

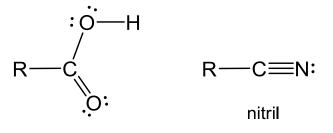
## **Kapittel 20**

Karboksylsyrer og nitriler



### Karboksylsyrer og nitriler

- Viktige stoffklasser
  - Syrer er utgangsstoff for
    - Estere
    - Nitriler
    - Syreklorider
    - Amider
- Navnsetting
- Struktur og egenskaper
  - Syrestyrker
- Fremstilling av karboksylsyrer
- Reaksjoner til karboksylsyrer



karboksylsyre

KJM 1110 - Mats Tilset



### **Navnsetting**

### Karboksylsyrer

- Lokaliser den lengste kjeden med karboksylsyregruppen
  - I navnsettingssammenheng høyeste prioritet av alle grupper vi har omtalt systematisk til nå
  - Alle andre funksjonelle grupper angis som substituenter
- Karbonyl-C er pr.definisjon posisjon 1
  - Etterstavelse -ansyre
- Sykliske karboksylsyrer angis som substituenter på ringen
  - -karboksylsyre
- Veldig mange syrer omtales med trivialnavn
  - Ofte avledet fra materiale syrene er isolert fra

#### **Nitriler**

- Enkle nitriler angis ved å legge til -nitril etter hydrokarbonets navn; nitril-C er posisjon nr. 1
- Trivialnavn ofte avledet fra karboksylsyras trivialnavn
- Som substituent: cyano-

## Karboksylsyregruppen: Struktur og egenskaper

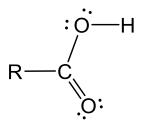


- Geometri
  - sp² hybridisert C-atom
  - sp² hybridisert C=O-atom
  - sp³ hybridisert C-O-atom
  - Plan struktur, 120° bindingsvinkler
- Elektroniske egenskaper
  - Polar gruppe
  - Hydrogenbindende

 Hydrogenbundne dimerer i flytende og fast fase – høye kokepunkt

$$H_3C-C$$
 $C-CH_3$ 
 $C-CH_3$ 

Hydrogenbundet dimer av eddiksyre



karboksylsyre

## Karboksylsyrers syreegenskaper



"Henderson-Hasselbalchs ligning" = "bufferligningen"

• 
$$pK_a = -\log K_a = -\log \frac{A^- H_3 O^+}{A^-}$$
 og  $\log \frac{A^-}{A^-} = pH - pK_a$ 

og 
$$\log \frac{A^-}{A^-} = pH - pK_a$$

- En sterk syre har lav p $K_a$ , en svak syre har høy p $K_a$ 

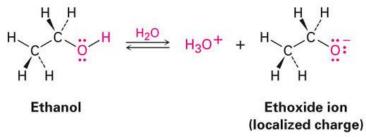
Eksempler på p $K_a$ -verdier:

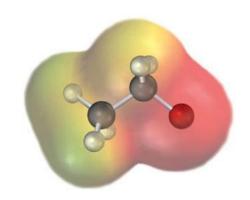
- CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	16.0	(alkohol)
$- C_6H_5OH$	9.9	(fenol)
− CH <sub>3</sub> COOH	4.8	(karboksylsyre)
- C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	4.2	(karboksylsyre)
- HOCH <sub>2</sub> COOH	3.8	(karboksylsyre)
- CF <sub>3</sub> COOH	0.2	(karboksylsyre)

Induktive effekter og resonanseffekter påvirker syrestyrkene

# Alkohol sammenlignet med karboksylsyre





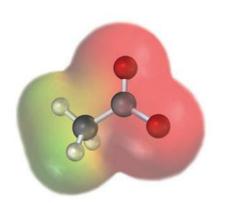


Alkoholatanionet er ikke resonansstabilisert

Acetic acid

Karboksylsyrer er surere fordi deres korresponderende baser (anioner) er resonansstabiliserte

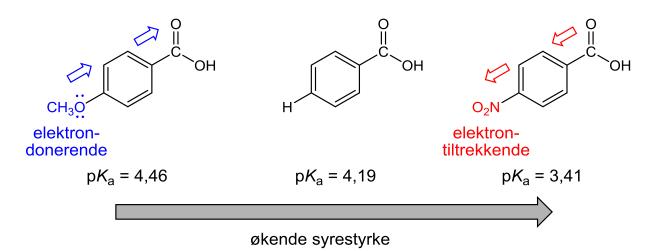
Acetate ion (delocalized charge)



## Syrestyrken påvirkes av substituenter



- Elektrontiltrekkende substituenter
  - Øker syrestyrken (reduserer pK<sub>a</sub>-verdien)
  - Stabiliserer den korresponderende basen (anionet)
- Elektrondonerende substituenter
  - Reduserer syrestyrken (øker pK<sub>a</sub>-verdien)
  - Destabiliserer den korresponderende basen (anionet)



KJM 1110 - Mats Tilset



### Fremstilling av karboksylsyrer

- Kjent fra før
  - Oksidasjon av sidekjeder på aromater med KMnO<sub>4</sub>
  - Oksidasjon av primær alkohol
  - Oksidasjon av aldehyd
- Nye metoder
  - Karboksylering av Grignard-reagenser

$$R-Br \xrightarrow{Mg(s)} R-MgBr \xrightarrow{1. CO_2} R-CO$$
OH

Hydrolyse av nitriler

$$R-Br \xrightarrow{Na^{+}CN^{-}} R-C \equiv N \xrightarrow{1. OH^{-}, H_{2}O} R-C \xrightarrow{OH^{-}} R$$



### Fremstilling av nitriler

- Kjent fra før
  - Nukleofil substitusjon (S<sub>N</sub>2) på alkylhalider

$$R-Br \xrightarrow{Na^+CN^-} R-C=N$$

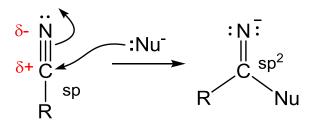
- Ny metode
  - Dehydratisering (vannavspalting) av primære amider

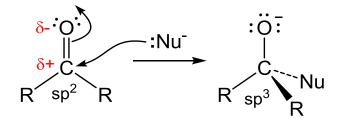
$$R-C$$
 +  $SOCI_2$   $\longrightarrow$   $R-C\equiv N + 2 HCI +  $SO_2$$ 

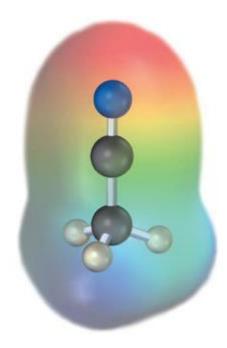


### Nitrilers egenskaper

Beslektet med karbonylgruppen









### Nitrilers reaksjoner

#### Nukleofilt angrep på det elektrofile nitril-karbonet

Hydrolyse (katalysert av syre eller base) gir primært amid...

$$R-C\equiv N$$
1.  $OH^{-}, H_{2}O$ 
2.  $H_{3}O^{+}$ 
 $R-C$ 
 $NH_{2}$ 

...og deretter, ved høyere temperaturer, karboksylsyre

Reduksjon av nitril med LiAlH₄ gir primært amin

$$R-C \equiv N \xrightarrow{2. H_3O^+} R-CH_2-NH_2$$