

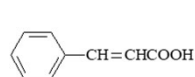
11.1 羧酸及其衍生物(上)

- 羧酸
 - 羧酸的结构
 - 羧酸的物理性质
 - 羧酸的化学性质
- 羟基酸
 - 羟基酸的制法
 - 羟基酸的性质
- 羧酸衍生物
 - 羧酸衍生物的物理性质
 - 羧酸衍生物的化学性质

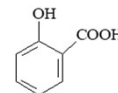
• 羧酸

羟基与羧基 ($-\text{COOH}$) 相连的化合物称为羧酸, 羧基是羧酸的官能团。

根据与羧基相连的官能团的归属, 羧酸分为脂肪族羧酸和芳香族羧酸; 根据分子中所含羧基的数目, 羧酸分为一元羧酸、二元羧酸、三元羧酸等。



3-苯基-2-丙烯酸
(肉桂酸)



邻羟基苯甲酸
(水杨酸)

较早, 人们对许多羧酸的认识来自于自然界, 所以常用俗名。

羧酸	系统命名	普通命名
HCOOH	甲酸	蚁酸
CH_3COOH	乙酸	醋酸
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	丙酸	初油酸
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	丁酸	酪酸
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	十八酸	硬脂酸
HOOCCOOH	乙二酸	草酸
$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	丙二酸	缩苹果酸
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	丁二酸	琥珀酸
$(Z)\text{-HOOCCH=CHCOOH}$	顺丁烯二酸	马来酸
$(E)\text{-HOOCCH=CHCOOH}$	反丁烯二酸	富马酸

1. 羧酸的结构



由于共轭作用, 使得羧基不是羰基和羟基的简单加合, 所以羧基中既不存在典型的羰基, 也不存在着典型的羟基, 而是两者互相影响的统一体。

- $p-\pi$ 共轭
- 羧基中键长平均化 \rightarrow 非典型的羰基
 - 降低了羰基碳的电正性 \rightarrow 羰基活性下降
 - 不易发生亲核加成反应
 - O-H键极性增大, 羧基阴离子稳定性增强 \rightarrow 羧酸的酸性

1. 羧酸的物理性质

➤ 物态

$\text{C}1\sim\text{C}3$ 有刺激性酸味的液体。

$\text{C}4\sim\text{C}9$ 有酸腐臭味的油状液体 (丁酸为脚臭味)。

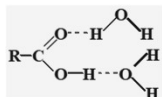
$>\text{C}9$ 腊状固体, 无气味。

➤ 溶解度

饱和一元羧酸因与水形成氢键而具较好的溶解度, $\text{C}4$ 以下羧酸与水混溶, 但随 $M\uparrow$, 在水中的溶解度 \downarrow , $>\text{C}10$ 的羧酸不溶于水。

➤ 熔点

有一定规律, 随着分子中碳原子数目的增加呈锯齿状的变化。乙酸熔点 16.6°C , 当室温低于此温度时, 立即凝成冰状结晶, 故纯乙酸又称为冰醋酸。



➤ 沸点

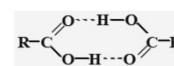
比相应的醇的沸点高。原因: 通过氢键形成二聚体。

➤ 光谱性质

^1H NMR: $-\text{COOH}$ $\delta = 10.5\sim 12$ ppm; HCR_2COOH $\delta = 2\sim 2.6$ ppm

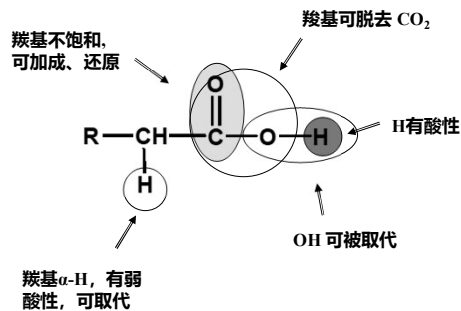
IR: 反映出 C=O 和 -OH 的两个官能团

C=O	在	$1700\sim 1725\text{ cm}^{-1}$
-OH	二聚体	$2500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$
	游离	$3100\sim 3650\text{ cm}^{-1}$



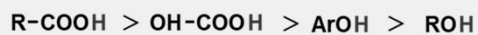
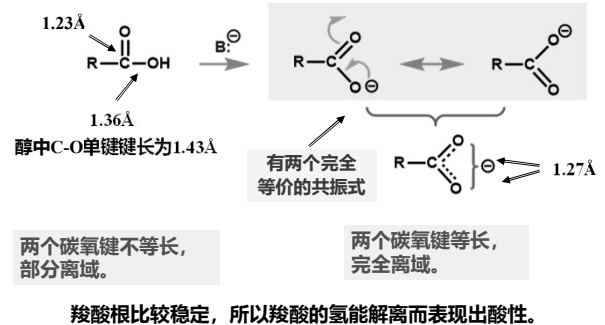
3. 羧酸的化学性质

■ 羧酸的结构及化学性质分析



1. 羧酸的酸性
2. 羧酸衍生物的生成
3. α -H的卤代反应
4. 脱羧反应
5. 还原反应

1. 羧酸的酸性



羧酸

碳酸

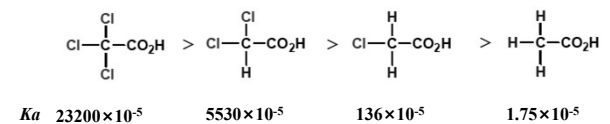
酚

醇

pK_a ~ 5 6.35 ~ 10 ~ 16-19

- 多数的羧酸是弱酸, pK_a 约为4-5, 芳香酸的酸性大于脂肪酸。
- 电子效应、空间效应、分子内的氢键都会影响羧酸酸性的强弱。

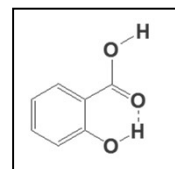
吸电子取代基使酸性增大, 给电子取代基使酸性减少。



利于 H^+ 离解的空间结构酸性强, 不利于 H^+ 离解的空间结构酸性弱。

如: 顺-丁烯二酸利于 H^+ 解离, 酸性较反-丁烯二酸大。

分子内的氢键也能使羧酸的酸性增强。



芳香羧酸的情况分析

邻位 (诱导、共轭、场、氢键等效应均要考虑。)
对位 (诱导很小、共轭为主。)
间位 (诱导为主、共轭很小或无。)

常见-CN、 $-\text{NO}_2$

取代基具有吸电子共轭效应时, 酸性强弱顺序为:

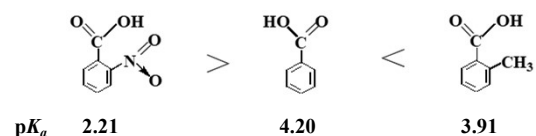
> 对 > 间

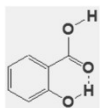


取代基具有 (共轭) 给电子效应时, 酸性强弱顺序为:




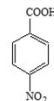



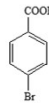
> 间 > 对




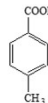



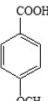
常见-OH、-OR、-F、
-Cl、-Br、-I

值得注意的是: 当取代基处于邻位时, 无论这个取代基是吸电子基还是供电子基 ($-\text{NH}_2$ 除外), 都将是酸性 \uparrow , 即邻位取代苯甲酸的酸性 > 对位、间位取代苯甲酸, 也大于苯甲酸。



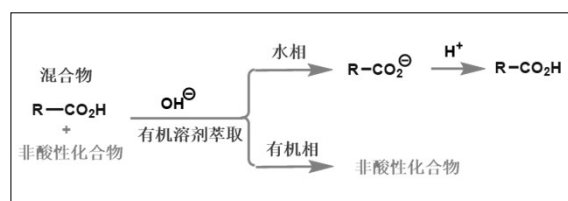
例			
			
邻位	间位	对位	
诱导吸电子作用大、 共轭给电子作用大、 氢键效应吸电子作用大。	诱导吸电子作用中、共轭给电子作用小近无。	共轭给电子作用大	
pKa 2.98	pKa 4.08	pKa 4.57	
苯甲酸的pKa 4.20		邻 > 间 > 对	

				
	④	①	③	②
pKa	4.20	2.21	3.48	3.42
	邻 > 对 > 间			
				
	④	①	②	③
pKa	4.20	2.85	3.81	3.97
	邻 > 间 > 对			

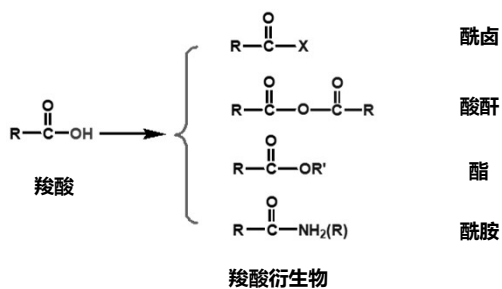
				
	②	①	③	④
pKa	4.20	3.91	4.27	4.38
				
	③	①	②	④
pKa	4.20	4.09	4.09	4.47
	邻 > 间 > 对			

15

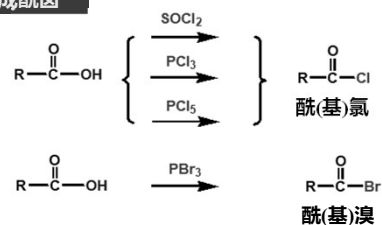
应用：利用羧酸的酸性分离和纯化化合物



2. 羧基上羟基的取代



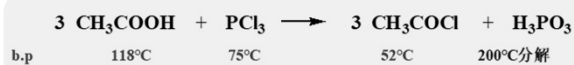
形成酰卤



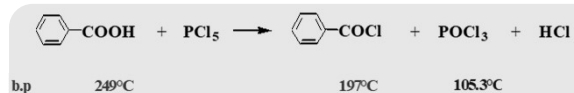
比较：醇类的卤代

羧酸羟基的
卤代与醇类的
卤代有相似性

- 常用无机酰卤有亚硫酰氯(SOCl_2)、 PCl_3 、 PCl_5 、 PBr_3 、 PBr_5 。
- 由于无机酰卤和有机酰卤都能被水分解，反应需在无水条件下进行。
- 酰卤易水解，不能用水洗的方法除去反应中的无机物，通常采用蒸馏的方法进行提纯，因此反应物、试剂和产物间的沸点必须有一定的差别。



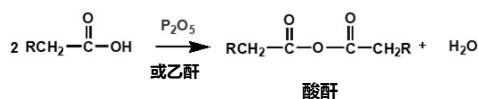
亚磷酸不易挥发，故该法适用于制备低沸点酰氯。



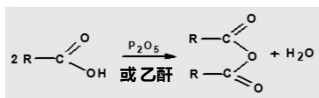
三氯氧磷沸点较低(105.3°C)，故适用于制备高沸点酰氯。

20

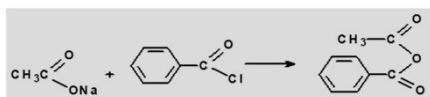
形成酸酐



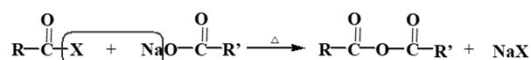
例：生成单酐



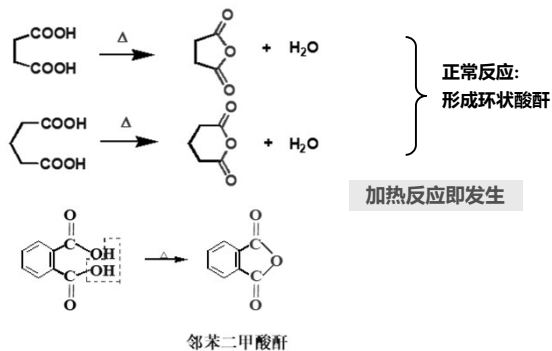
生成混酐



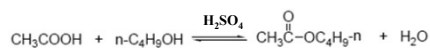
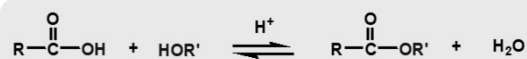
- 两分子羧酸（甲酸除外）在 Ag_2O 、 P_2O_5 、乙酰氯、乙酸酐等脱水剂的作用下发生分子间脱水生成酸酐。
- 羧酸的分子间脱水只适用于制备简单酸酐。
- 混合酸酐可用酰卤与羧酸盐一起共热的方法来制备。



- 某些二元酸，加热即可生成五元环或六元环的酸酐。

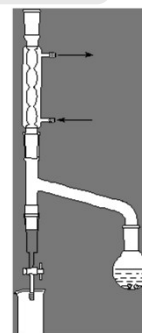


形成酯



酯化反应特点：

- 加热以加快速度。
- 加酸作催化剂以加快速度。
- 增加反应物冰醋酸的浓度，使平衡右移。
- 移去生成的水，使平衡右移。



■ 酯化反应机理的讨论

机理须说明的问题：

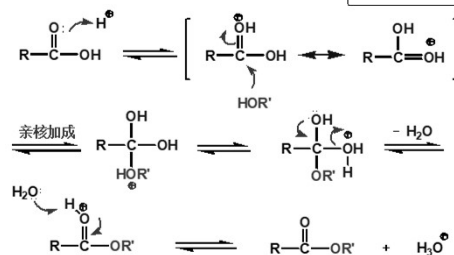
- 反应可逆性
- H^+ 在反应中起什么的作用？先作用在哪？
- 酯中 OR' 中氧的来自于酸还是醇？

■ 酯化反应三种不同的机理

- 加成-消除机理 —— 羧酸与伯醇、仲醇的酯化反应
- 碳正离子机理 —— 羧酸与叔醇的酯化反应
- 酰基正离子机理 —— 空间位阻很大的羧酸的酯化反应

(i) 通过酰基上的亲核加成-消除机理

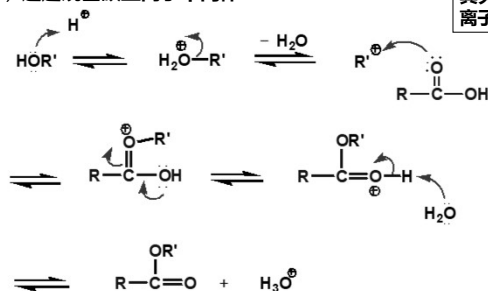
提示：逆过程为酯的酸性水解机理



- H^+ 先与羧基羰基氧结合（增强了羧基的亲电性）
- 伯醇和仲醇与羧酸的酯化机理，同位素示踪发现 OR' 上的氧原子来自于醇。

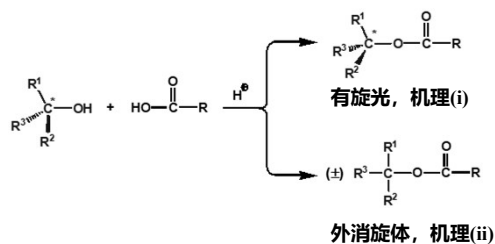
(ii) 通过烷基碳正离子中间体

其关键是碳正离子的形成



- H^+ 先与醇羟基氧结合
- 叔醇与羧酸的酯化是按烷氧键断裂进行的，因为 R^+ 稳定，较易生成。羧基羰基氧作为亲核试剂，同位素示踪证实 OR' 上的氧原子来自于酸。

例：根据结果推断反应机理



影响酯化反应速率的因素

➢ 羧酸结构的影响

羧酸分子中烃基增大，空间位阻 \uparrow ，不利于 ROH 的进攻，酯化速率 \downarrow 。故对同一种醇而言，不同羧酸的反应活性顺序是：



➢ 醇的结构的影响



在酸性介质中，叔醇易发生消除反应，生成烯烃。

- 当一个分子既有羧基又有羟基时，酯化反应也可以在分子内发生，生成内酯，其中五元和六元环内酯较易生成。

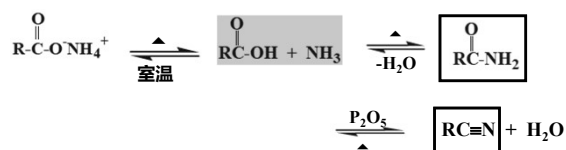
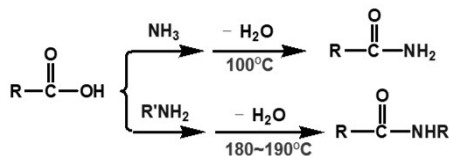
- 二分子羟基酸也能交互成酯，生成交酯。

- 许多羟基酸依次成酯可以生成聚酯。

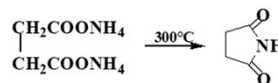
(内容在羟基酸详解)

形成酰胺

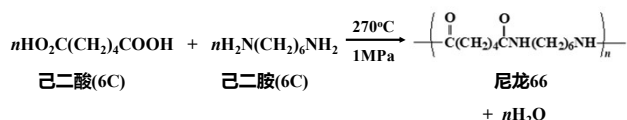
羧酸与 NH_3 或 RNH_2 、 R_2NH 作用生成铵盐，然后加热脱水生成酰胺或N-取代酰胺。



反应可逆，不断加热蒸除水有利于正反应的进行。



二元酸的二铵盐受热则发生分子内脱水兼脱氨，生成五元或六元环状酰亚胺。

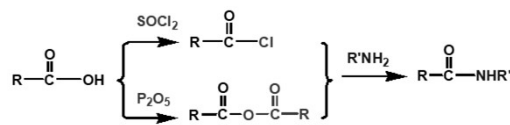
应用：尼龙66的合成

尼龙-66又名：锦纶-66;尼龙66树脂;聚酰胺-66;聚己二酰己二胺。

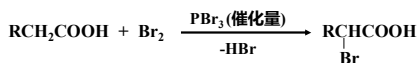
由于其优良的耐热性、耐化学药品性、强度大、加工方便等，在汽车工业广泛应用于发动机，电器和车体部位。如发动机气缸盖罩、车用空气喇叭、车用空调软管、冷却风扇及其外壳、进水管、刹车油罐及灌盖、汽车挡泥板、后视镜架、保险杠、仪表盘、行李架、车门手柄、雨刷支架、安全带扣搭、车内各种装饰件等等。

在电子电器行业可生产电子电器绝缘件、精密电子仪器部件、电工照明器具和电子电器的零部件等，如电饭锅、电动吸尘器、高频电子食品加热器等。此外，还广泛用于机械设备、日用品、家具、包装业等。

► 提示：合成上一般通过羧酸衍生物制备酰胺

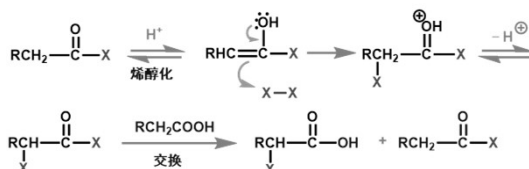
**3. 羧酸 α -氢的反应****赫尔-乌尔哈-泽林斯基反应 (Hell-Volhard-Zelinsky)**

- 饱和一元羧酸 α -H受羧基的吸电子作用，显示一定的活性。
- 在催化量 PCl_3 或 PBr_3 的作用下，卤素取代羧酸 α -H的反应。
- 碘代酸由 α -氯（或溴）代酸与KI反应来制备。

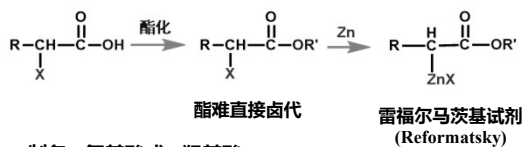
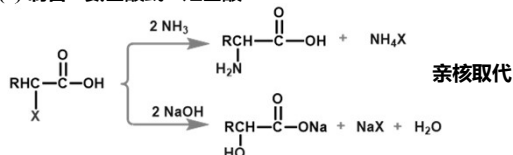


比较区别

机理： $2\text{P} + \text{X}_2 \longrightarrow 3\text{PX}_3$



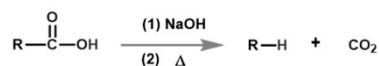
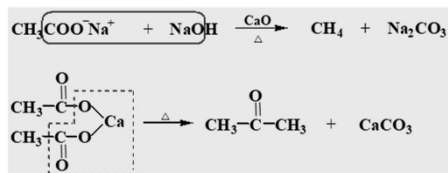
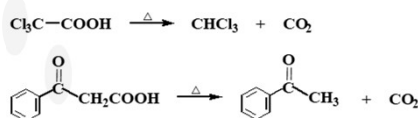
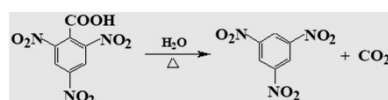
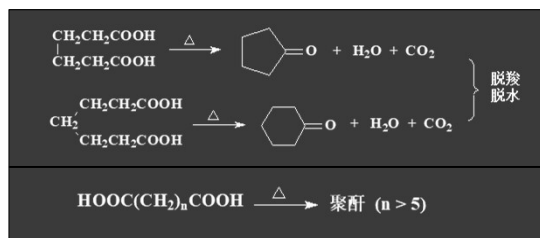
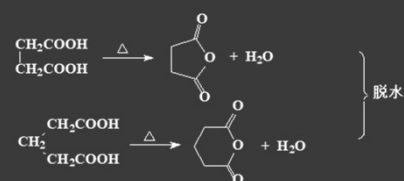
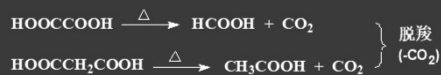
催化剂的作用是将羧酸转化为酰卤，酰卤的 α -H具有较高的活性而易于反应，从而使卤化顺利发生。所以用10%~30%的乙酰氯同样可以起催化作用。

α -卤代羧酸在合成上的应用**(i) 制备 α -卤代酯 (制备Reformatsky试剂的原料)****(ii) 制备 α -氨基酸或 α -羟基酸****4. 羧酸的脱羧**

羧酸或其盐失去羧基(失去 CO_2)的反应, 称为脱羧反应。

一般的脱羧反应不用特殊的催化剂, 通常是在以下条件下进行的。

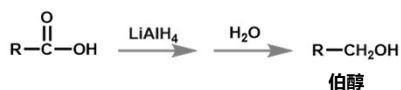
- (1) 加热
- (2) 碱性条件, 常用的碱有 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。
- (3) 加热和碱性条件共存

**■ 低级羧酸的金属盐在碱存在下加热则可发生脱羧反应****■ 当 α -碳原子上连有强吸电子基时则容易脱羧 ($-\text{NO}_2$ 、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{Cl}$ 等)。****■ 强的芳香族羧酸不需催化剂, 在 H_2O 中加热即可脱羧。****■ 一般芳香羧酸脱羧需要用石灰或 Cu 做催化剂。****■ 二元羧酸受热后的反应**

Blanc规则 (布朗克) 在可能形成环状化合物的条件下, 总是比较容易形成五元或六元环状化合物。

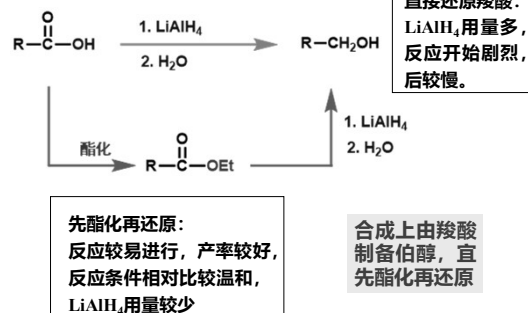
5. 羧酸的还原反应

- 羧酸不易被还原
- 硼氢化钠(NaBH_4)不能还原羧酸
- 羧酸可被 LiAlH_4 还原成伯醇。

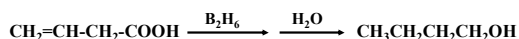
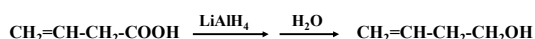


该法不仅产率高, 而且不影响 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的存在, 可用于不饱和酸的还原。

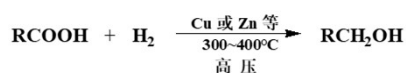
■ 合成上应用 —— 制备伯醇



- 羧酸还可被 B_2H_6 还原成醇, 但同时能还原分子中孤立的 $\text{C}=\text{C}$ 。



- 羧酸在高温、高压下也可以催化加氢还原成醇。常用的催化剂为: Cu 、 Zn 或亚铬酸镍。



知识点回顾:

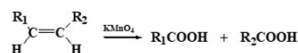
- 芳羧酸酸性比较?
- 单酐、混酐的制备?
- 赫尔-乌尔哈-泽林斯基反应 (羧酸 α -卤代反应) 的特点? 与酰卤制备的区别?
- Reformatsky试剂的制备?
- 酯化反应的两种机理?
- 二元酸受热后的不同反应及Blanc规则?

- $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 情况; $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 情况; $-\text{X}$ 情况
- P_2O_5 、乙酰; 酰卤和羧酸盐
- 催化量, 常量
- 酸 $\rightarrow\alpha$ -卤代 \rightarrow 酯化 \rightarrow 雷氏试剂
- 伯、仲醇加成-消除机理, 叔醇碳正离子机理
- 二碳、三碳二酸受热脱羧, 四碳、五碳二酸受热脱水, 六碳、七碳二酸受热脱羧脱水。

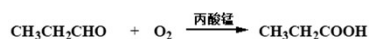
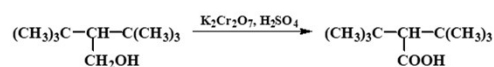
● 羧酸的制备

烯烃氧化
 伯醇或醛的氧化
 甲基酮氧化
 烷基苯氧化
 由Grignard试剂制备
 由腈水解

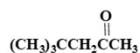
1. 烯烃氧化



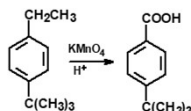
2. 伯醇或醛的氧化 —— 制备同碳数的羧酸



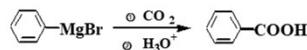
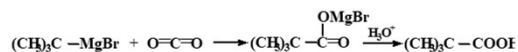
3. 甲基酮氧化(卤仿反应) —— 制备减少一个碳原子的羧酸



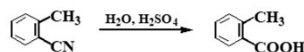
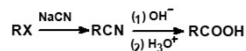
4. 烷基苯氧化



5. 由Grignard试剂制备 —— 制备增加一个碳原子的羧酸

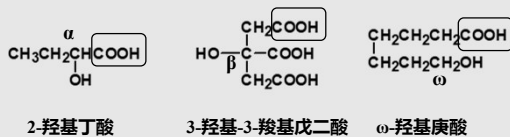


6. 由腈水解 —— 制备增加一个碳原子的羧酸



• 羟基酸

在羧酸分子中烃基上的氢被羟基取代而生成的化合物称为羟基酸。根据羟基在烃基上的位置，可分为 α -、 β -、 γ -、……， ω 为末端羟基酸。

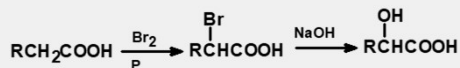
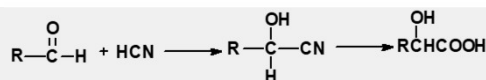


羟基酸的制备

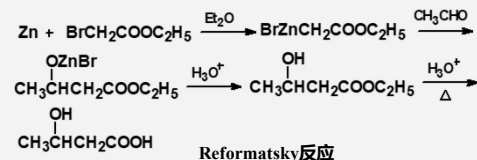
1. α -羟基酸的制法

- (1) 由羰基化合物加HCN，然后水解合成。
- (2) 由 α -卤代酸合成。

例：

2. β -羟基酸制法

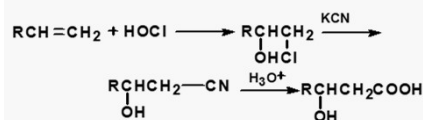
(1) 用雷佛尔马茨基(Reformatsky)反应(★)，然后将酯基水解。



➢ Reformatsky反应与格氏反应类似，但用Zn不用Mg。因为BrZnCH₂COOC₂H₅比BrMgCH₂COOC₂H₅活性低，只与醛、酮反应，不与酯反应。

➢ 只能用 α -溴代酸酯，产物为 β -羟基酸(酯)。

(2) β -氯醇与KCN反应，再水解。

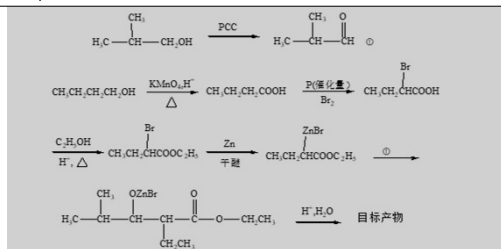
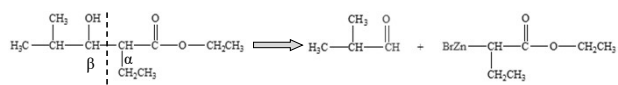


(3) 醛 $\xrightarrow{\text{羟醛缩合}}$ β -羟基醛 $\xrightarrow{\text{选择性氧化}}$ β -羟基酸

(4) 用 β -酮基酯选择性还原，水解合成。

例：请用不超过4个碳的醇为起始原料合成4-甲基-2-乙基-3-羟基戊酸乙酯。

反合成分析：



羟基酸的性质

1. 酸性

在饱和碳链上的羟基是吸电子基，依据诱导效应原则判断，羟基酸的酸性比母体羧酸的酸性强，但小于同样位置的卤代酸。

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
pK_a	4.87	3.87
		4.51

若羟基与芳环相连，因共轭效应和诱导效应的双重作用（方向相反），而使对羟基苯甲酸的酸性降低。

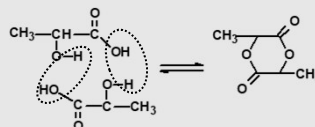
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$
pK_a	4.18	2.96	4.07
			4.58

为什么邻羟基苯甲酸酸性特别强？

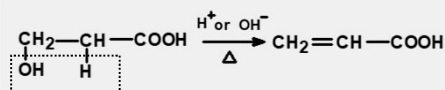
分子内形成氢键，使羧酸负离子的稳定性增强。

2. 脱水反应

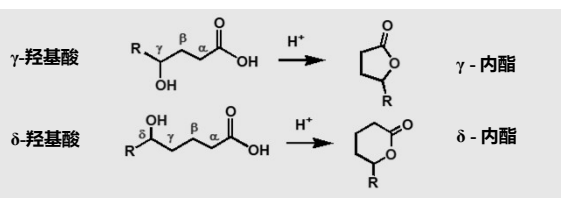
➤ α -羟基酸易两分子脱水形成六元环的交酯。



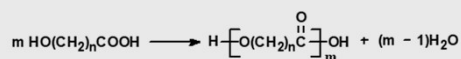
➤ β -羟基酸易分子内脱水，形成 α 、 β -不饱和酸。



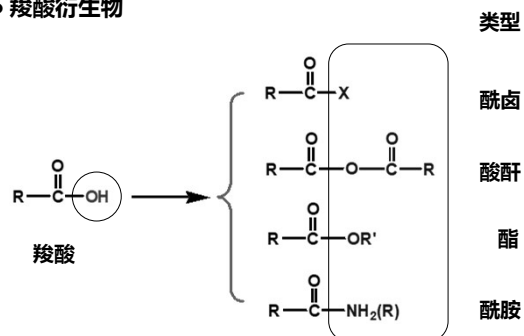
➤ γ 、 δ -羟基酸脱水形成内酯。



羟基与羧基相距更远的羟基酸受热，发生分子间脱水形成聚酯。

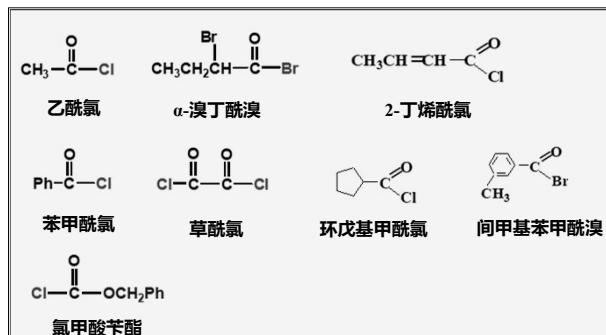


• 羧酸衍生物

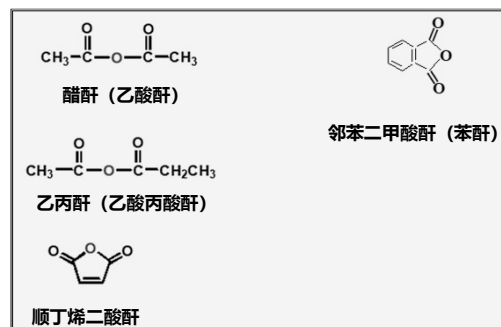


1. 羧酸衍生物的命名

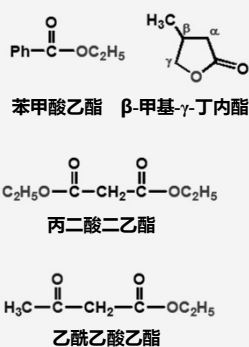
酰卤 酰基后加卤素的名称即可。



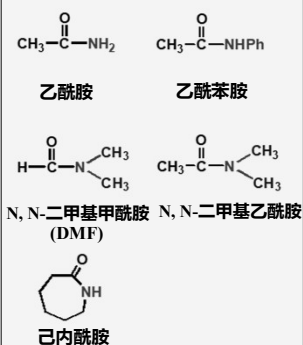
酸酐 根据相应的羧酸命名。



酯 根据相应的酸和醇命名，称为“某酸某酯”。



酰胺 根据相应的酰基命名。



2. 羧酸衍生物的物理性质

□ 性状

低级的酰氯和酸酐是有刺鼻气味的液体，高级的为固体；
低级的酯具有芳香的气味，可作为香料；十四碳酸以下的甲酯和乙酯均为液体；
酰胺除甲酰胺外，由于分子内形成氢键，均是固体；而当酰胺的氮上有取代基时为液体；

□ 溶解度

酰卤、酸酐和酯可溶于有机溶剂，不溶于水，但低级酰卤、酸酐遇水则分解。
低级酰胺溶于水，随着M↑，溶解度↓。

□ 沸点

酰卤、酸酐、酯 < 分子量相近的羧酸 < 酰胺
酰卤、酸酐、酯没有分子间的氢键缔合作用，酰胺的氨基上的氢原子可在分子间形成较强的氢键。

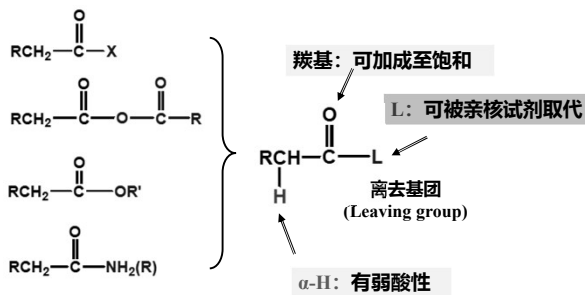
	CH_3COCl	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
M	78.5	74	74
b.p(°C)	51	57.5	141.1
	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	
M	102	103	
b.p(°C)	139.6	187	
	CH_3COOH	CH_3CONH_2	
b.p(°C)	118	222	

□ IR谱

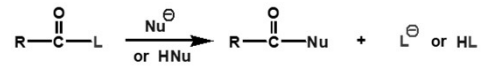
	酰 卤	酸 酐	酯	酰 胺
C=O 伸缩振动 (cm^{-1})	1815~1770	1850~1780 1790~1740	1750~1735	1690~1630
C—X 弯曲振动 (cm^{-1})	645			
C—O—C 伸缩振动 (cm^{-1})		1300~1050		
C—O 伸缩振动 (cm^{-1})			1300~1000	
C—N 伸缩振动 (cm^{-1})				1400~1300
N—H 伸缩振动 (cm^{-1})				3350~3180

3. 羧酸衍生物的化学性质

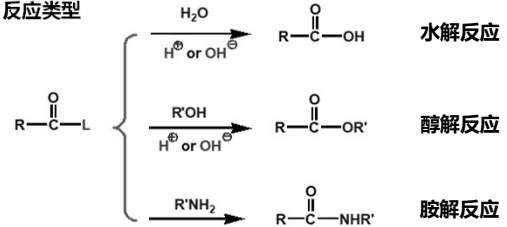
■ 性质分析



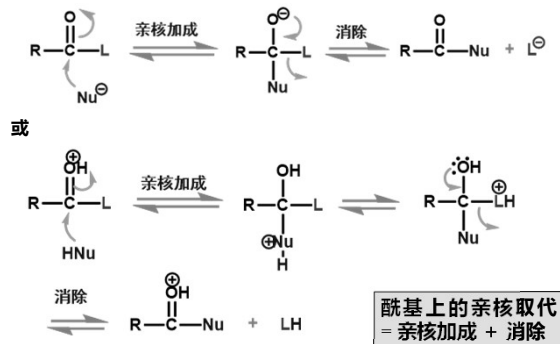
■ 羧酸衍生物酰基上的亲核取代通式 (★★)



反应类型



■ 酰基上的亲核取代的一般机理



■ 酰基上的亲核取代相对速度 (相对反应活性)



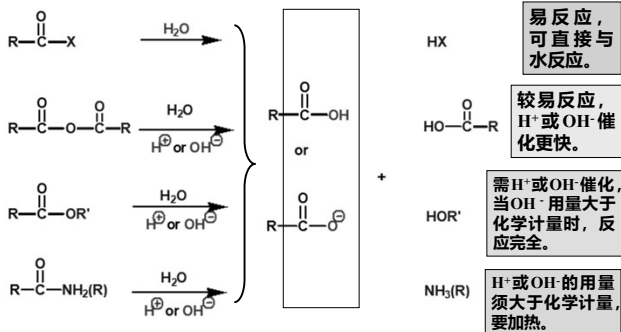
(i) 羰基的亲电性不同 (与加成步骤有关)



(ii) 离去基团的离去能力 (与消除步骤有关)

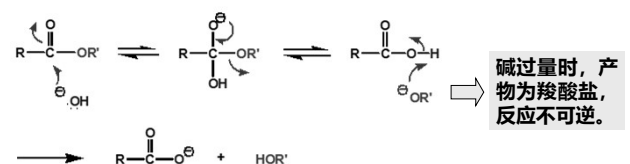


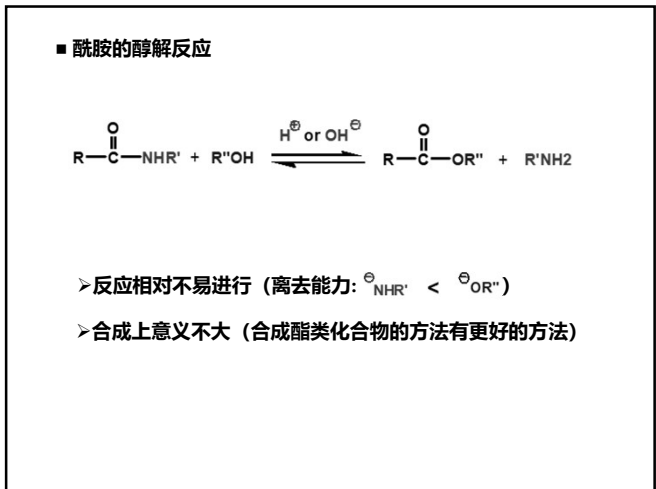
1. 羧酸衍生物的水解反应



例: 酯的碱性水解 (皂化反应) 机理

复习酸性和碱性条件下酸的酯化反应

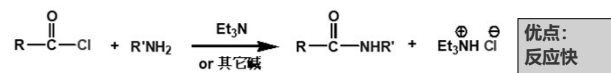




3. 羧酸衍生物的胺解反应

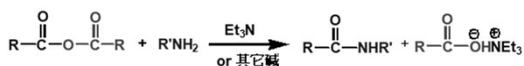
酰卤、酸酐和酯均可与氨或胺作用，生成相应的酰胺和取代酰胺

■ 酰氯的胺(氨)解

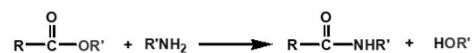


优点：
反应快
条件温和
产率高

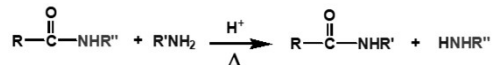
■ 酸酐的胺(氨)解



■ 酯的胺(氨)解



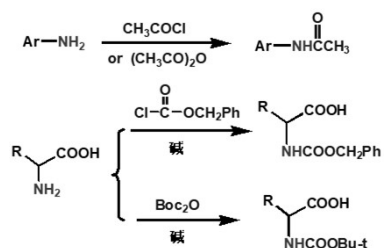
■ 酰胺的胺解



胺的交换，合成上意义不大

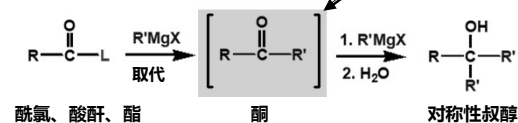
■ 胺解反应合成上的应用

- (1) 由酰氯和酸酐制备酰胺
- (2) 氨基的保护

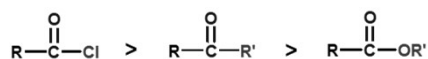


■ 羧酸衍生物与Grignard试剂作用（酰卤、酯）

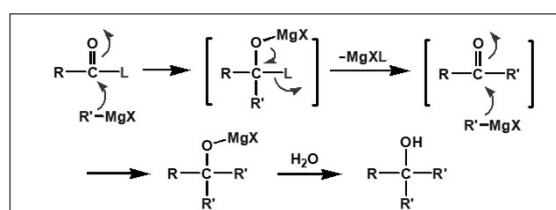
反应能否控制在中间产物——酮？



羰基的活性（亲电性）：

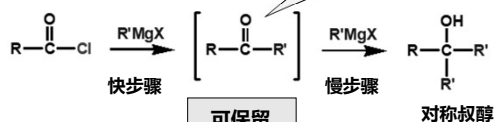


机理：



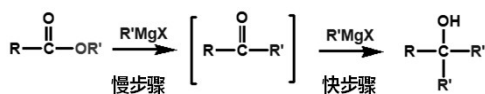
➢ 酰卤与格氏试剂的反应

利用酰卤的活性进行选择性反应制备酮



因为酰氯与格氏试剂作用比酮更迅速。将 R'MgX 滴加到 RCOCl 中，RCOCl 始终保持过量。

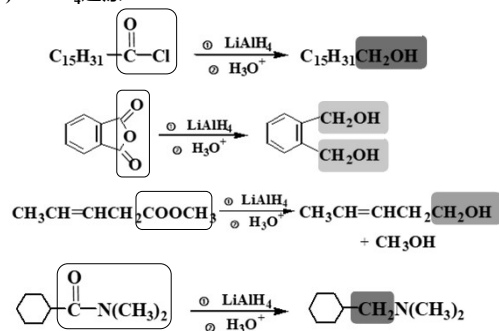
酯与格氏试剂的反应



立即反应
酮的活性较酯高，反应难以停留在酮的阶段

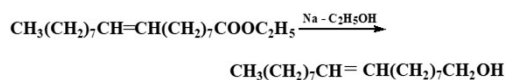
羧酸衍生物的还原反应

(1) LiAlH₄还原



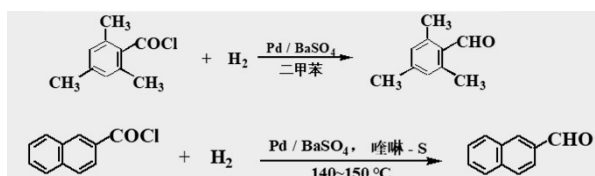
(2) 用金属钠-醇还原——鲍维特-布朗克(Bouveault-Blanc)还原

酯与金属钠在醇溶液中加热回流，可被还原成伯醇。



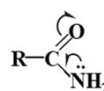
(3) 罗森蒙德(Rosenmund)还原

酰卤在Pd/BaSO₄催化剂存在下，进行常压加氢，可使酰卤还原成相应的醛，称为Rosenmund还原。

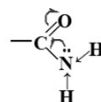


有关酰胺的性质简介

(1) 酰胺的酸碱性



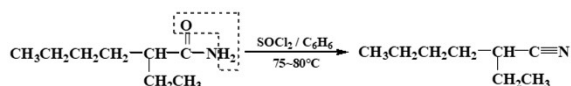
N原子上的未共用电子对与羰基处于p,π-共轭体系，使得N原子上的电子云密度↓，从而减弱了它接受质子的能力，因此其碱性：



N-H键受到诱导效应的影响，使H原子解离的趋势↑，而表现出一定的酸性，但其酸性也很弱，大体与醇相当。

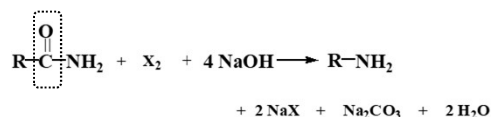
(2) 脱水反应

酰胺在脱水剂P₂O₅、SOCl₂等存在下共热或高温加热，则发生分子内脱水，生成腈。如：

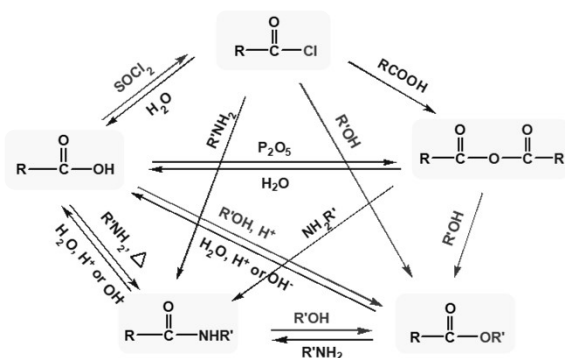
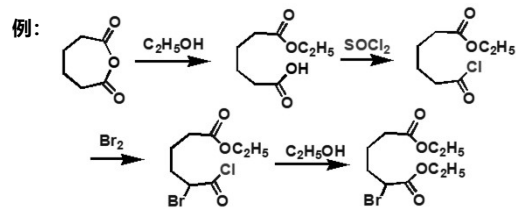
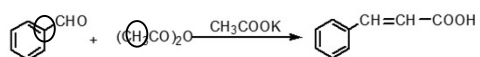


(3) Hofmann重排(降解)反应

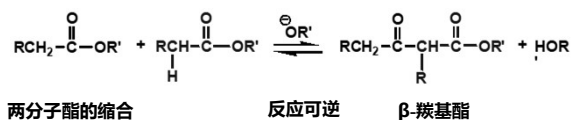
酰胺与Cl₂或Br₂在碱溶液中作用，则脱去羰基生成伯胺，该反应通常称为Hofmann重排(降解)反应。



羧酸衍生物的相互转换 (制备方法)

■ 有关羧酸衍生物 α -位的反应简介1. 酰卤的 α -氢卤代2. 酸酐 α -位的反应——Perkin反应

Perkin反应是指含有 α -H 的酸酐 (如乙酸酐、丙酸酐等) 与不含有 α -H 的芳香醛 (如苯甲醛) 在强碱弱酸盐 (如碳酸钾、醋酸钾等) 的存在下, 发生缩合, 生成芳基取代的 α, β -不饱和羧酸盐, 继而经酸性水解得到 α, β -不饱和羧酸的反应。

3. 酯的 α -位的反应——Claisen酯缩合

含有 α -H 的羧酸酯在醇钠存在下发生缩合, 失去一分子醇得到 β -羰基酯的反应, 称为Claisen酯缩合反应。