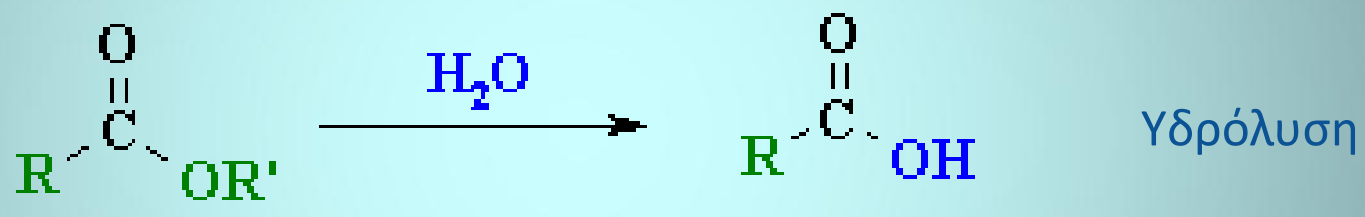
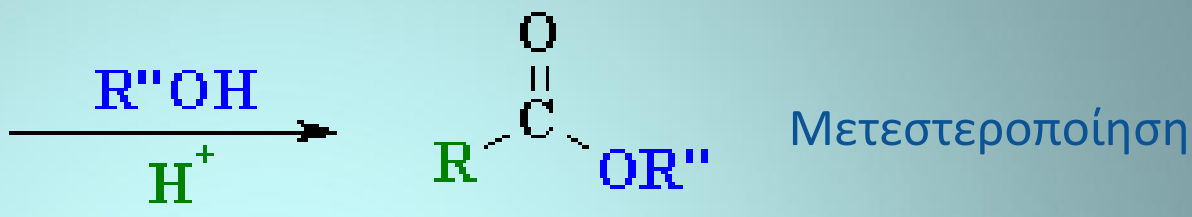
Ελαϊκό οξύ



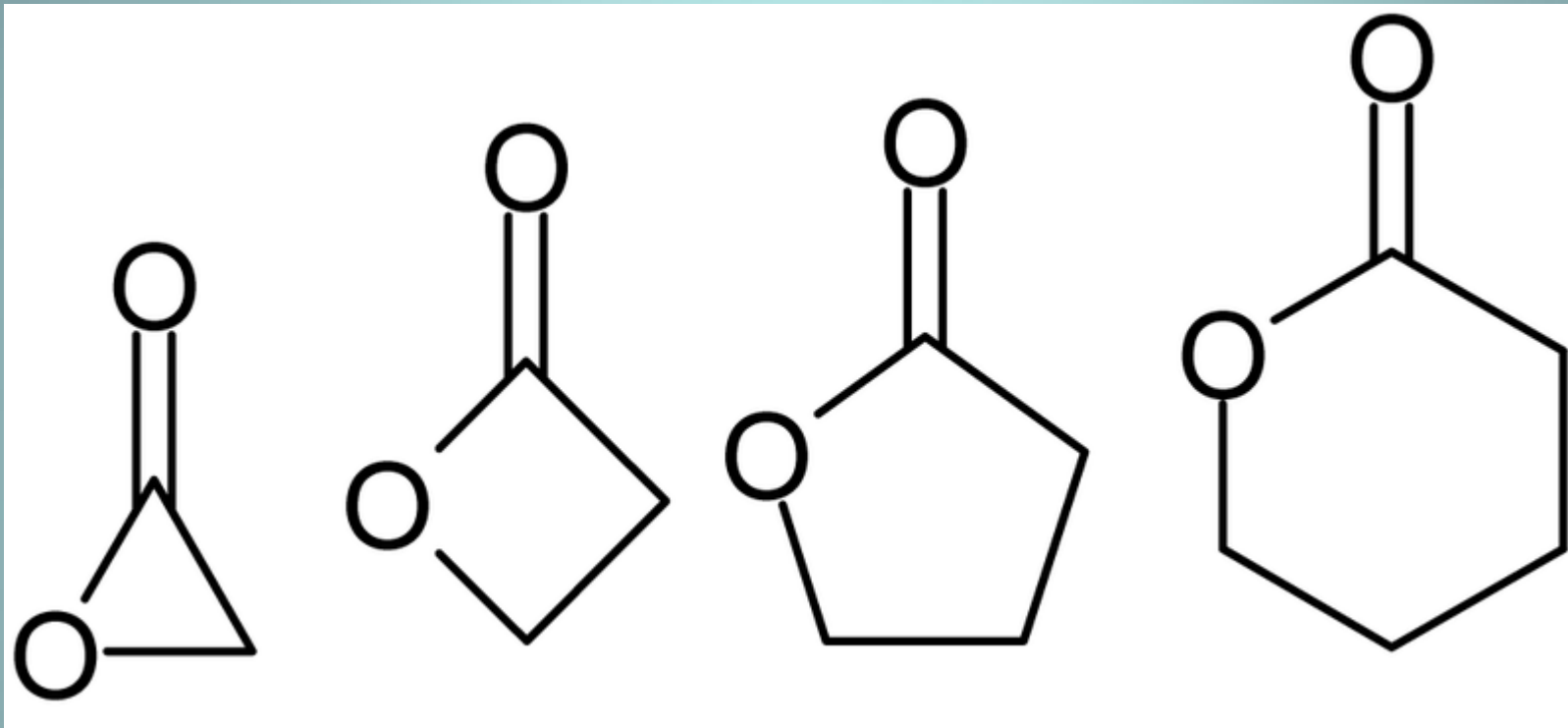
Ο διπλός δεσμός  
προκαλεί  
παραμόρφωση

(β) Ακόρεστο λίπος και λιπαρό οξύ

# Χημικές ιδιότητες εστέρων



# Λακτόνες (κυκλικοί εστέρες)



Lactone nomenclature:  
 $\alpha$ -acetolactone,  $\beta$ -propiolactone,  $\gamma$ -butyrolactone, and  $\delta$ -valerolactone

