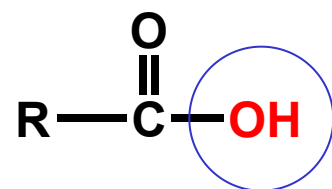


## 第十章 羧酸及其羧酸衍生物 (3)

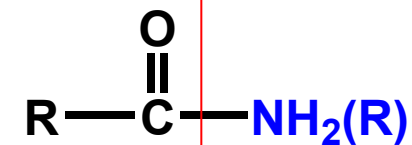
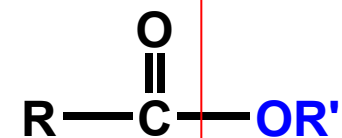
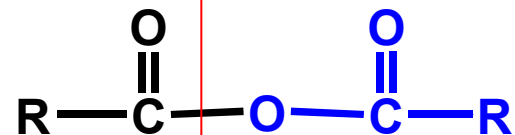
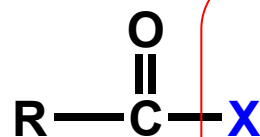
### 主要内容

- 几种类型的羧酸衍生物, 结构及命名
- 酰基上的亲核取代反应（水解反应, 醇解反应, 胺解反应），羧酸衍生物的亲核取代机理。
- 羧酸衍生物的亲核取代相对活性及相互转换。

## ■ 羧酸衍生物



羧酸



类型

酰卤

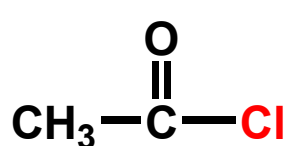
酸酐

酯

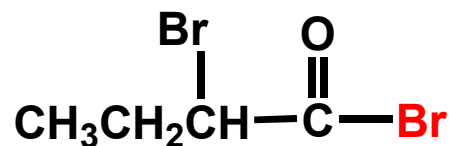
酰胺

## ■ 羧酸衍生物的命名

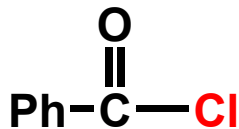
酰卤：酰基名 + 卤素名



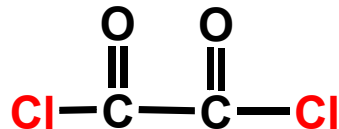
乙酰氯



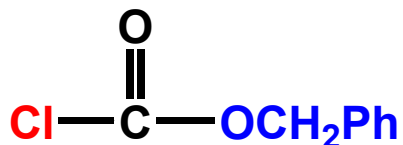
$\alpha$ -溴丁酰溴



苯甲酰氯

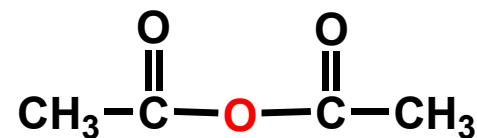


草酰氯

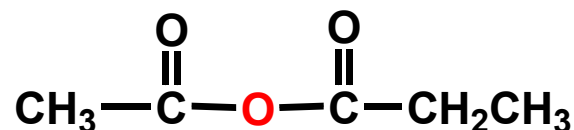


氯甲酸苄酯

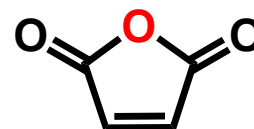
酸酐：两个酸名 + “酐” 字



醋酐 (乙酸酐)

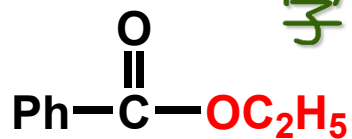


乙丙酐 (乙酸丙酸酐)

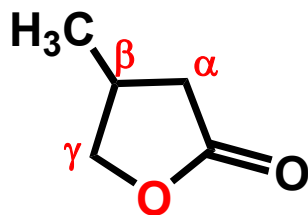


顺丁烯二酸酐

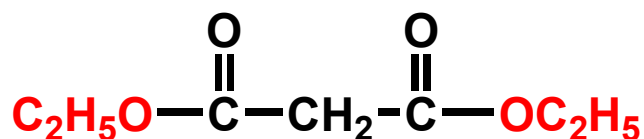
酯：酸名 + 醇名  
(“醇”字去掉加“酯”字)



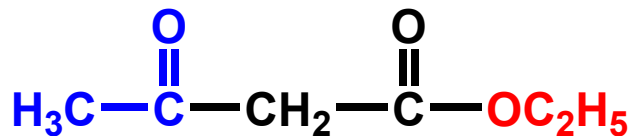
苯甲酸乙酯



$\beta$ -甲基- $\gamma$ -丁内酯

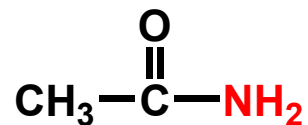


丙二酸二乙酯

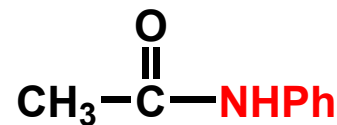


乙酰乙酸乙酯

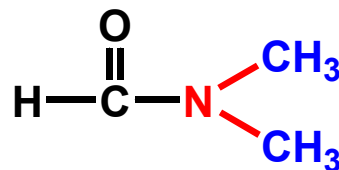
酰胺：酰基名 + 胺名



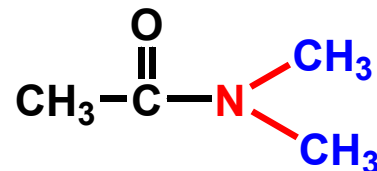
乙酰胺



乙酰苯胺



N, N-二甲基甲酰胺  
(DMF)



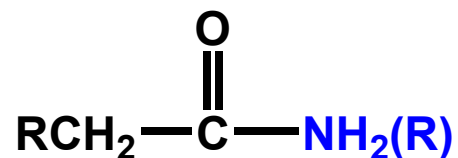
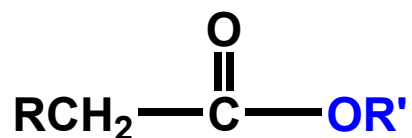
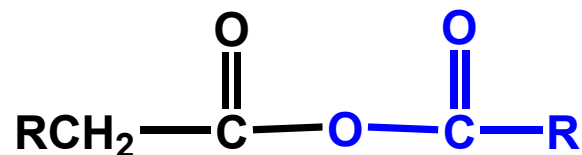
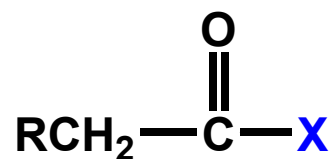
N, N-二甲基乙酰胺



己内酰胺

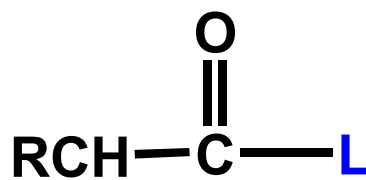
# 羧酸衍生物化学性质 (I)

## ■ 性质分析



羰基：可加成至饱和

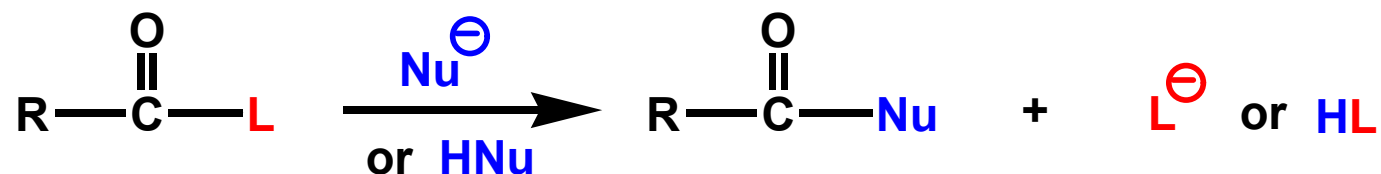
L：可被亲核试剂取代



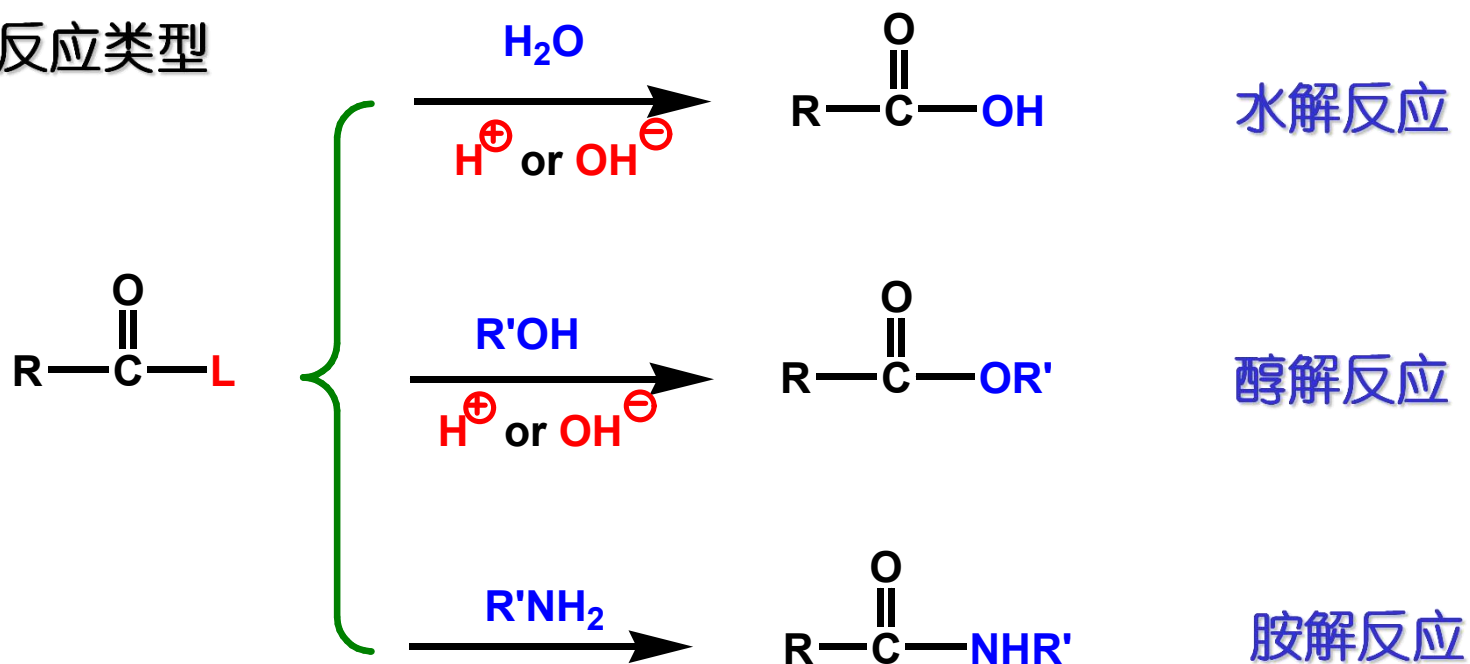
离去基团  
(Leaving group)

$\alpha\text{-H}$ ：有弱酸性

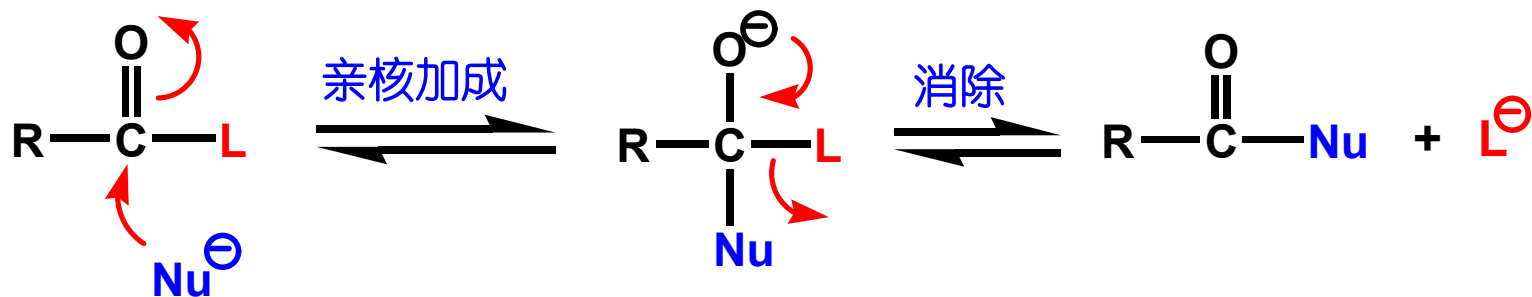
■ 羧酸衍生物酰基上的亲核取代通式



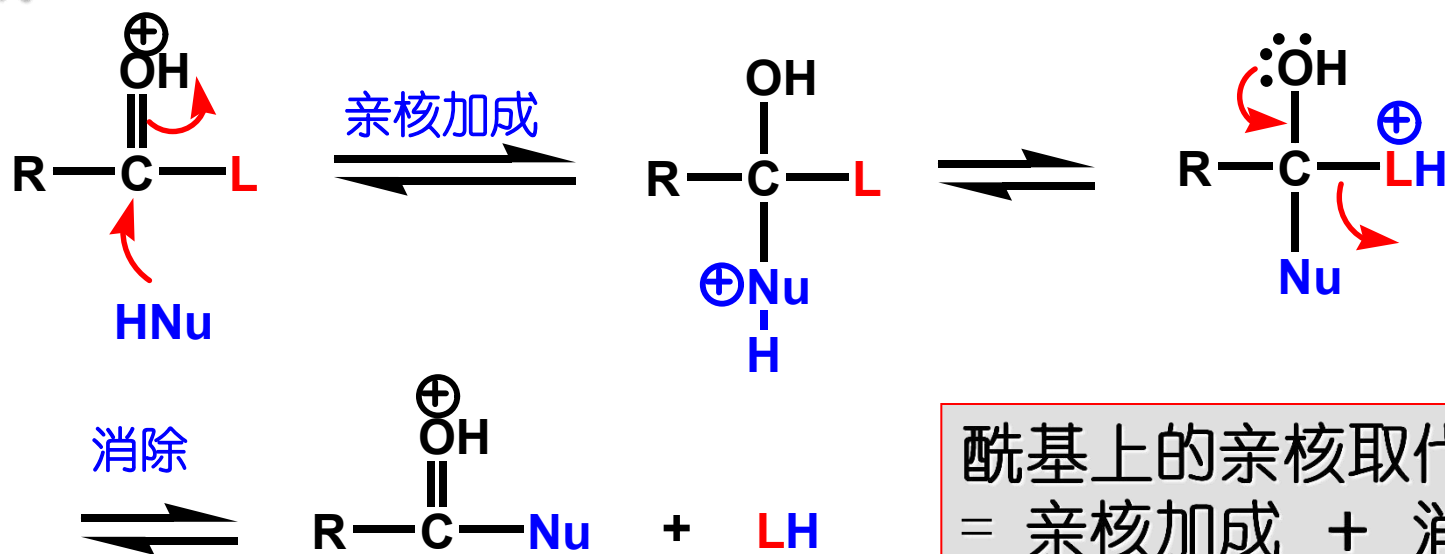
反应类型



● 酰基上的亲核取代的一般机理

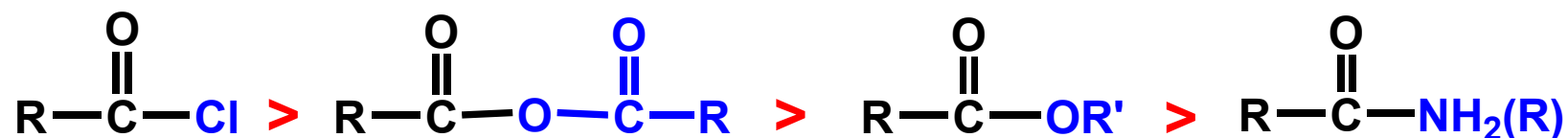


或



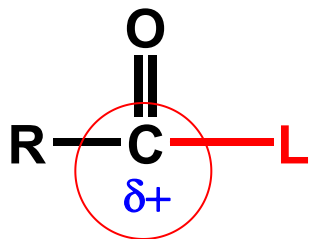
酰基上的亲核取代  
= 亲核加成 + 消除

- 酰基上的亲核取代相对速度（相对反应活性）



两方面原因：

(i) 羰基的亲电性不同（与加成步骤有关）

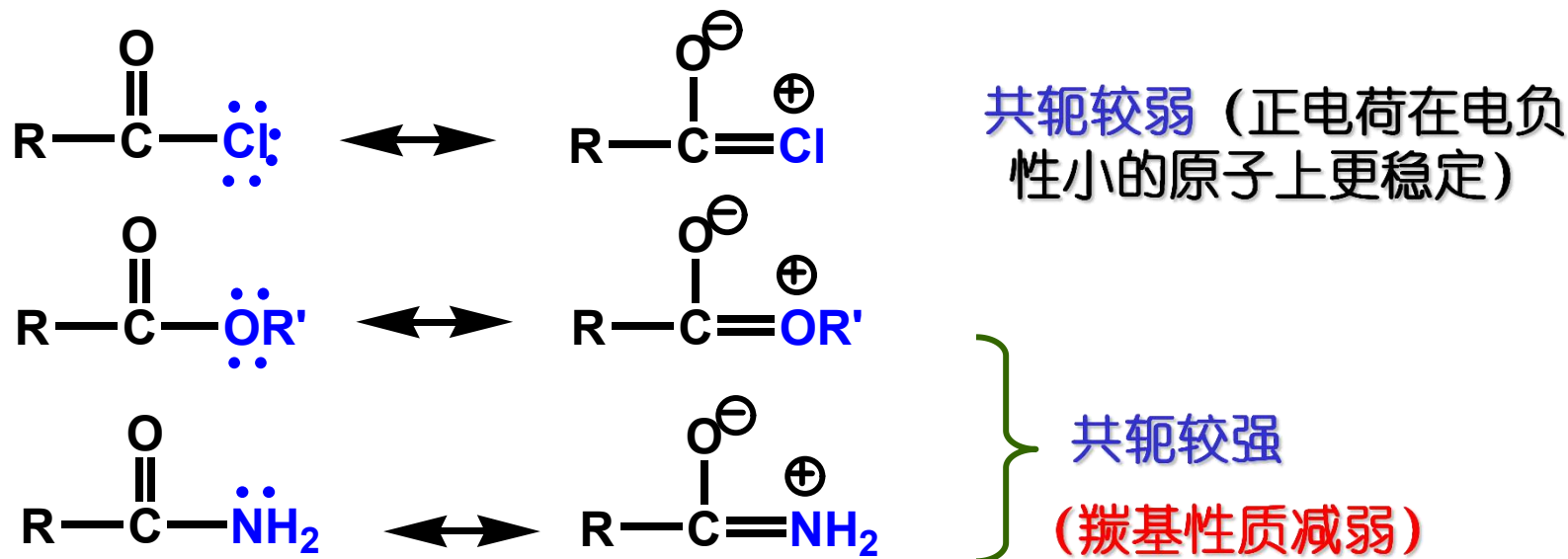


正电荷密度大对加成步骤有利

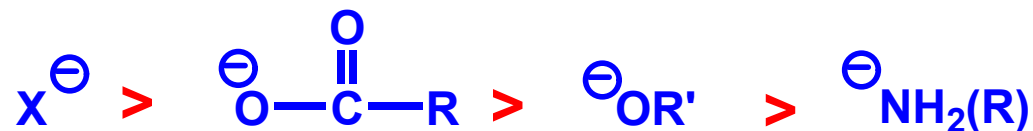
➤ 诱导效应的影响：电负性： $\text{Cl} > \text{O} > \text{N}$



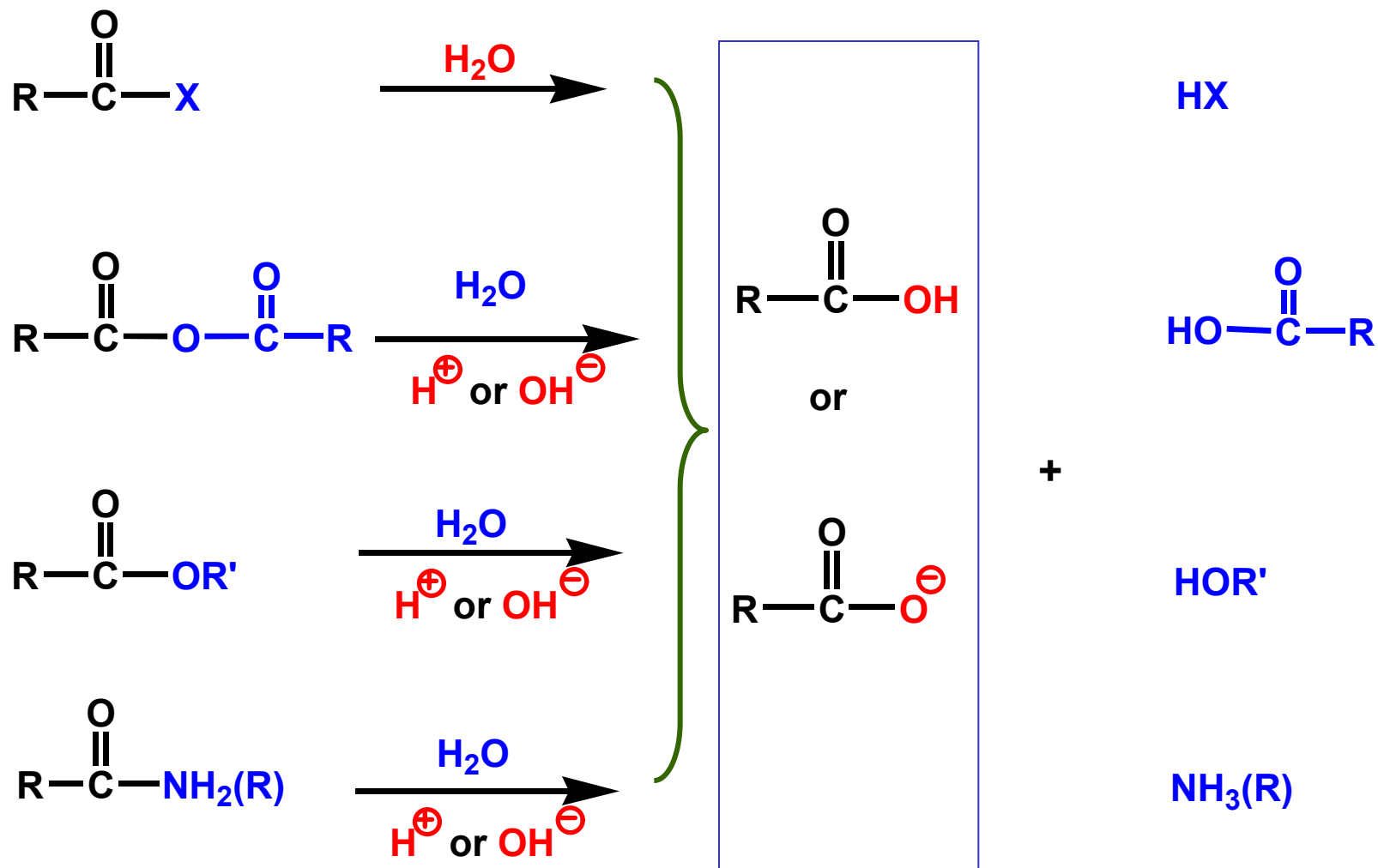
➤ 共轭效应的影响：



(ii) 离去基团的离去能力（与消除步骤步骤有关）



# 1. 羧酸衍生物的水解反应

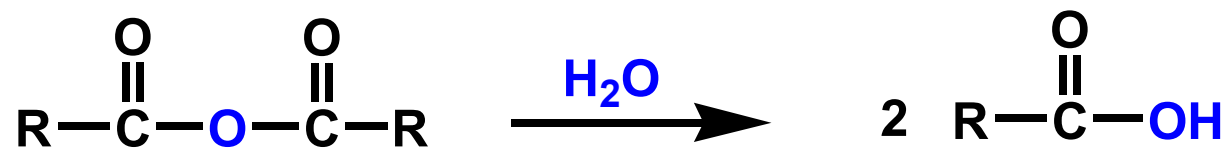


## ■ 酰氯的水解



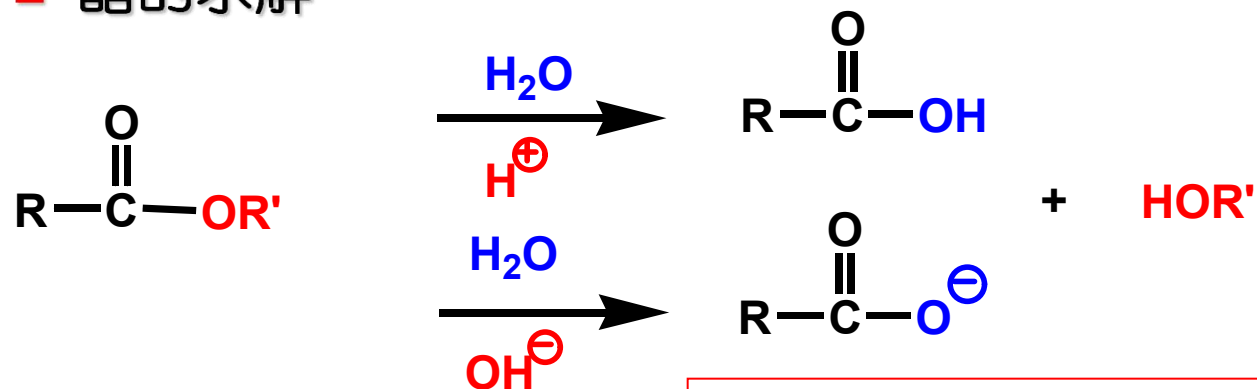
易反应（可直接与水反应）

## ■ 酸酐的水解



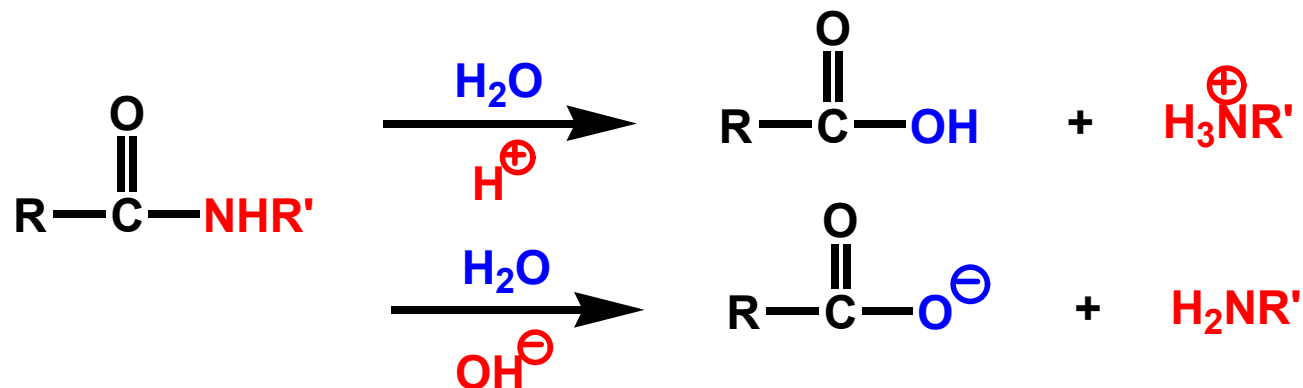
较易反应， $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  催化更快。

## ■ 酯的水解



需  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  催化，当  $\text{OH}^-$  用量大于化学计量时，反应完全。

## ■ 酰胺的水解

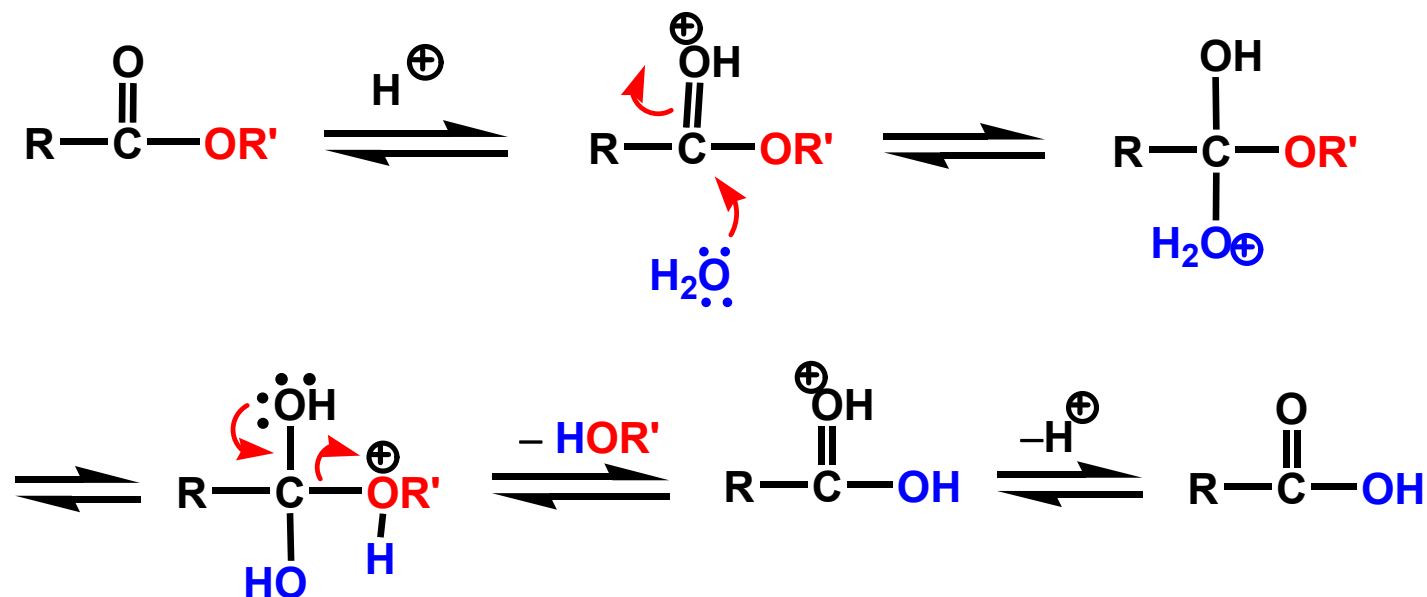


$\text{H}^+$  or  $\text{OH}^-$  的用量须大于化学计量，要加热。

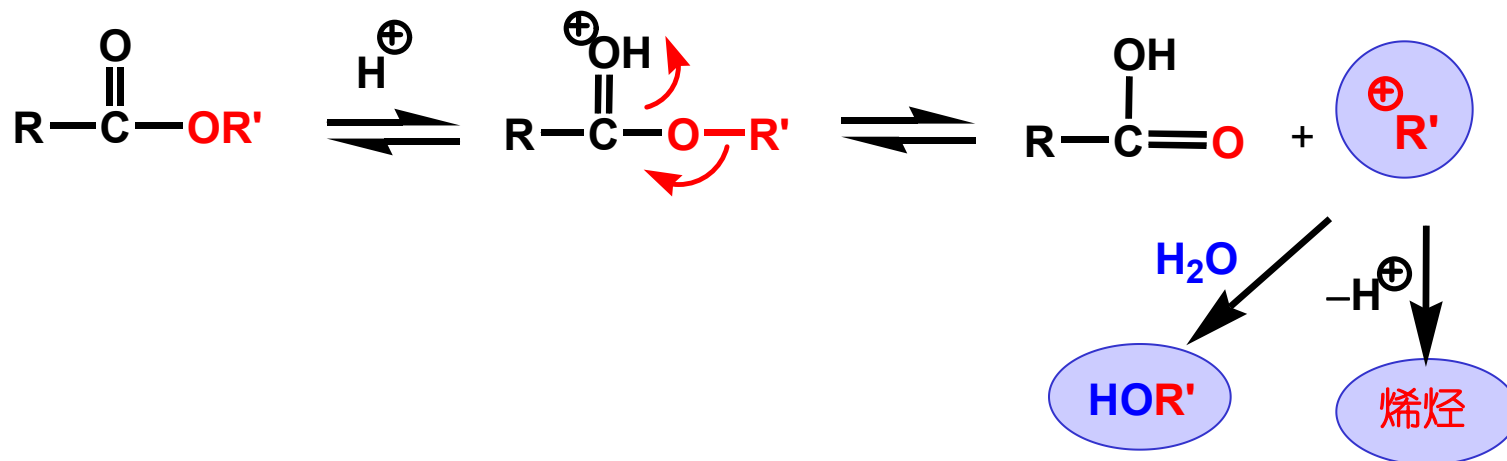
## ■ 羧酸衍生物的水解机理 (以酯和酰胺的水解为例)

### (1) 酯的酸性水解机理(有两种可能机理)

## 机理(i)



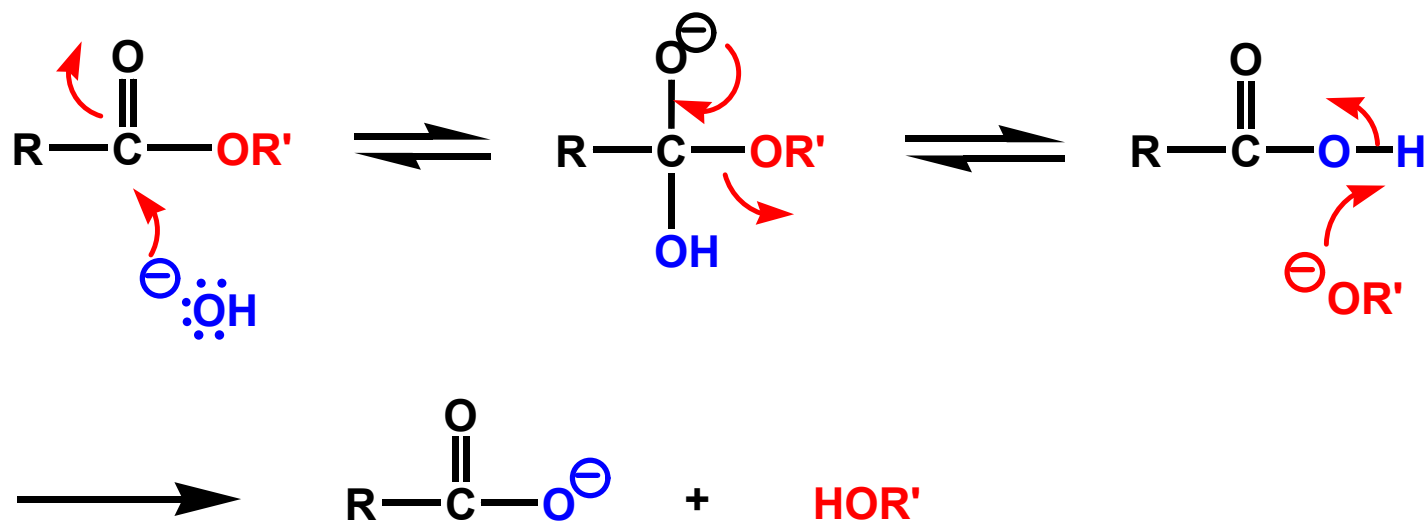
## 机理(ii)



## 问题

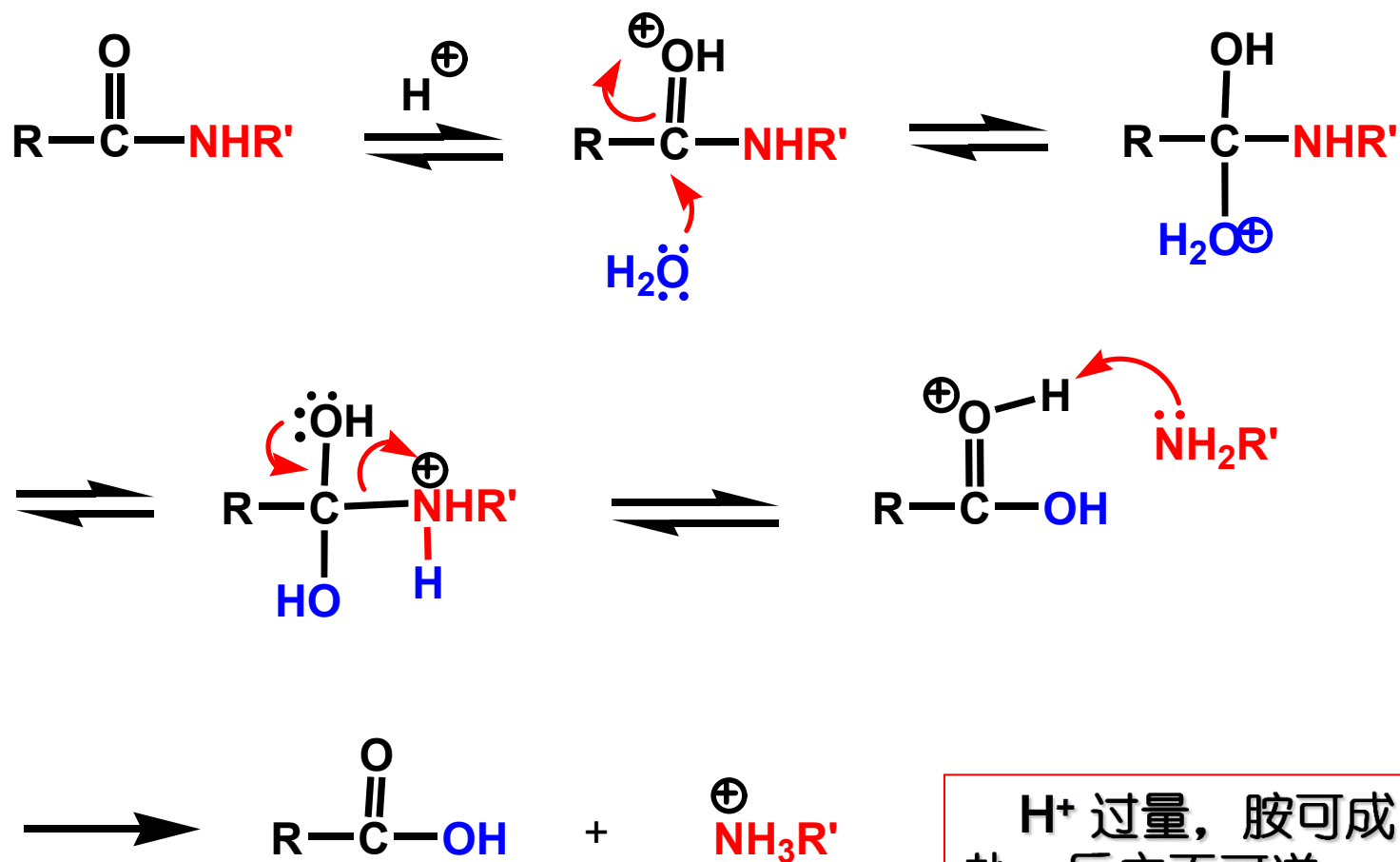
- 这两种机理分别适合于何种结构的酯类？
- 如何证明这两种可能的机理？

## (2) 酯的碱性水解（皂化反应）机理



碱过量时，产物为羧酸盐，反应不可逆。

### (3) 酰胺的酸性水解机理

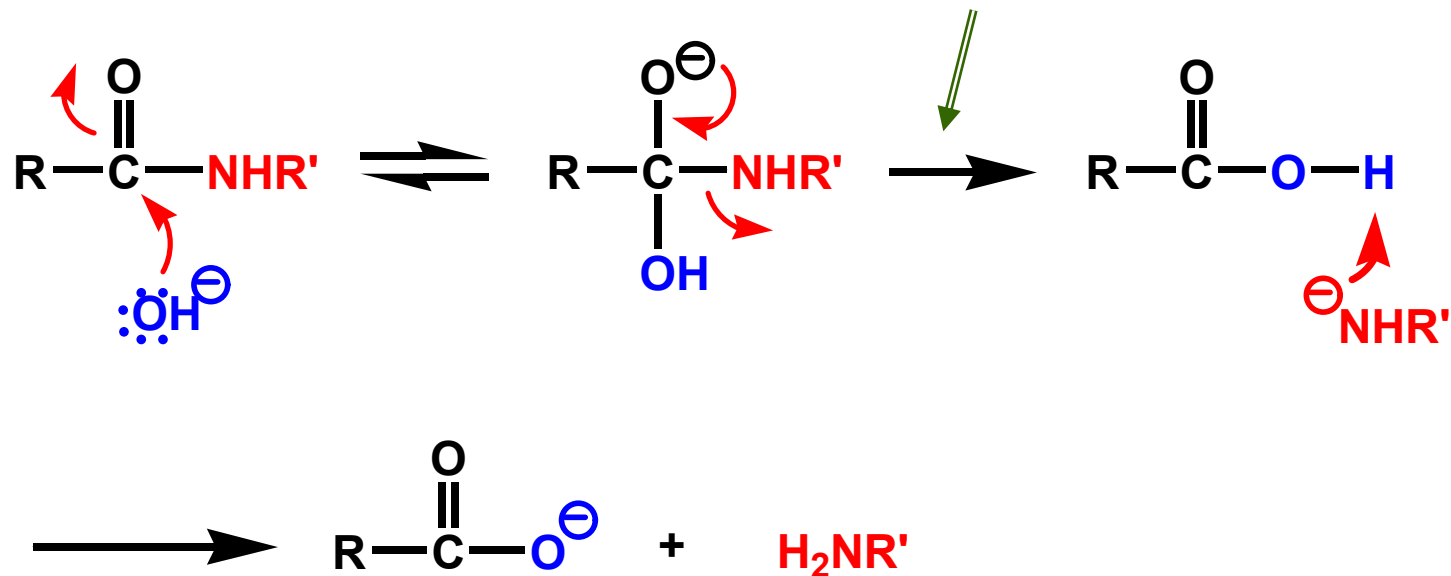
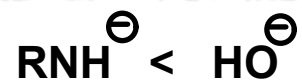


$H^+$  过量，胺可成盐，反应不可逆。



#### (4) 酰胺的碱性水解机理

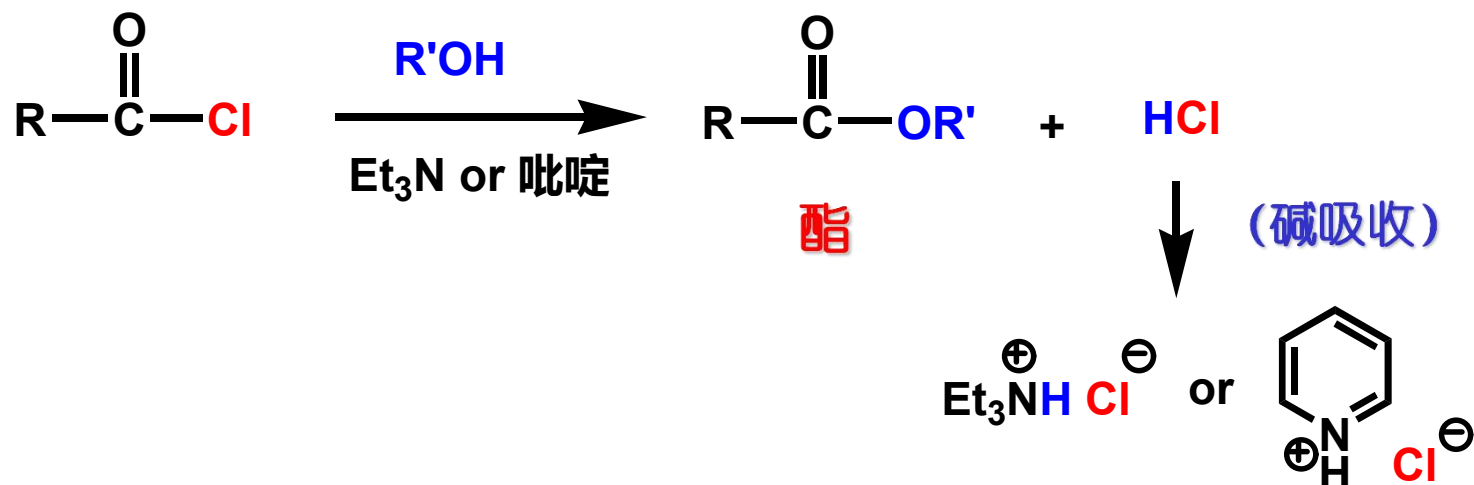
慢步骤。离去能力:



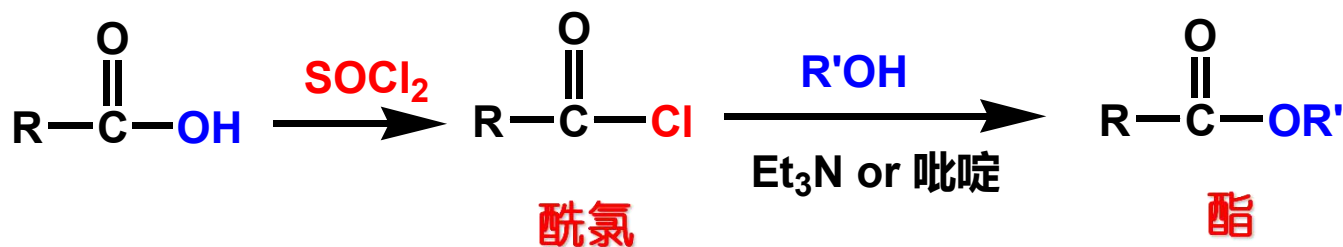
碱过量，成羧酸盐，反应不可逆。

## 2. 羧酸衍生物的醇解反应

### ■ 酰氯的醇解反应

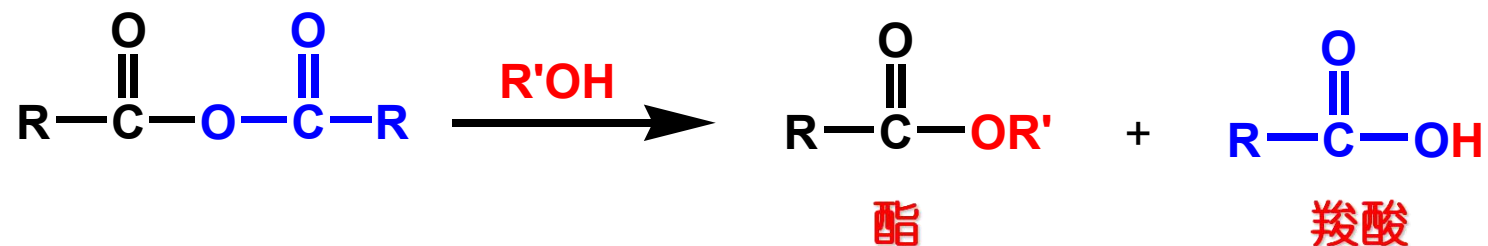


合成上用于制备酯



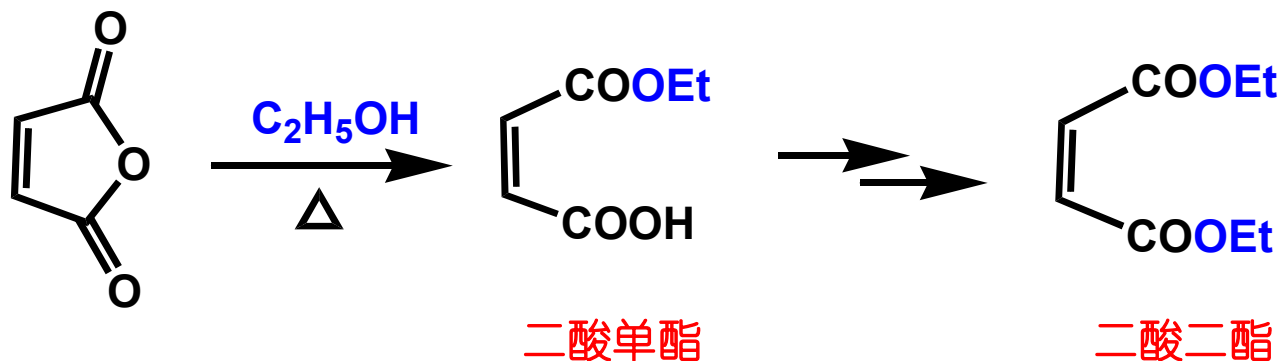
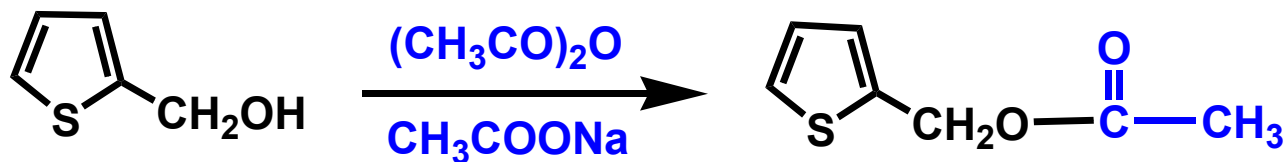
优点：反应完全，产率好。

## ■ 酸酐的醇解反应

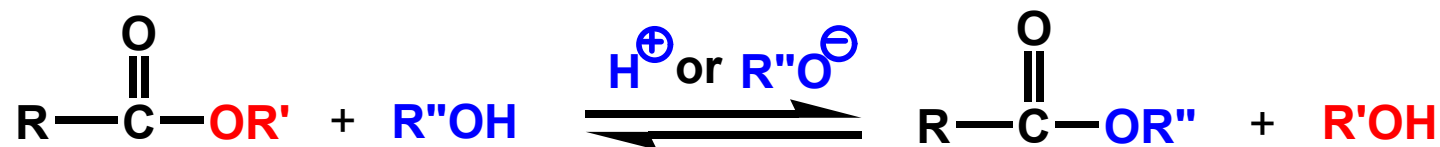


合成上用于制备酯

优点：反应温和，产率好



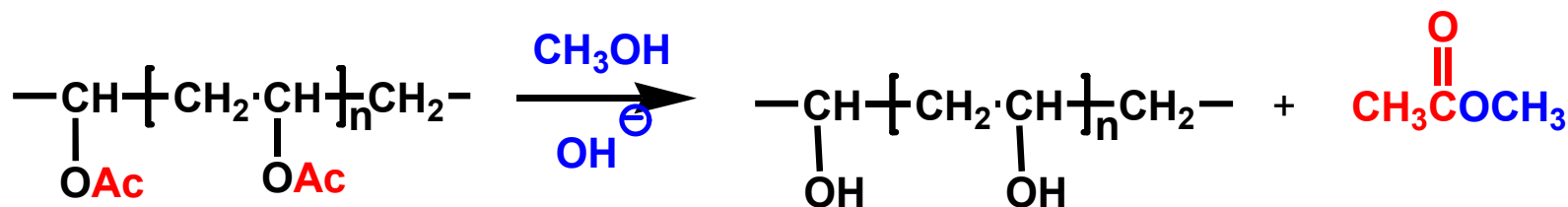
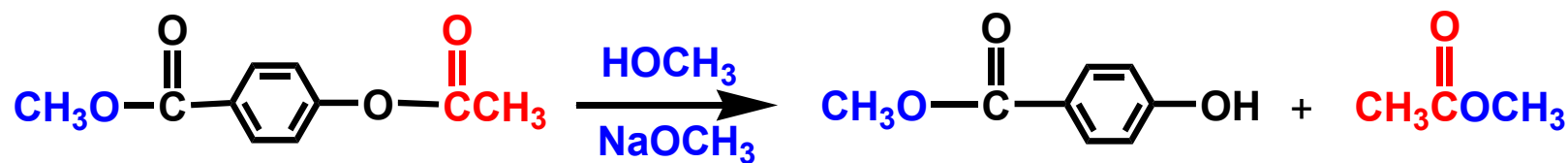
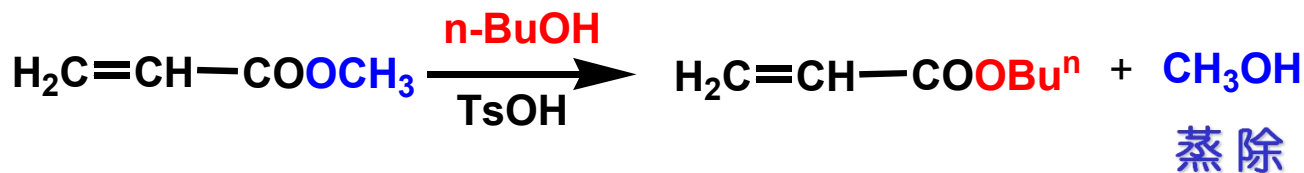
## ■ 酯的醇解反应（酯交换反应）



➤ 反应可逆

➤ 需  $\text{H}^+$  或  $\text{R}''\text{O}^-$  催化

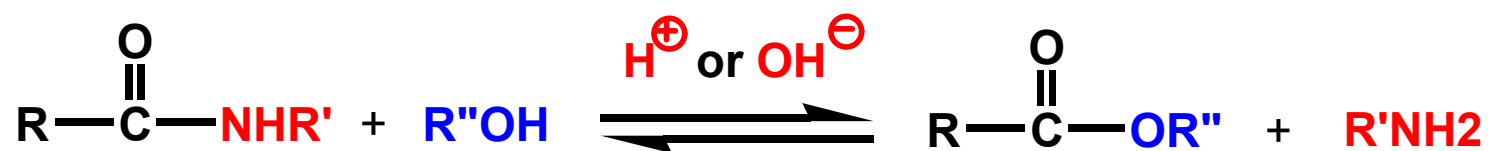
例：



不溶于水,不能直接水解

聚乙烯醇

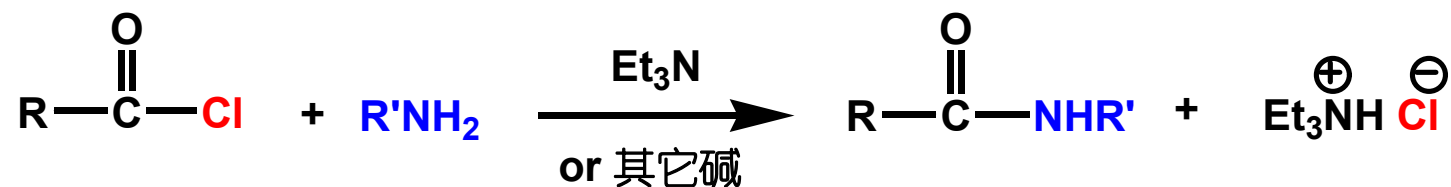
## ■ 酰胺的醇解反应



- 反应相对不易进行（离去能力： $\ominus_{\text{NHR}'}$  <  $\ominus_{\text{OR}''}$ ）
- 合成上意义不大（合成酯类化合物的方法有更好的方法）

### 3. 羧酸衍生物的胺解反应

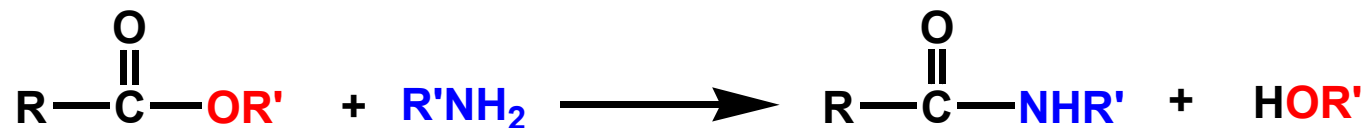
#### ■ 酰氯的胺(氨)解



#### ■ 酸酐的胺(氨)解

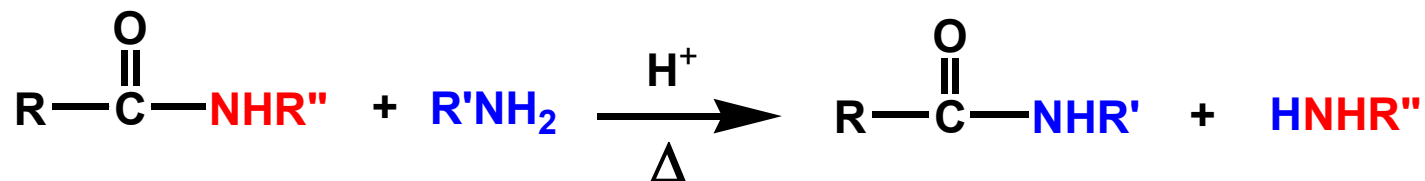


## ■ 酯的胺(氨)解



条件：无水、过量胺，一般不可取

## ■ 酰胺的胺解

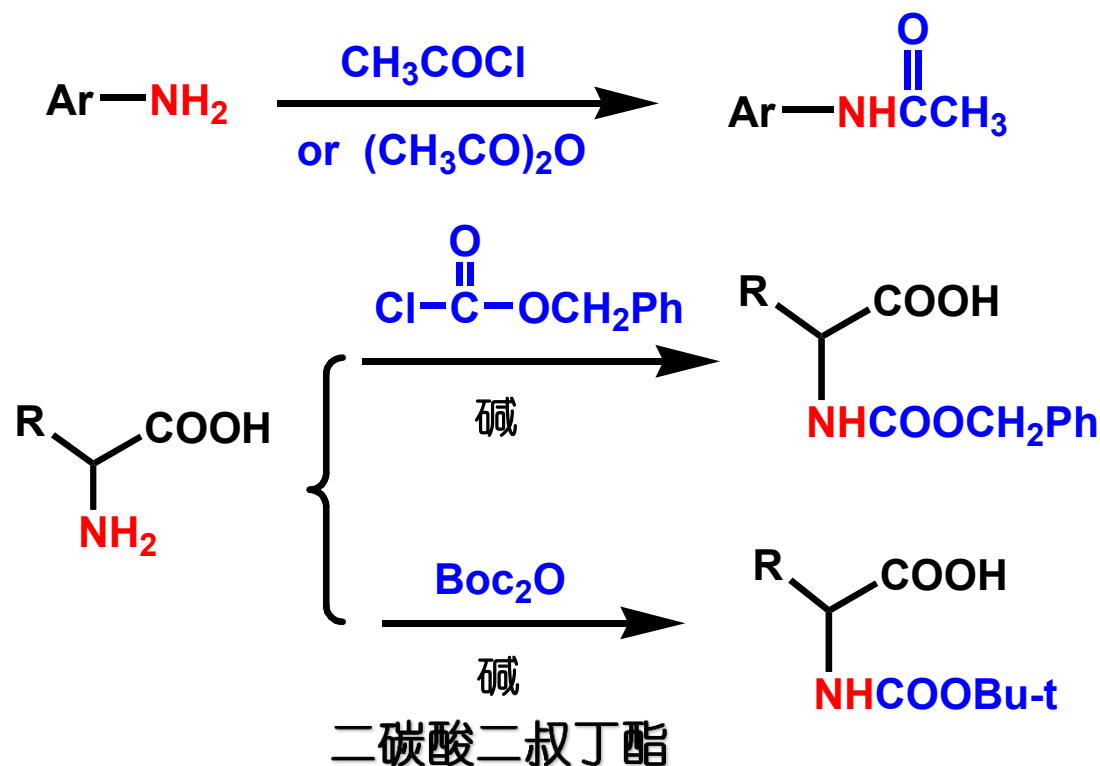


胺的交换，合成上意义不大

## ■ 胺解反应合成上的应用

(1) 由酰氯和酸酐制备酰胺。(优点：反应快，条件温和，产率高)

(2) 氨基的保护



去保护方法

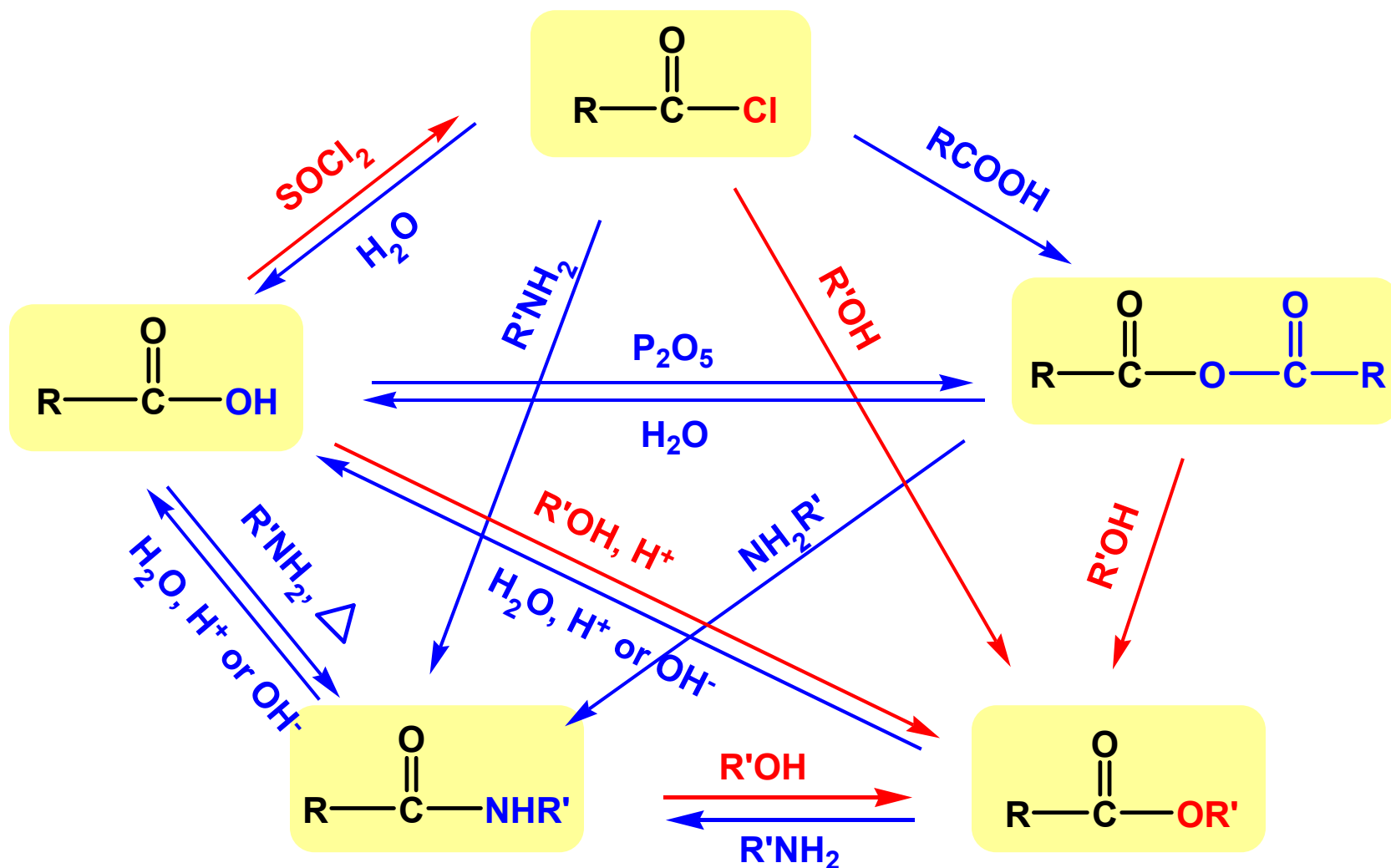
H<sub>2</sub>O, OH<sup>⊖</sup>

H<sub>2</sub>, Pd

HCl



## 总结：羧酸衍生物的相互转换（制备方法）



## 本次课小结：

- 酰基上的亲核取代反应（水解、醇解、胺解）。
- 酰基上的亲核取代反应机理（亲核加成 —— 消除机理）
- 羧酸衍生物的相对活性及其在反应中的利用。
- 羧酸及其衍生物之间的相互转换关系