

第十三章

羧酸及其衍生物

羧酸的结构、分类及命名

羧酸的制备

羧酸的性质

羟基酸

羧酸衍生物的结构、分类及命名

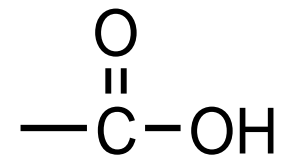
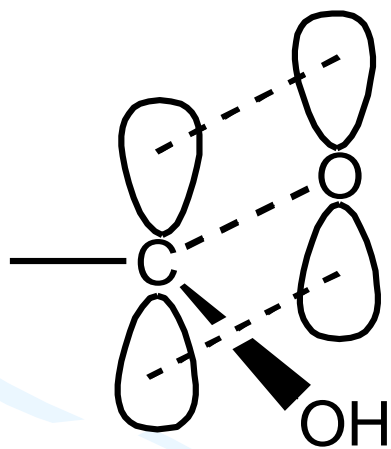
羧酸衍生物的性质

第十三章

羧酸及其衍生物

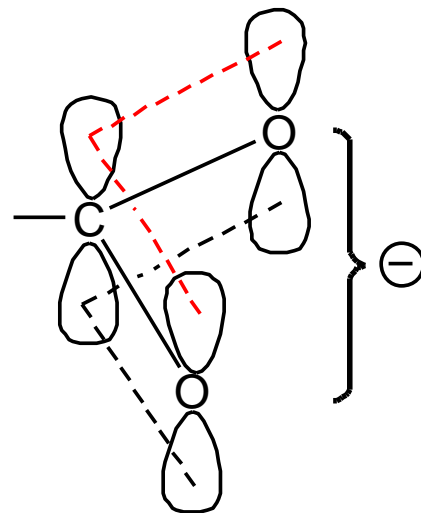
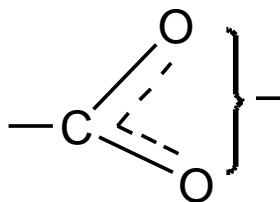
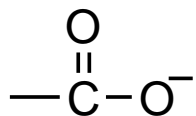
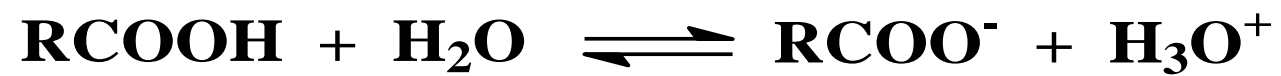
一. 羧酸的结构、分类及命名

羧基的结构:



由于p- π 共轭，羧基碳的正电性减弱，不易发生典型的亲核加成，不象醛、酮中的羰基，但共轭使-OH上氢的酸性增强。

羧基负离子的结构:



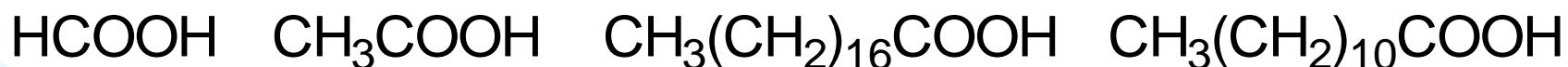
分类：

按羧基数目分：一元，二元，多元酸

按烃基类型分：脂肪酸，芳香酸，饱和酸，不饱和酸

命名：常见的酸由它的来源命名：

例：



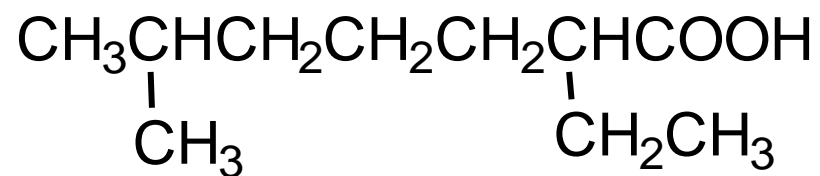
蚁酸

醋酸

硬脂酸

月桂酸

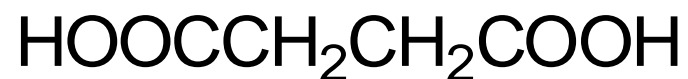
系统命名:



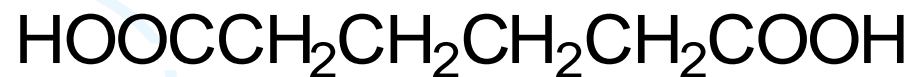
2-乙基-6-甲基庚酸



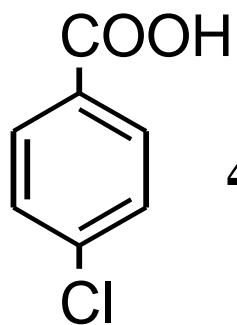
5-氯戊-3-烯酸



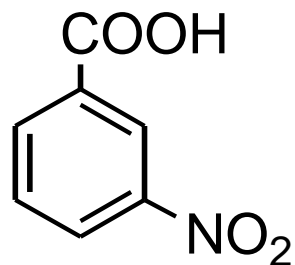
丁二酸 (琥珀酸)



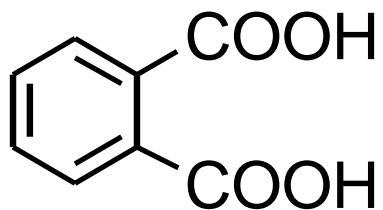
己二酸



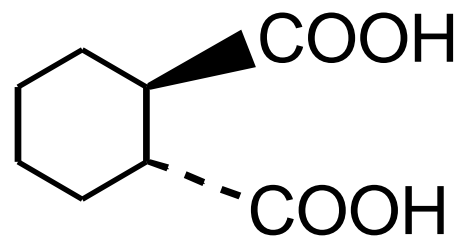
4-氯苯甲酸
(对氯苯甲酸)



3-硝基苯甲酸
(间硝基苯甲酸)



邻苯二甲酸



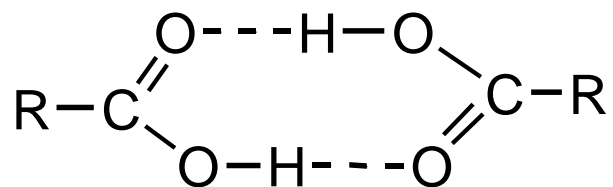
反-1,2-环己二酸

物理性质：

羧酸是含有相同碳原子数的烃类含氧衍生物中沸点最高的化合物。

例：甲酸 $M=46$ b.p. 101°C

乙醇 $M=46$ b.p. 78°C



二缔合体

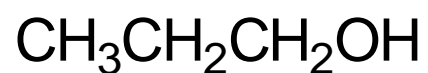
例：



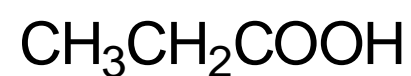
b.p. 7.9



56



97

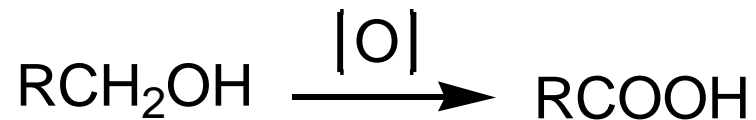


141

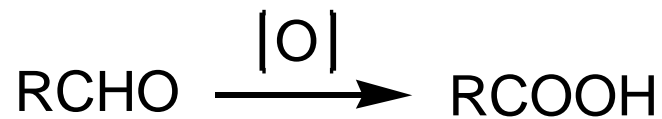
二. 羧酸的制备

1. 氧化法

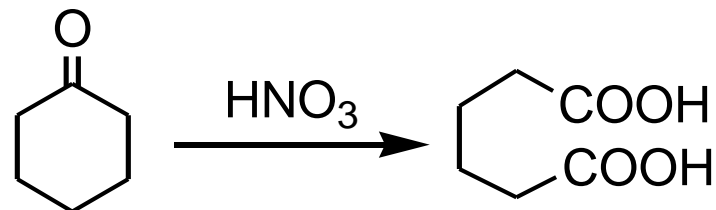
伯醇氧化



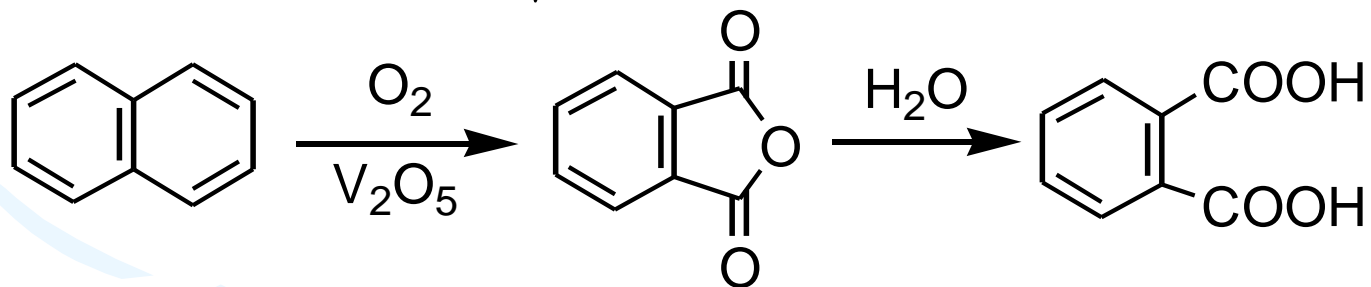
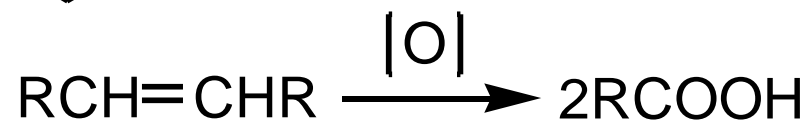
醛氧化



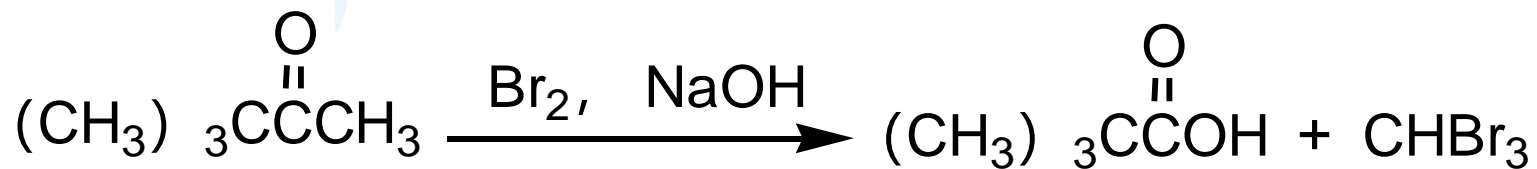
环酮的氧化



烃的氧化



卤仿反应制备少一个碳的羧酸



上页

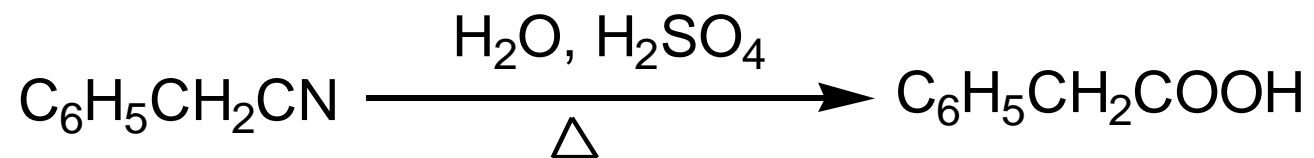
下页

节首

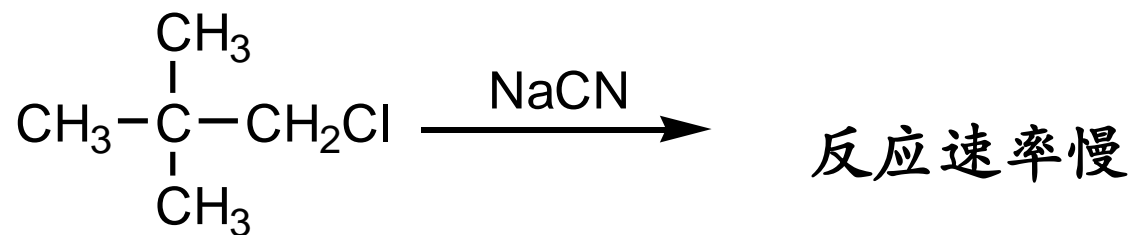
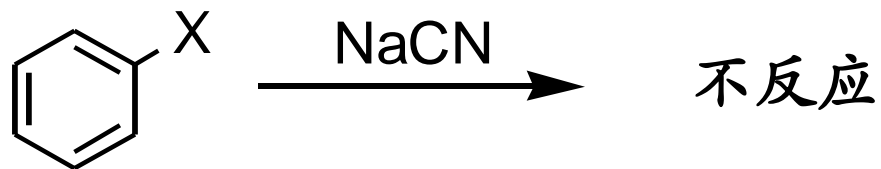
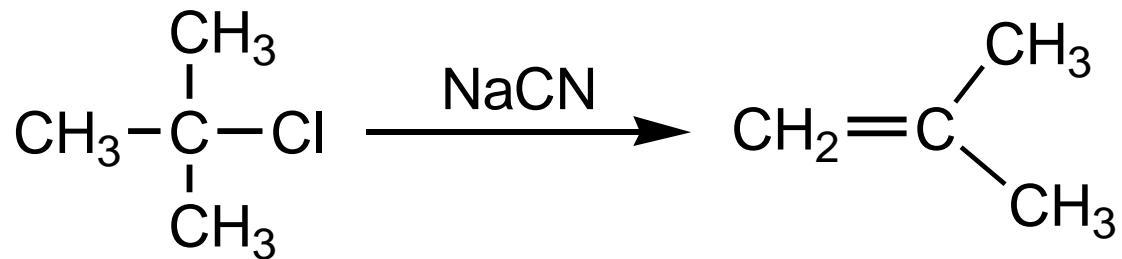
节尾

2. 水解

腈在酸性或碱性溶液中水解生成羧酸，腈由伯卤代烷与氰化钾发生S_N2反应制备。

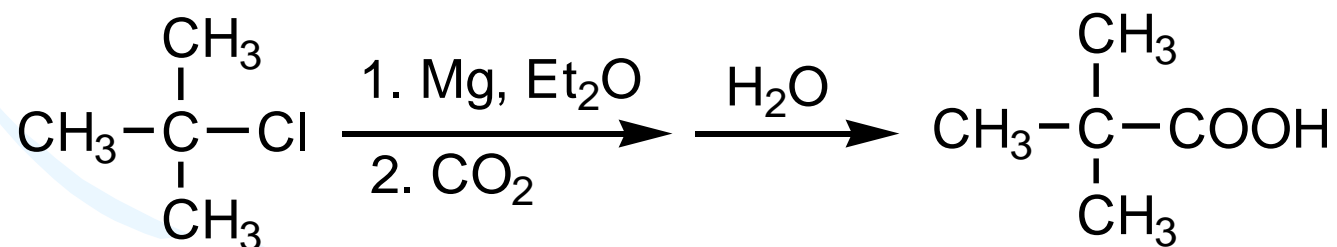
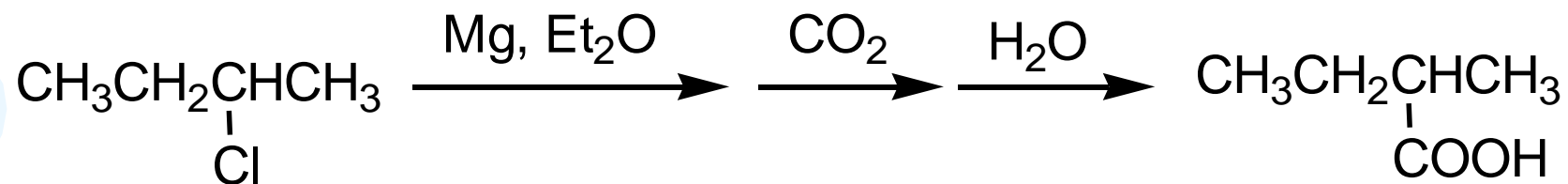
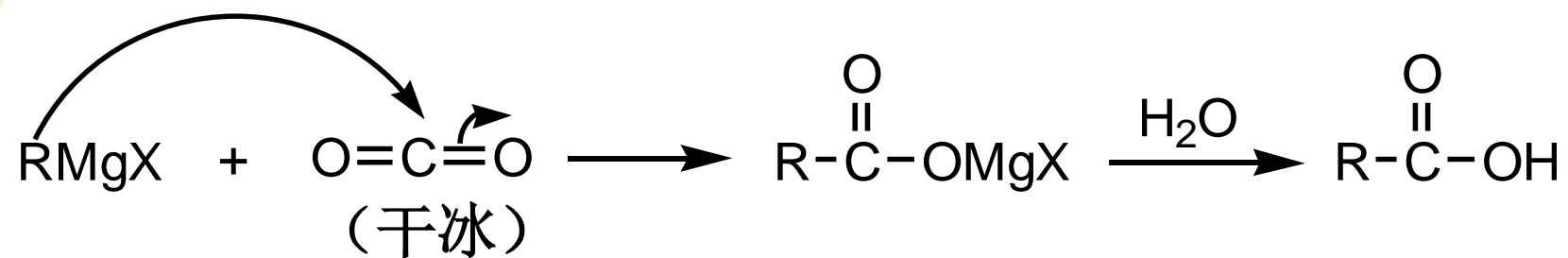


注意



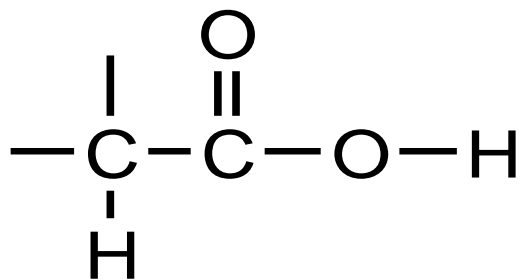
用来从伯卤代烷制备增长一个碳原子的羧酸。
芳香卤代烷不易制成芳腈。

3. 从格氏试剂制备



用来从卤代烷（伯、仲、叔）制备增长一个碳原子的羧酸。

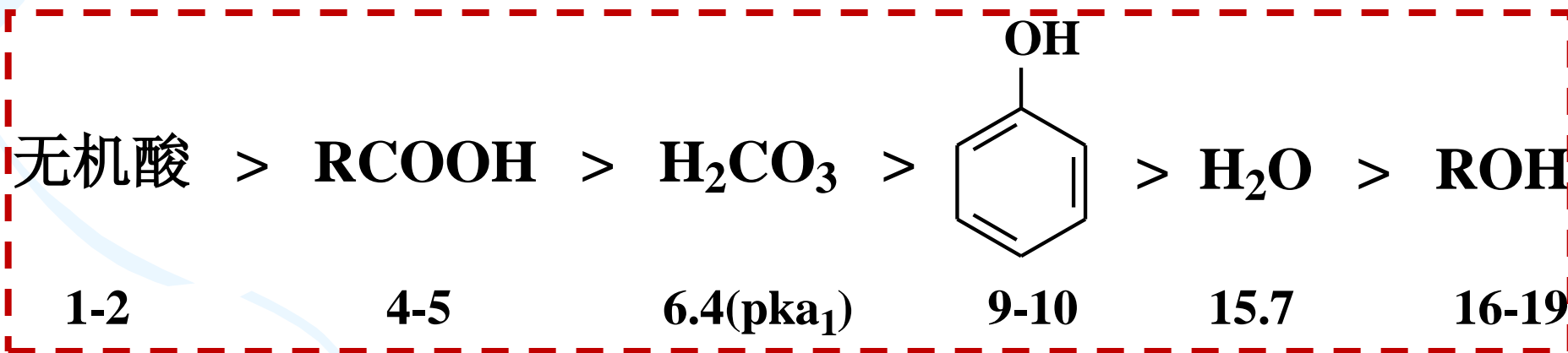
三. 羧酸的化学性质

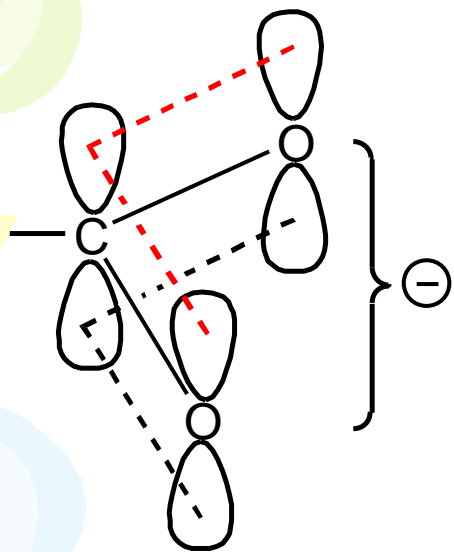


- ①酸性
- ②羟基的取代反应
- ③脱羧的反应
- ④羰基的还原
- ⑤ α -H的卤代反应

1. 羧酸的酸性

羧酸具有酸性，能与**NaOH**、**Na₂CO₃**、**NaHCO₃**反应生成盐。



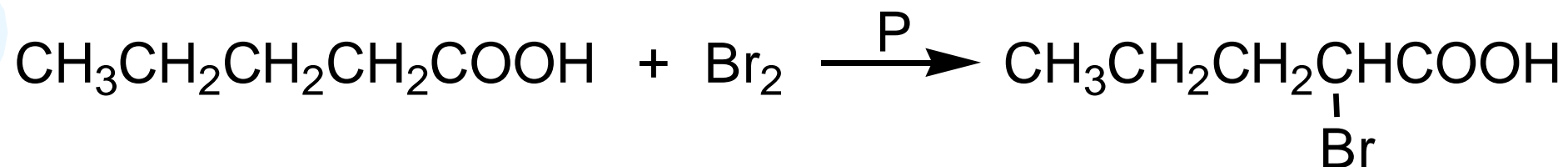
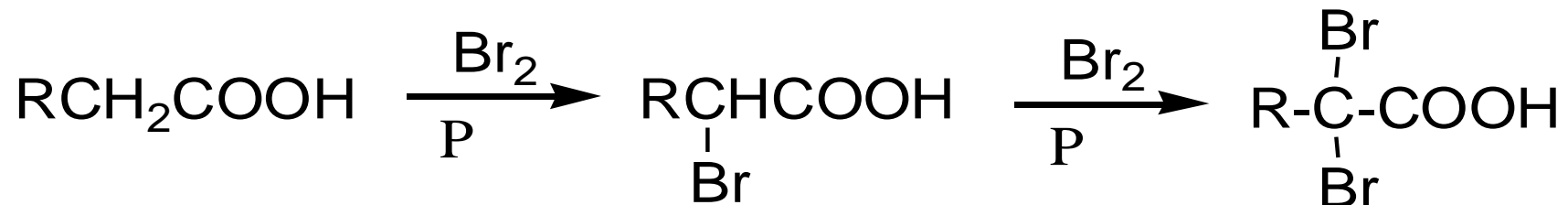


负电荷分散在两个电负性较强的氧上，使体系能量降低。

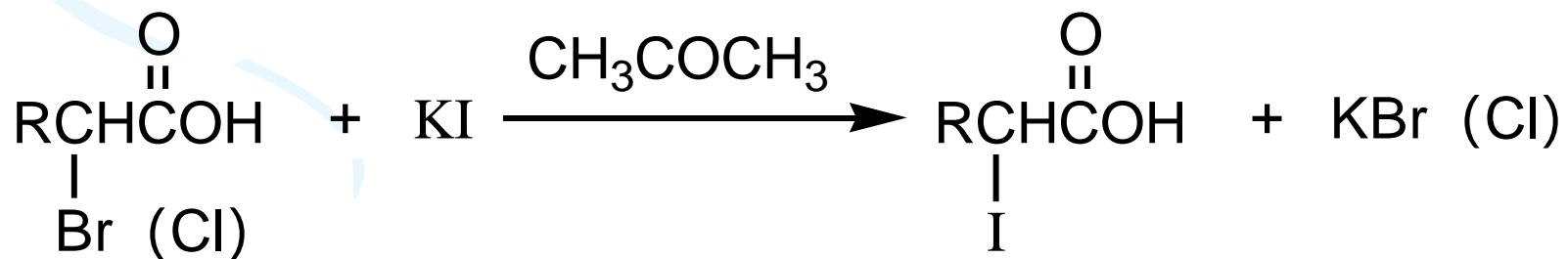
羧酸酸性的强弱取决于电离后所形成的羧酸根负离子(即共轭碱)的相对稳定性。

HCOOH	CH ₃ COOH	ClCH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ COOH	C ₆ H ₅ COOH
3.77	4.74	2.86	4.88	4.20

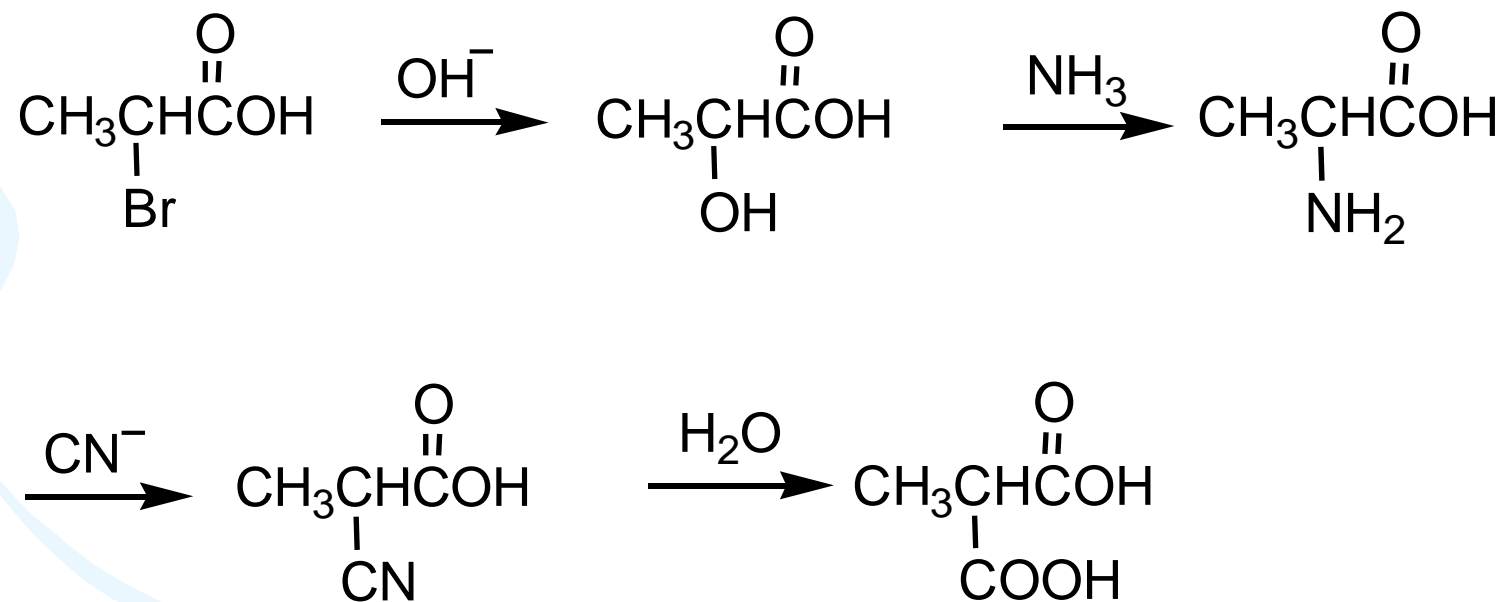
具有 α -H的羧酸在红磷或三溴化磷存在下与溴发生反应，得到 α -溴代酸。



注意： α -氯代酸也可用此法制备，而 α -碘代酸不行。



α -溴代酸是非常重要的化合物，是制备其它 α -取代酸的母体。



例： CH_3COOH ClCH_2COOH Cl_2CHCOOH Cl_3CCOOH
 pK_a 4.76 2.86 1.26 0.64

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$ $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$
 pK_a 2.82 4.41
 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
 4.70 4.82

乙酸的 α -H被氯代后所生成的 α -氯乙酸的酸性比乙酸酸性强，而且，
氯原子个数越多，酸性越强。

为什么？

诱导效应的影响:

取代基的引入导致酸性强弱的变化是由于某些基团或原子的吸电子或供电子的能力不同引起的。

定义：诱导效应一般以**氢**为标准比较，如果电子偏向取代基，这个取代基是吸电子的，具有吸电子的诱导效应，用 $-I$ 表示，反之则以 $+I$ 表示；



$-I$ 效应



标准

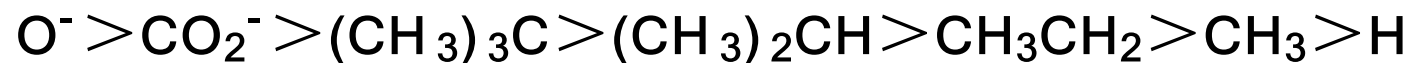


$+I$ 效应

常见的各基团的吸电子能力强弱是：



常见的各基团的供电子能力强弱是：



A. 吸电子诱导效应使酸性增强。



pKa 2.66

2.86

2.89

3.16

4.76

B. 供电子诱导效应使酸性减弱。



pKa 4.76

4.87

5.05

C. 吸电子基增多酸性增强。

例：	CH_3COOH	ClCH_2COOH	Cl_2CHCOOH	Cl_3CCOOH
pK_a	4.76	2.86	1.26	0.64

D. 取代基的位置距羧基越远，酸性越小。

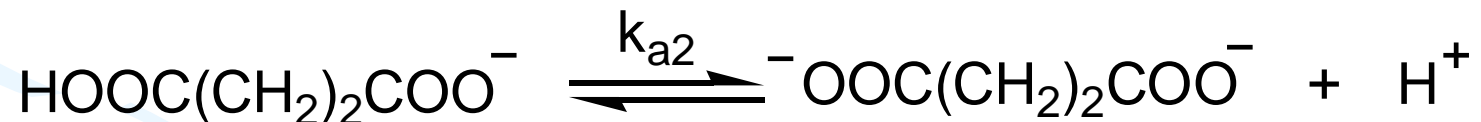
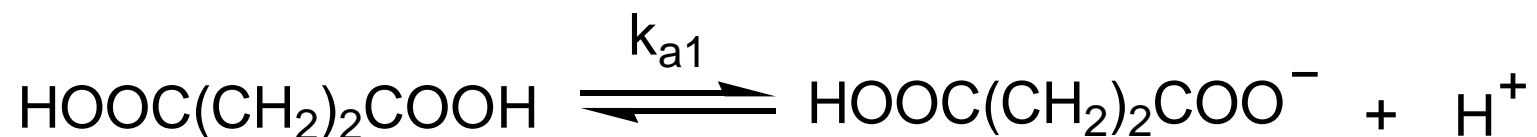
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$
pK_a	2.82	4.41
	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
	4.70	4.82

诱导效应沿 σ 键传递，电子逐渐偏移，传递到4个碳以后，几乎无影响，诱导效应具有加和性。

二元酸的 $\text{p}K_{\text{a}1}$ 与 $\text{p}K_{\text{a}2}$

	$\text{p}K_{\text{a}1}$	$\text{p}K_{\text{a}2}$
HOOC-COOH	1.27	4.27
$\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$	2.85	5.70
$\text{HOOC-(CH}_2)_2\text{-COOH}$	4.21	5.64
$\text{HOOC-(CH}_2)_3\text{-COOH}$	4.34	5.41

解释：二元酸的 $\text{p}K_{\text{a}1}$ 小于 $\text{p}K_{\text{a}2}$ 。



$-\text{COOH}$ 具有 $-\text{I}$ 效应 $-\text{COO}^-$ 具有 $+\text{I}$ 效应

共轭效应的影响:

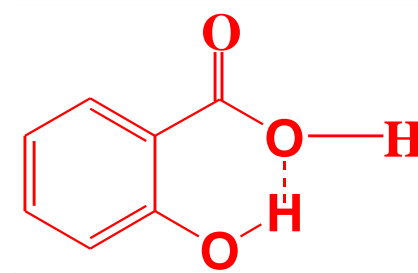
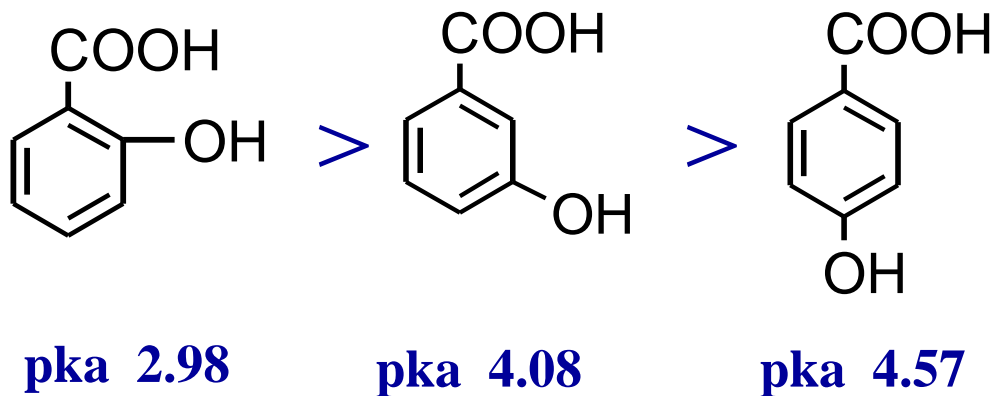
共轭体系上的取代基若能降低共轭体系的电子密度, 则这些基团有吸电子的共轭效应 ($-C$)。

如: $-\text{NO}_2$ $-\text{CN}$ $-\text{COOH}$ $-\text{CHO}$ $-\text{COR}$ 吸电子的共轭效应

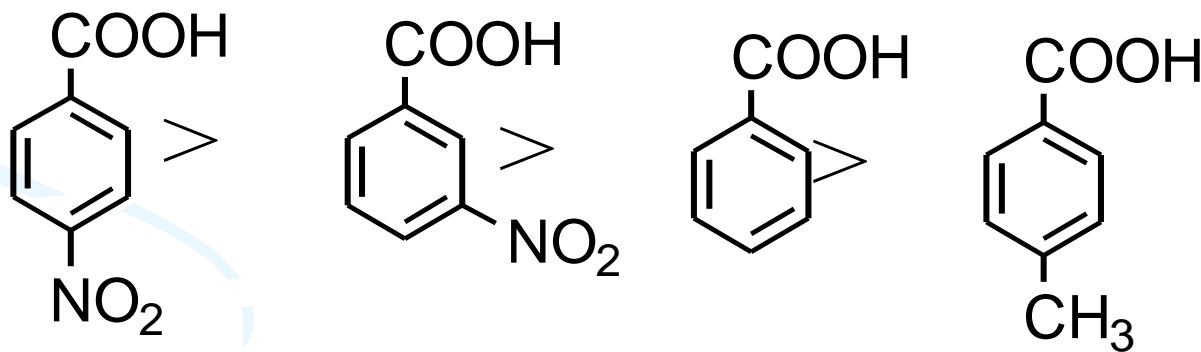
共轭体系上的取代基若能增高共轭体系的电子密度, 则这些基团有给电子的共轭效应 ($+C$)。

如: $-\text{NH}_2$ $-\text{OH}$ $-\text{OR}$ $-\text{OCOR}$ 给电子的共轭效应

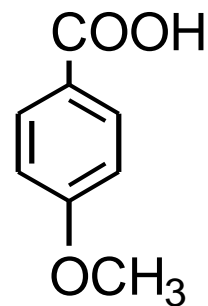
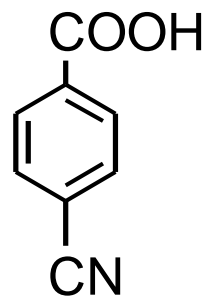
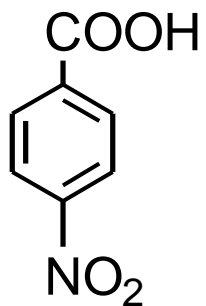
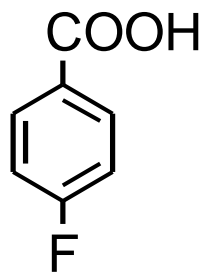
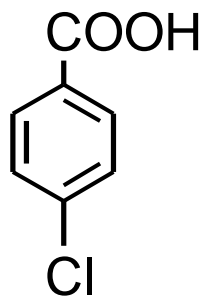
例：



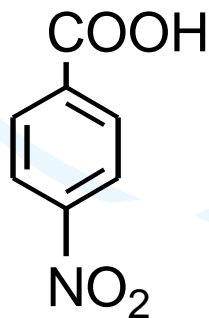
例：比较下列化合物的酸性：



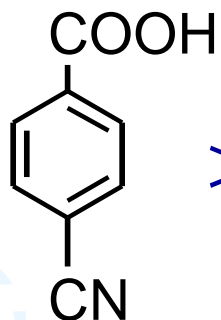
例：按酸性由强到弱的次序排列下列化合物：



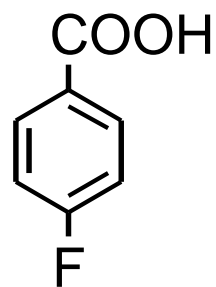
解：



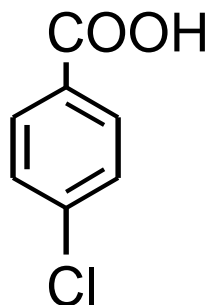
>



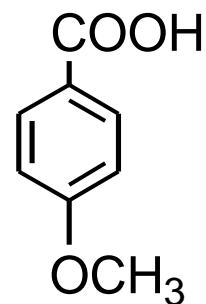
>



>

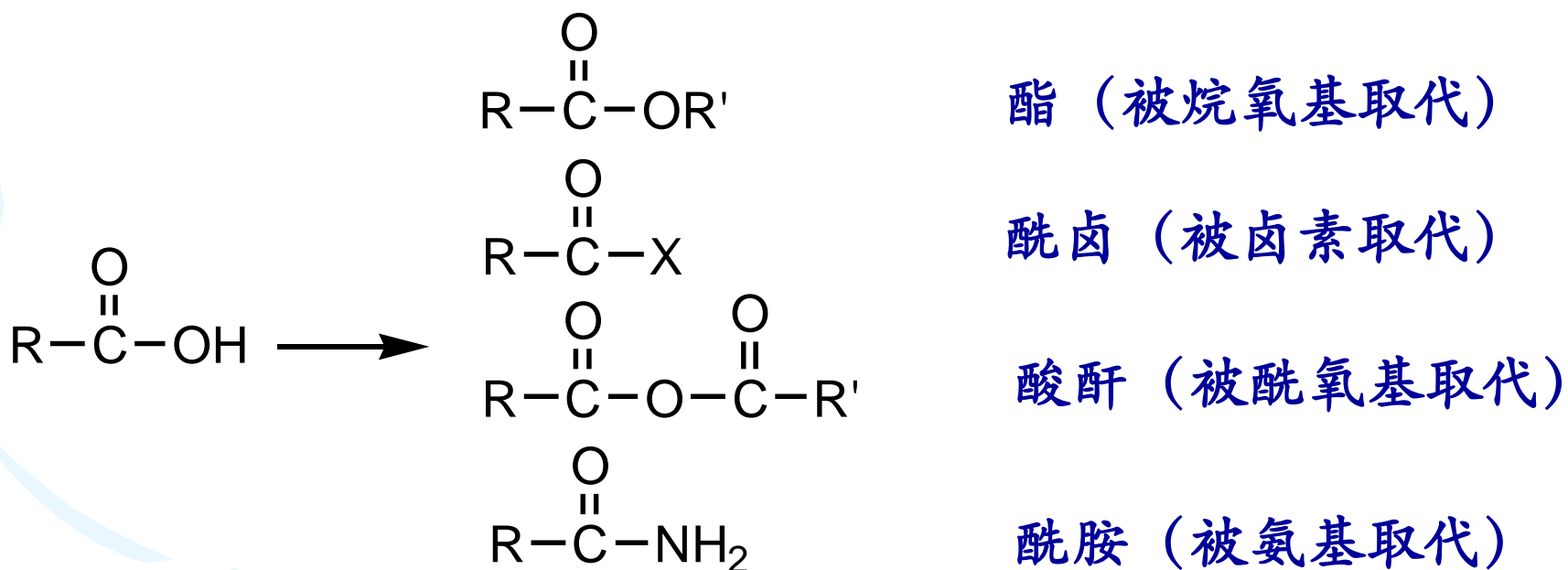


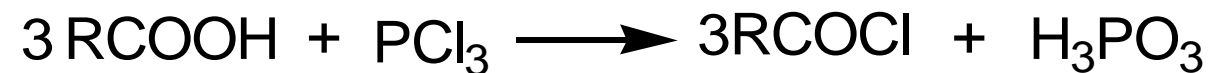
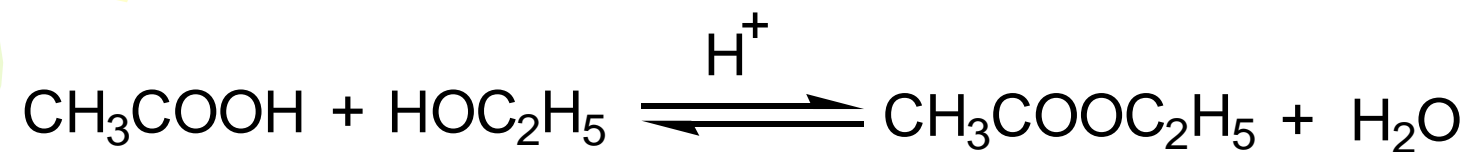
>



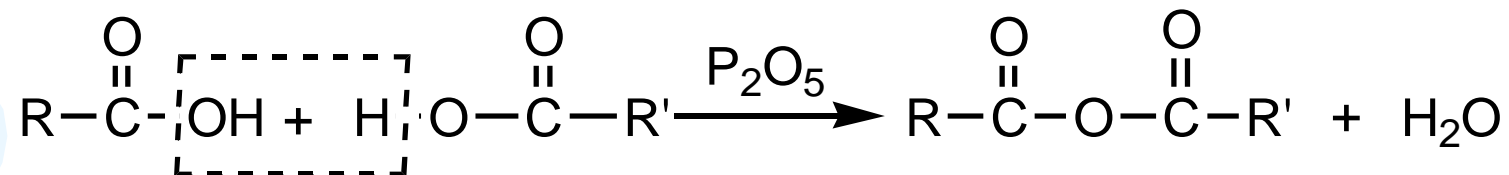
2. 羧酸衍生物的生成（酰化反应）

羧基中羟基可以被其他原子或原子团取代得羧酸衍生物。

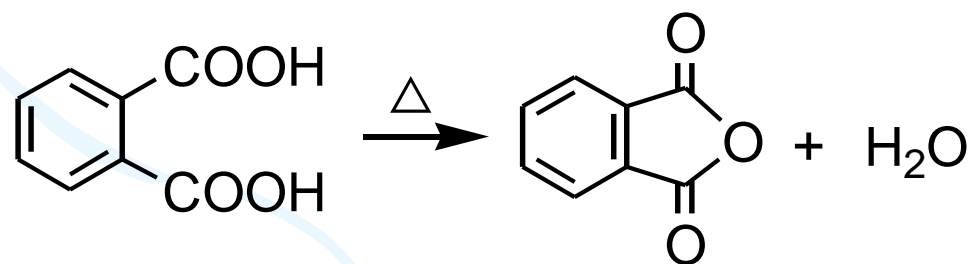




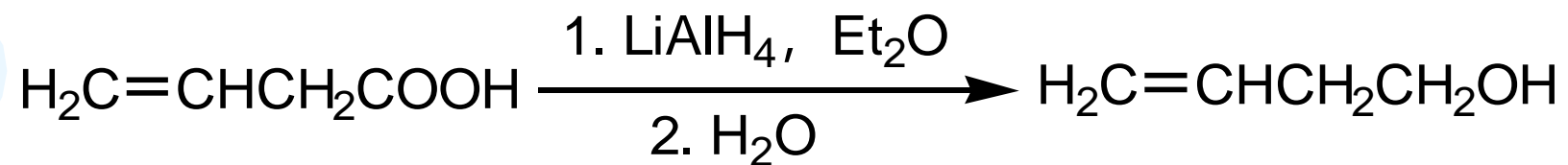
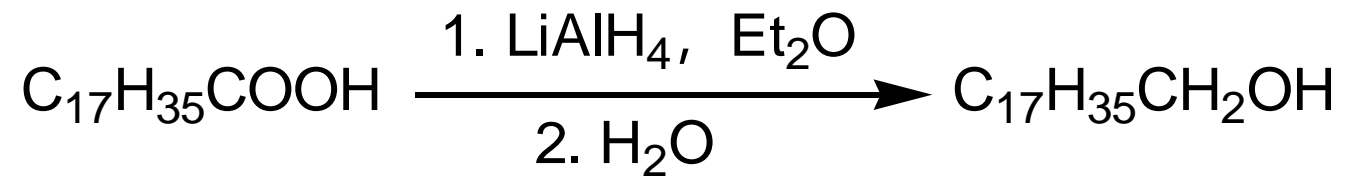
羧酸与 PCl_3 , PCl_5 , SOCl_2 作用得酰氯。



脱水剂: Ag_2O , P_2O_5 , POCl_3 , 等。



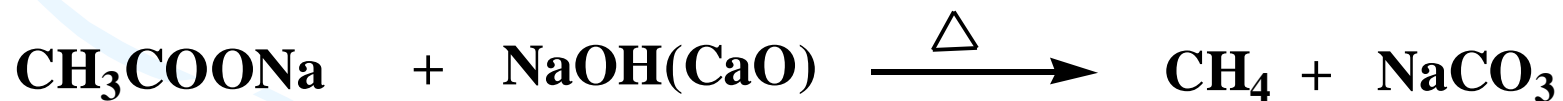
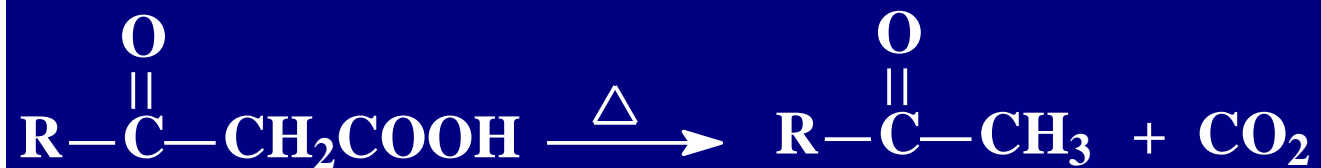
3. 羧酸的还原



注意：硼氢化钠不能还原羧基

4. 脱羧的反应

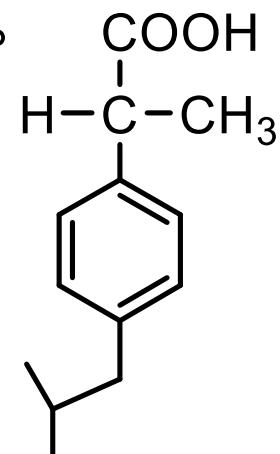
一般的脱羧反应在以下的条件下进行的：加热，碱性条件或加热和碱性条件共存

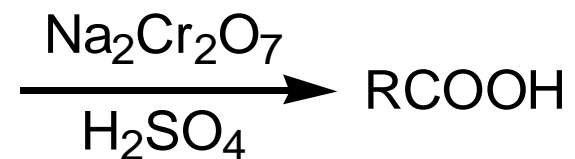
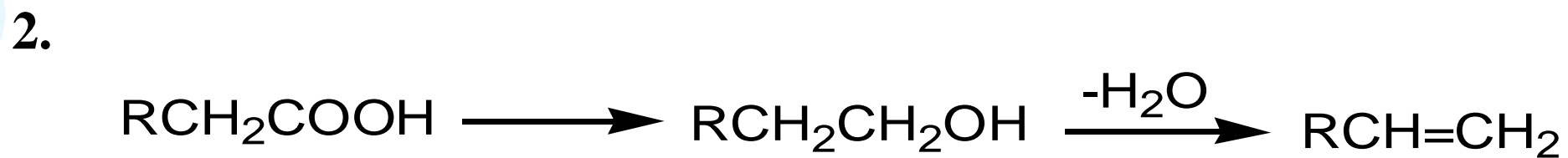
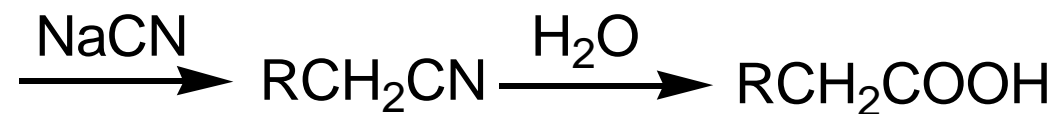
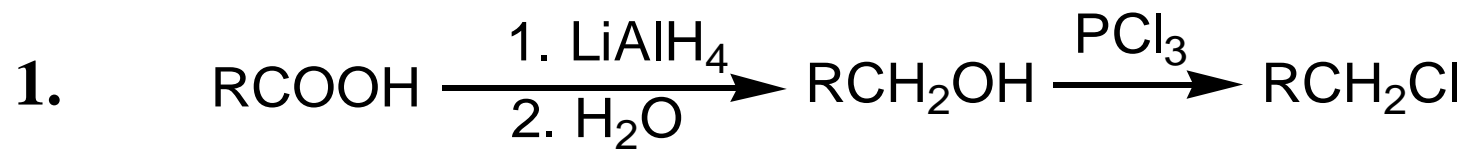


练习：1. 从 RCOOH 合成 RCH_2COOH 。

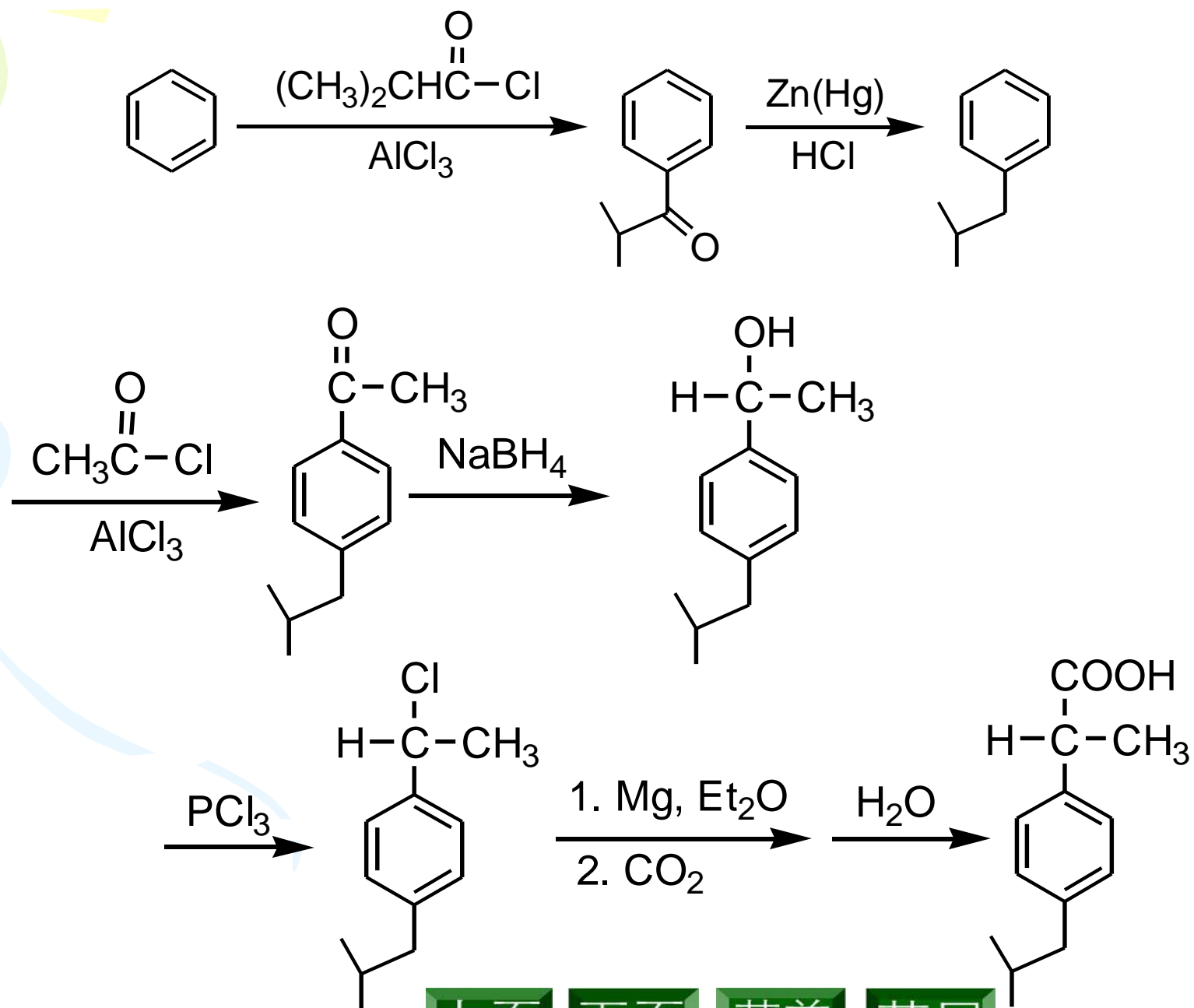
2. 从 RCH_2COOH 合成 RCOOH 。

3. 从苯合成2-（4-异丁基苯基）丙酸。





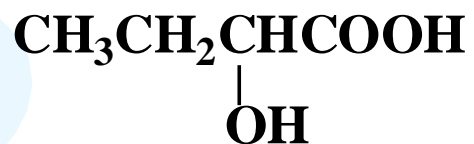
3.



四. 羧酸

1. 羧酸的分类与命名

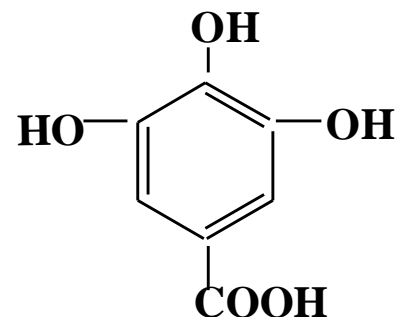
α -羟基酸



β -羟基酸

2-羟基丁酸
 α -羟基丁酸

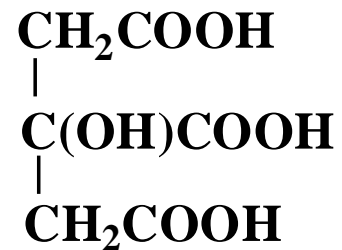
γ -和 δ -羟基酸



3,4,5,-三羟基苯甲酸
没食子酸



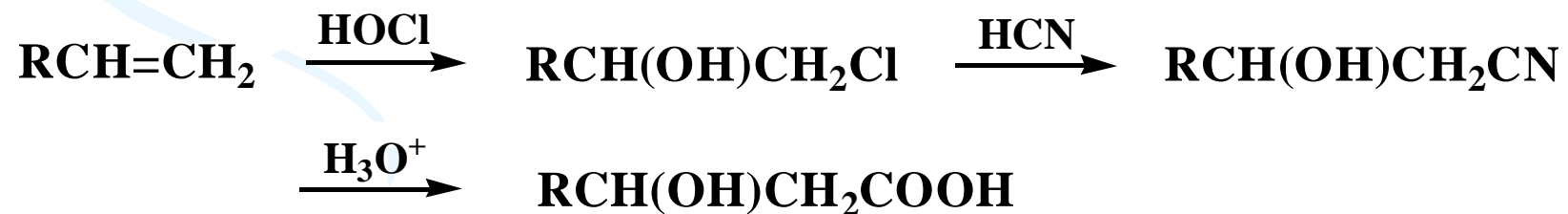
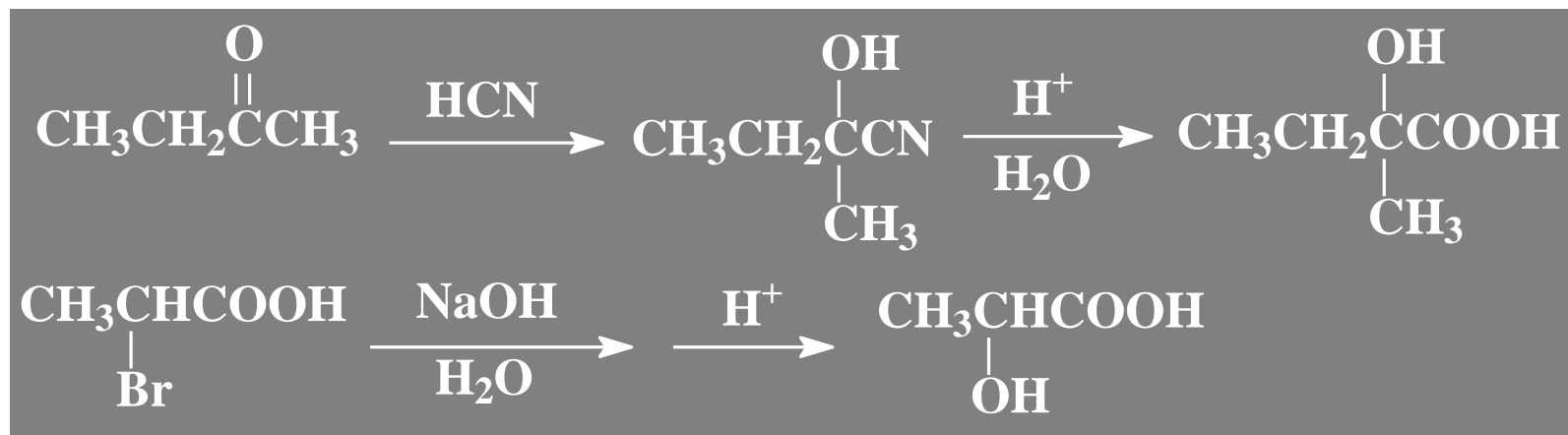
2 (α)-羟基丙酸
乳酸



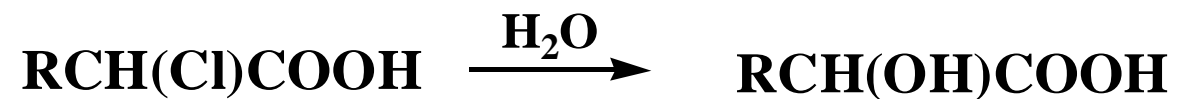
3-羟基-3-羧基戊二酸
柠檬酸

2. 羧酸的制法

(1) 羟基腈水解

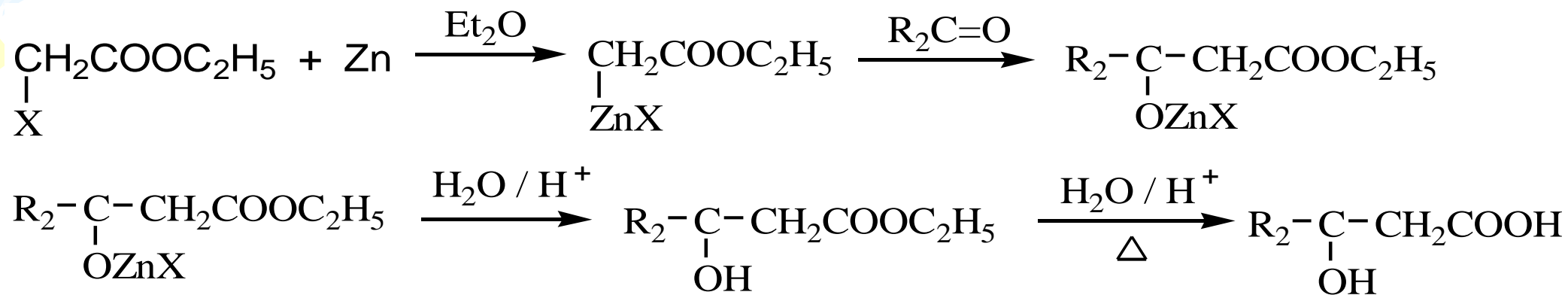


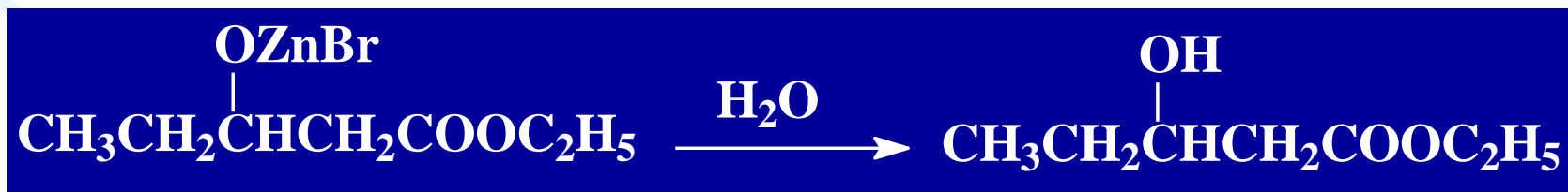
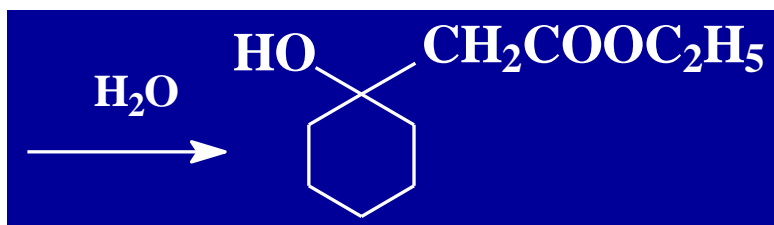
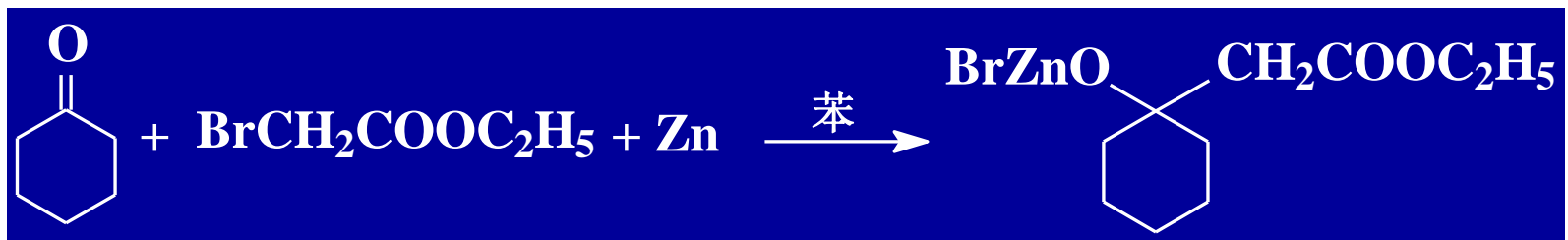
(2) 卤代酸水解- α -羟基酸



(3) Reformatsky,S.(瑞福马斯基)反应 β -羟基酸酯

脂肪族醛或酮、 α -卤代酸酯、锌，在惰性溶剂中反应。

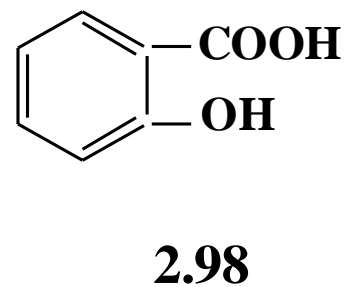
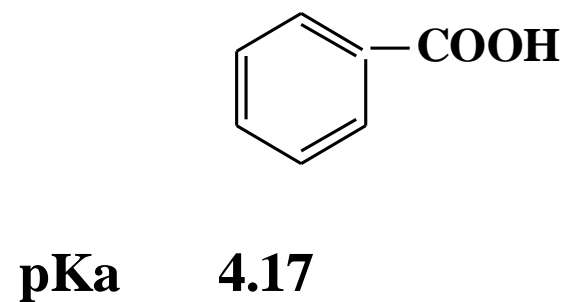




3. 羧酸的化学性质

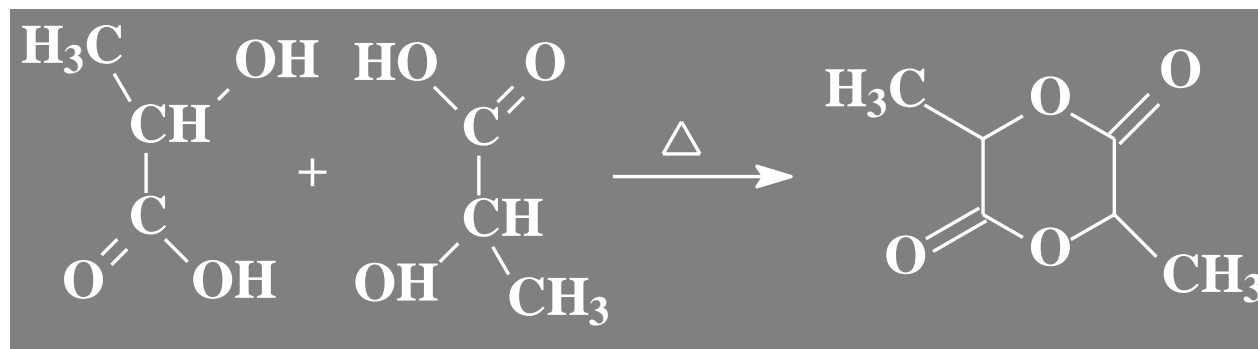
(1) 酸性

	CH_3COOH	HOCH_2COOH	ClCH_2COOH
pKa	4.74	3.85	2.86

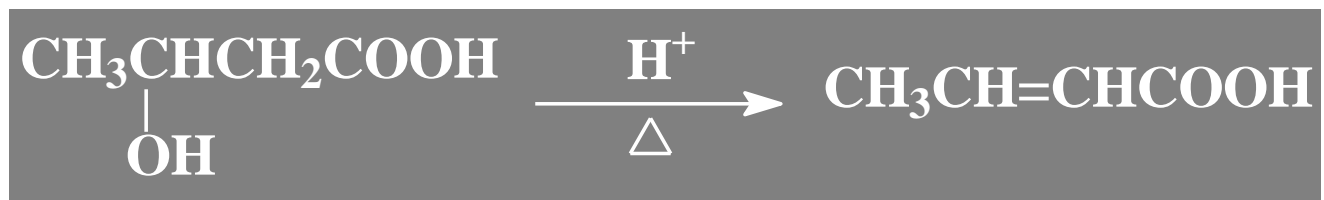


(2) 脱水反应

α -羟基酸



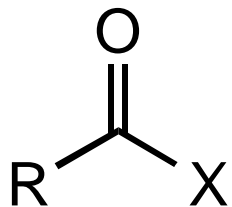
β -羟基酸



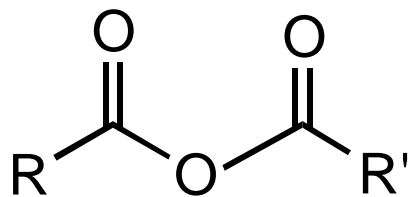
γ -羟基酸



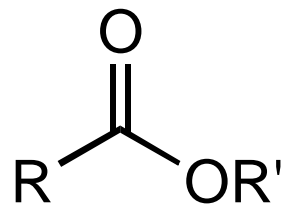
五. 羧酸衍生物



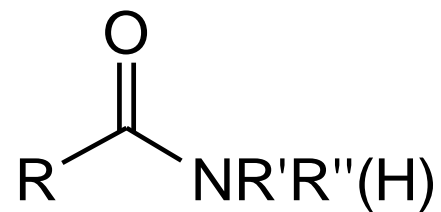
酰卤



酸酐



酯



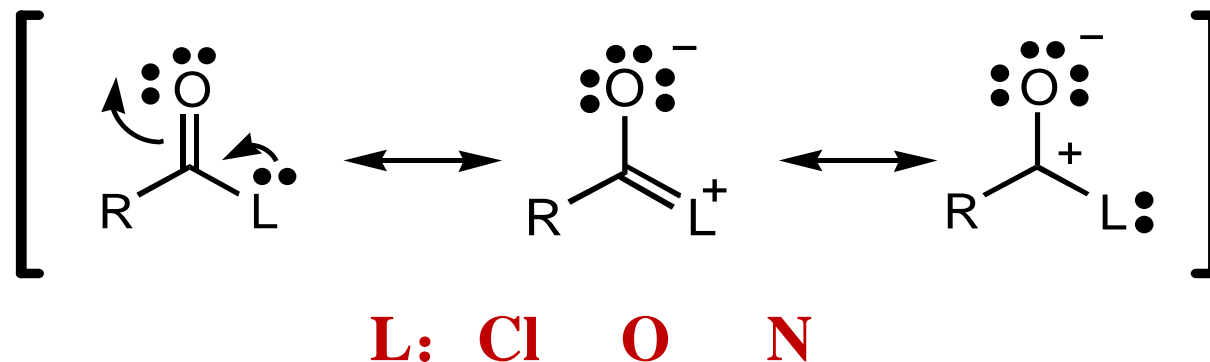
酰胺



腈

1. 结构和命名

结构:



L基团的离去能力:

酰氯 > 酸酐 > 酯 > 酰胺

羰基的活性:

酰氯 > 酸酐 > 酯 > 酰胺

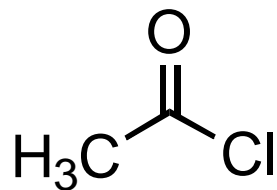
α 氢的活泼性:

酰氯 > 酸酐 > 酯 > 酰胺

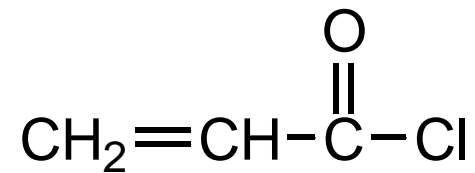
命名：

酰卤：按相应酰基命名（先叫酰基后叫卤素）。

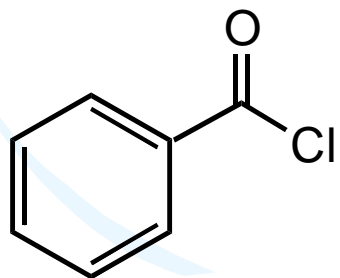
例：



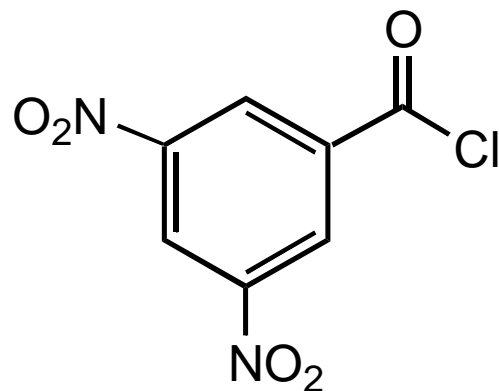
乙酰氯



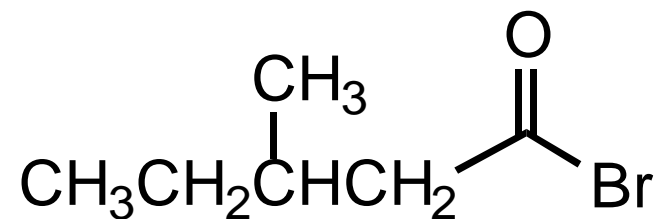
丙烯酰氯



苯甲酰氯

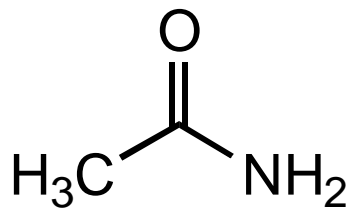


3,5-二硝基苯甲酰氯

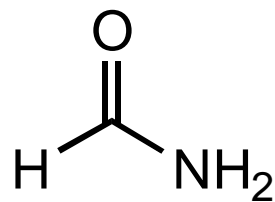


3-甲基戊酰溴

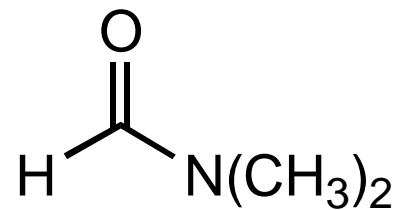
酰胺:按相应酰基命名 (先叫酰基后叫氨基)。



乙酰胺

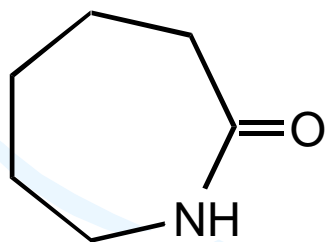


甲酰胺

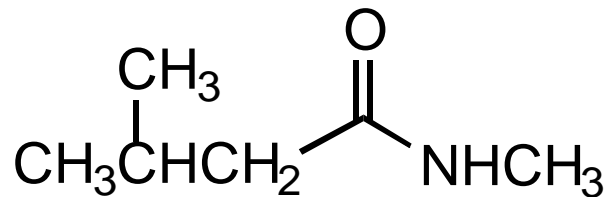


N, N-二甲基甲酰胺

DMF



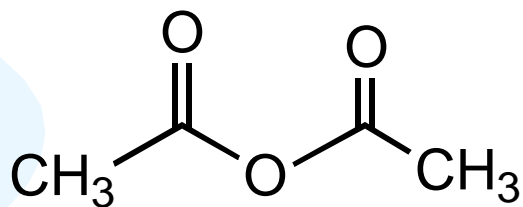
己内酰胺



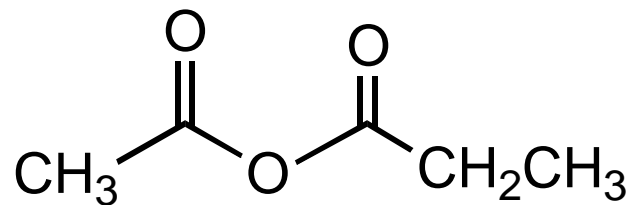
N, 3-二甲基丁酰胺

酸酐：单酐：在羧酸的名称后加酐字。

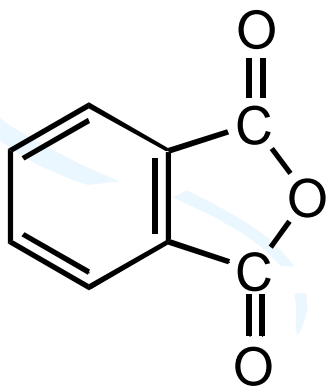
混酐：将简单的酸放前面，复杂的酸放后面，
去掉酸字，再加酐字。



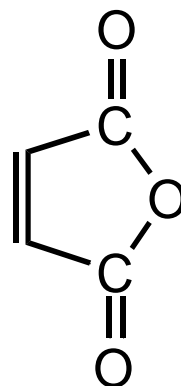
乙酸酐



乙丙酐

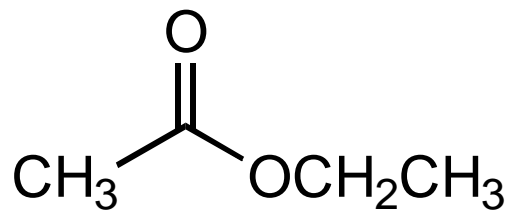


邻苯二甲酸酐

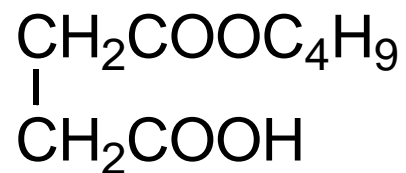


顺丁烯二酸酐

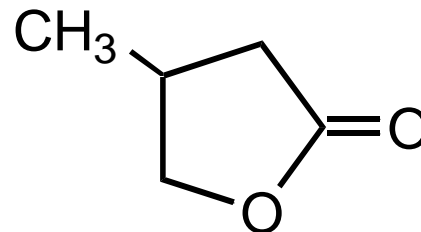
酯：根据水解所得羧酸和醇命名。



乙酸乙酯



丁二酸单丁酯



3-甲基-4-丁内酯

腈：把CN中的碳原子计算在内，并从氰基碳原子开始编号。



乙腈



戊腈



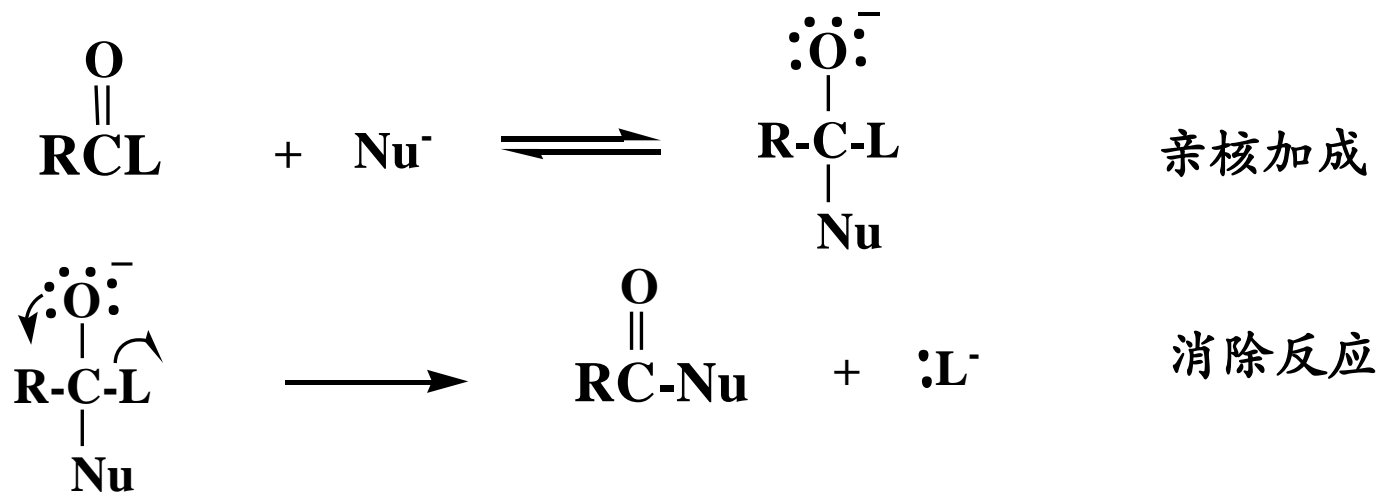
6-溴己腈

2. 羧酸衍生物的性质

(1) 酰基碳上的亲核取代反应

L的碱性为: $\text{Cl}^- < \text{RCOO}^- < \text{RO}^- < \text{NH}_2^-$

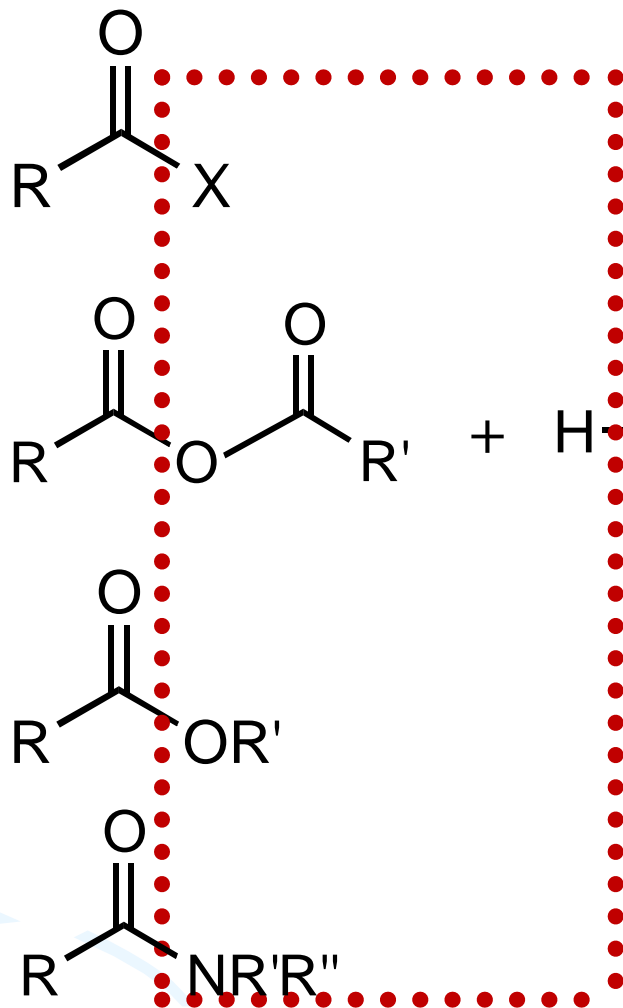
L的离去能力为: $\text{Cl}^- > \text{RCOO}^- > \text{RO}^- > \text{NH}_2^-$



羧酸衍生物亲核取代反应活性顺序:

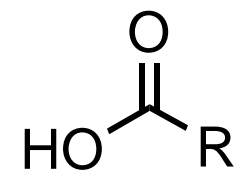


水解



HX

反应剧烈，放热



HOR'

催化剂作用

HNRR'

催化剂，长时间回流

水解速度：酰卤 > 酸酐 > 酯 > 酰胺

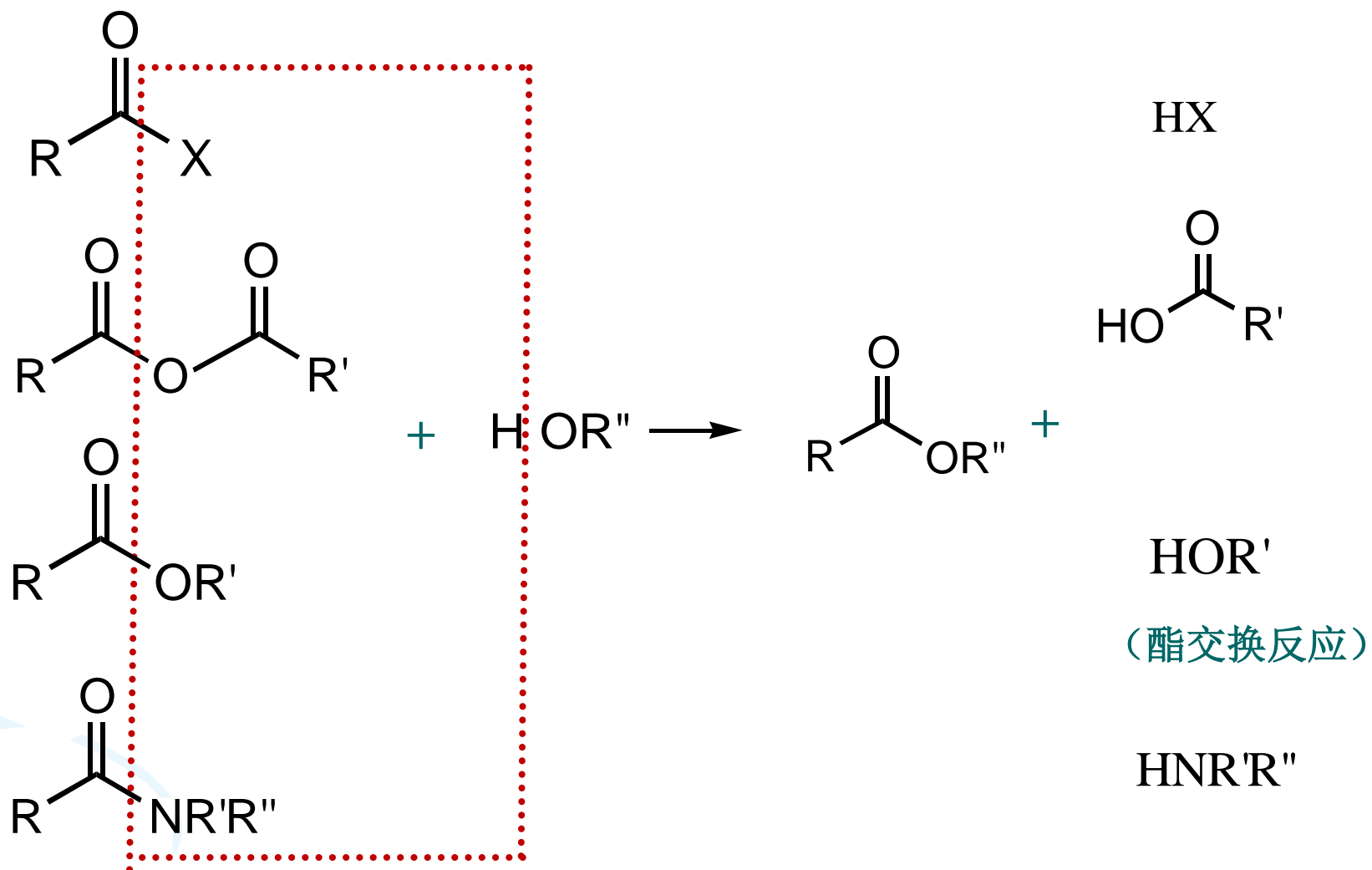
上页

下页

节首

节尾

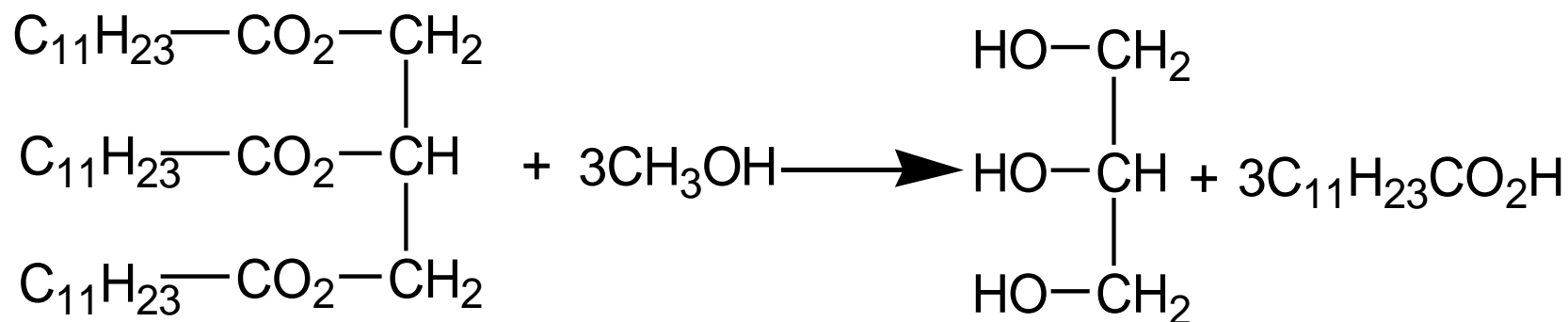
醇解



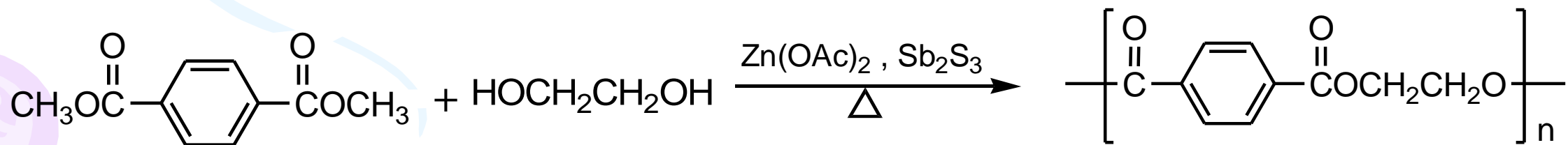
反应活性：酰卤 > 酸酐 > 酯 > 酰胺

反应机理：一般为亲核加成—消除机理

用途：酯的醇解生成新的酯和醇，称为酯交换反应，是可逆反应。

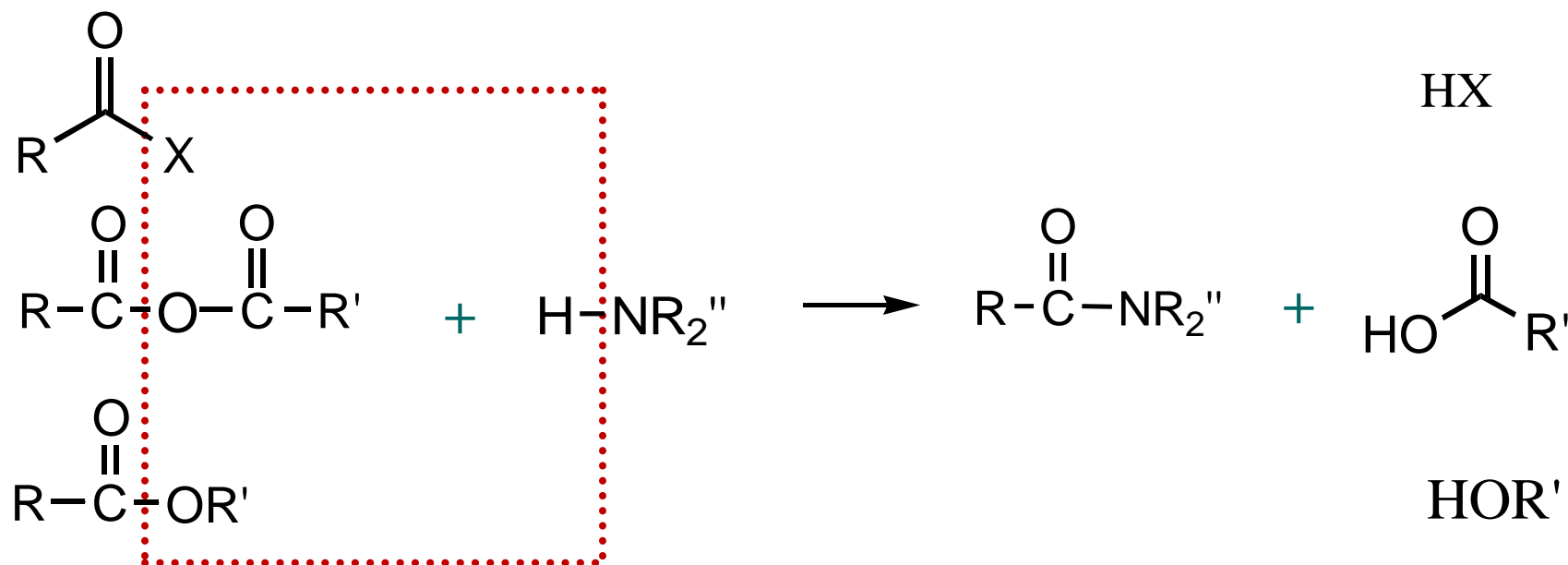


例：酯交换反应用于工业生产中制备涤纶：



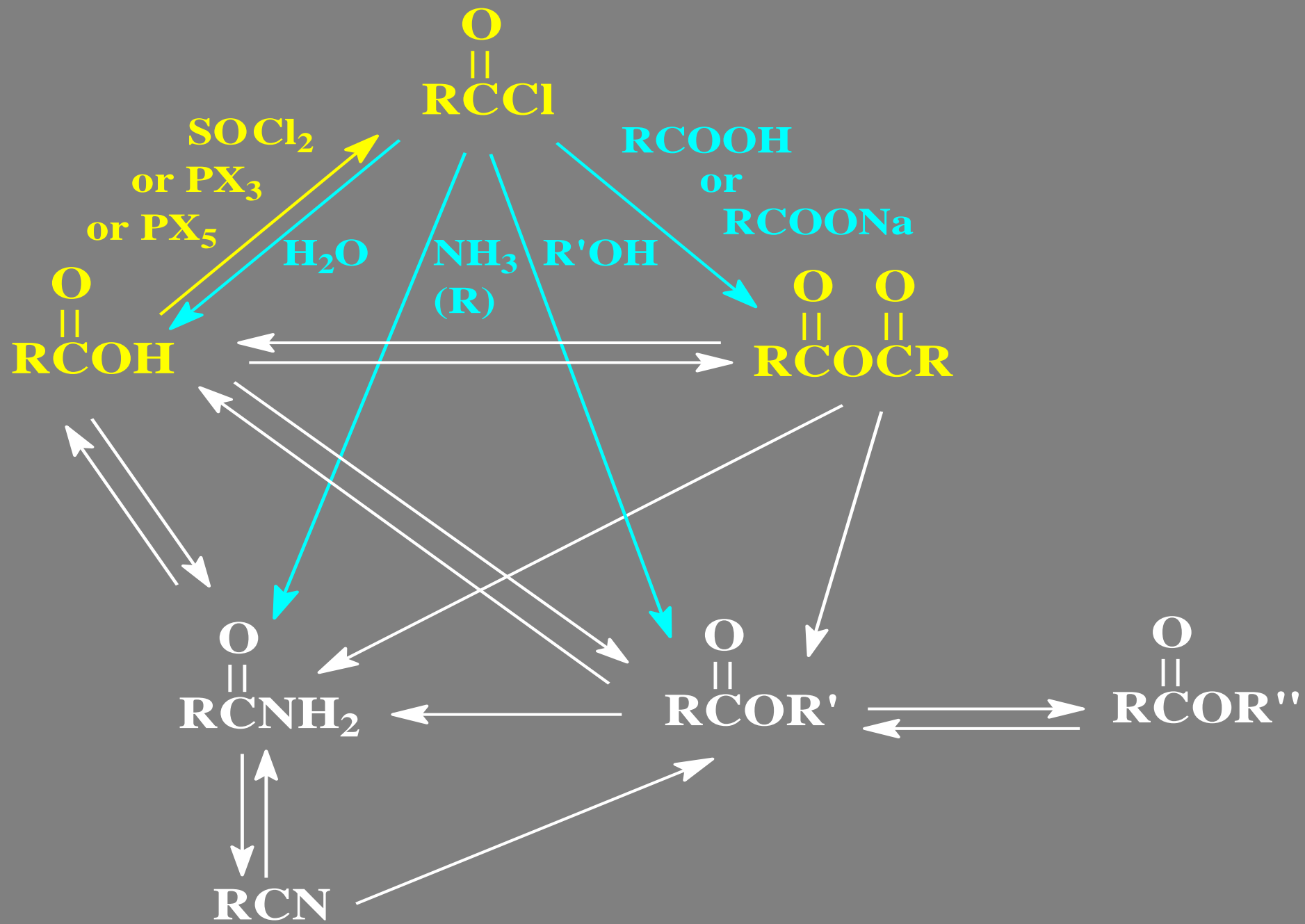
涤纶

氨(胺)解反应



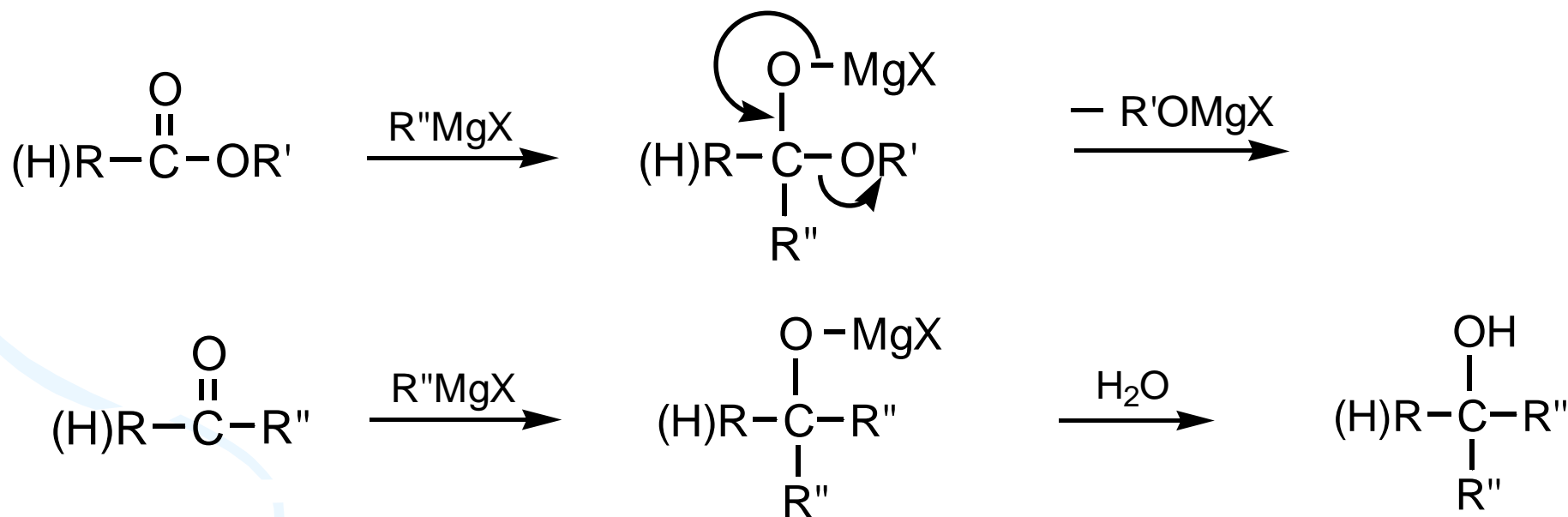
反应活性：酰卤 > 酸酐 > 酯

反应机理：一般为亲核加成—消除机理

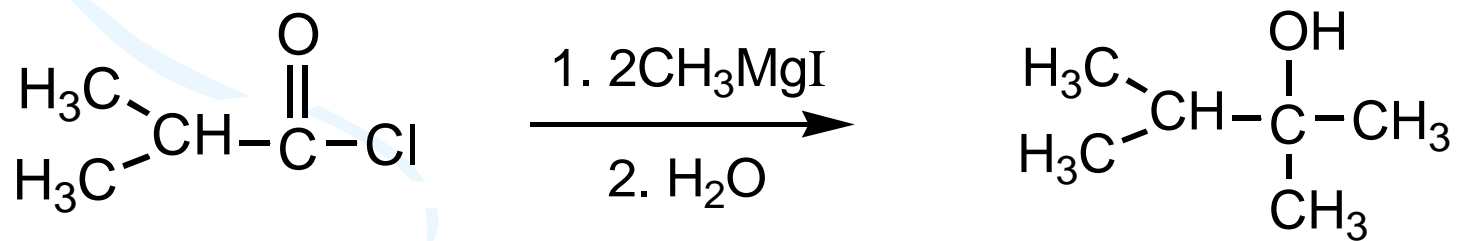
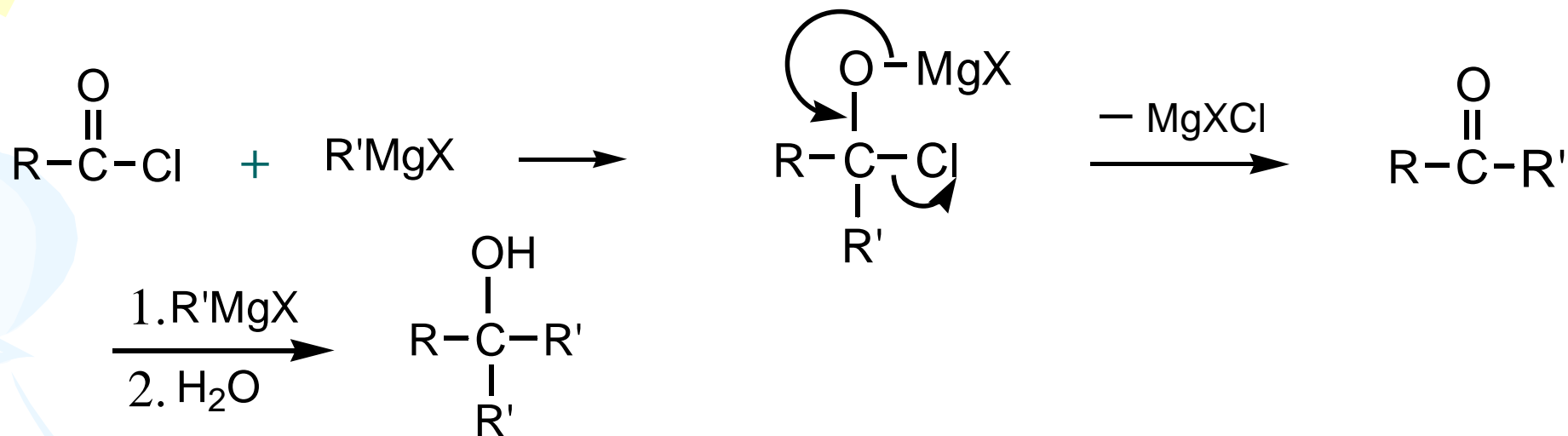


(2). 与格利雅试剂的反应

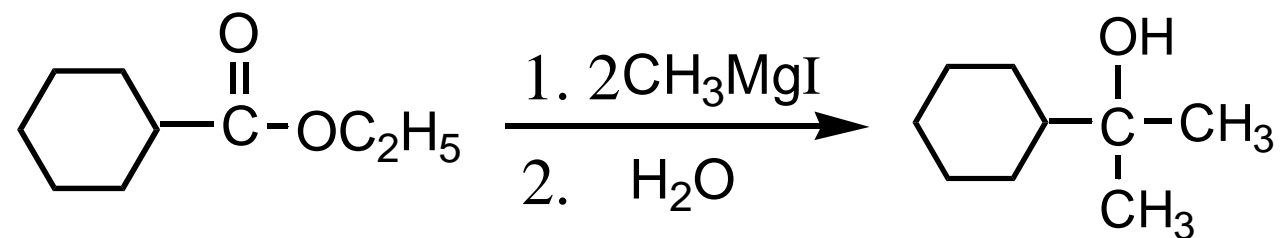
酯：与RMgX反应产物为叔醇；甲酸酯与RMgX反应产物为仲醇；内酯与RMgX反应产物为二醇。



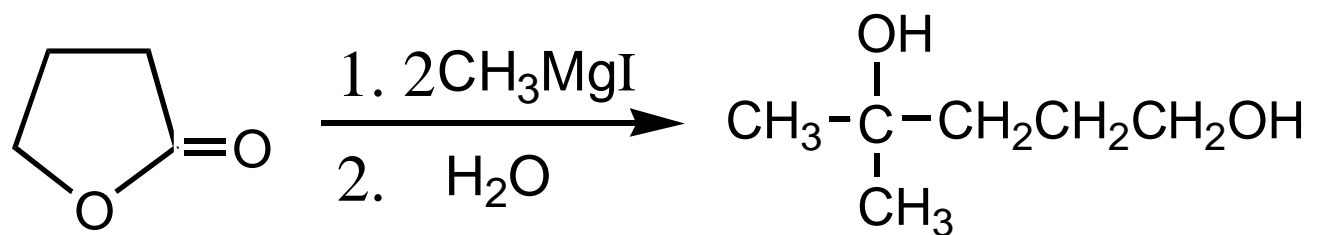
酰氯：与等摩尔 RMgX 反应产物为酮。如果格氏试剂过量，酮继续反应得到叔醇。



例:



例:



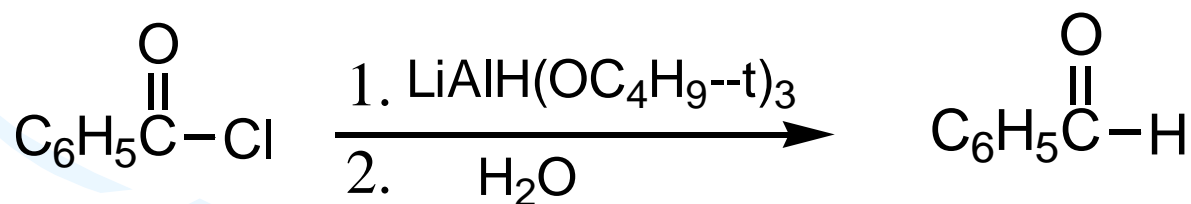
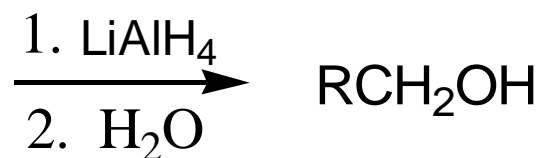
(3) 还原

Na, EtOH 可将酯还原为醇。

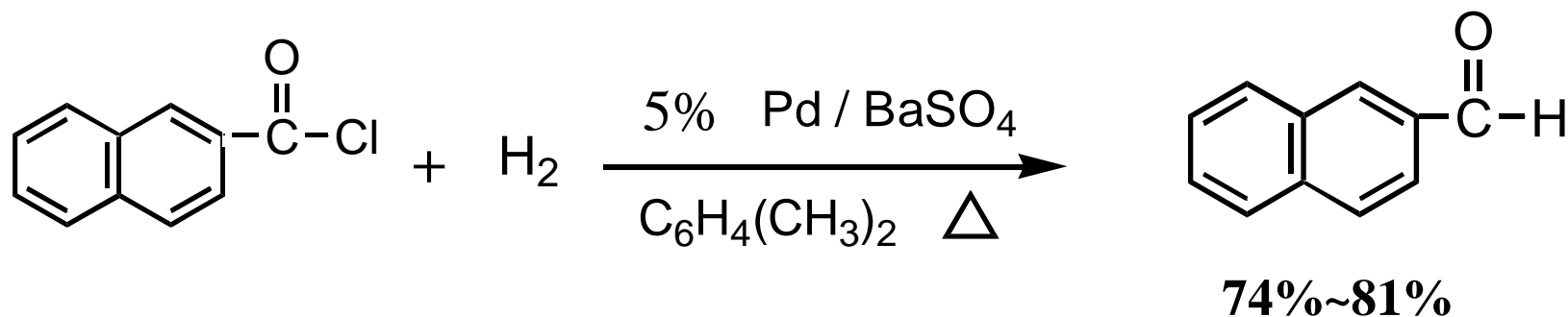
LiAlH_4 可将醛、酮和所有的羧酸衍生物还原。

NaBH_4 只还原酰氯、醛和酮。

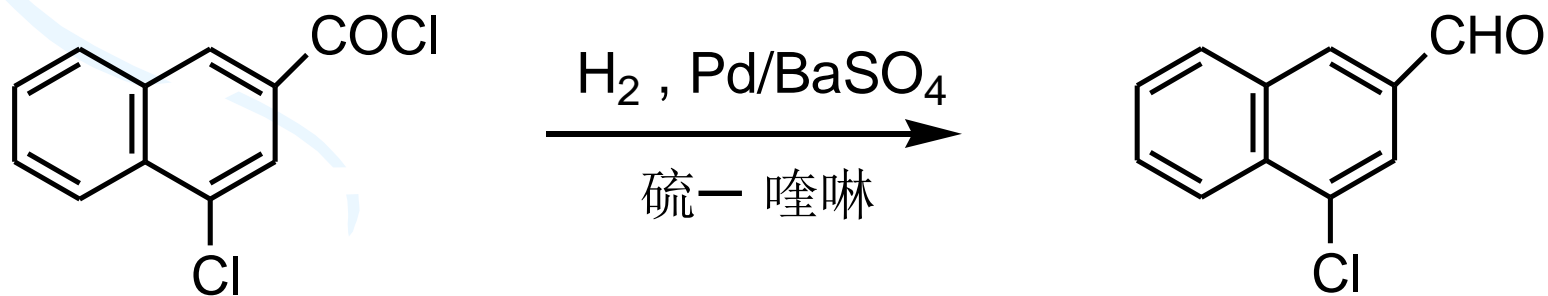
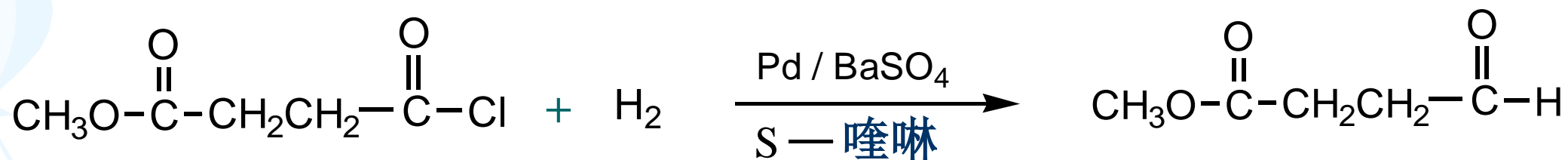
酰氯:

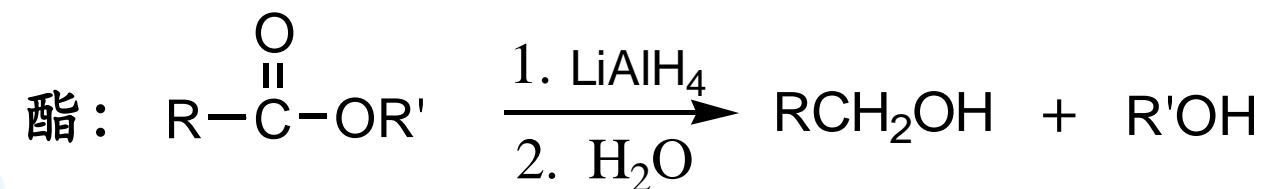
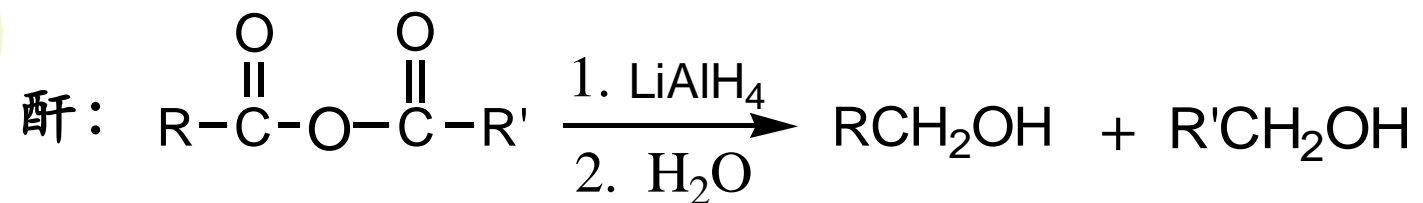


三叔丁氧基氢化铝锂

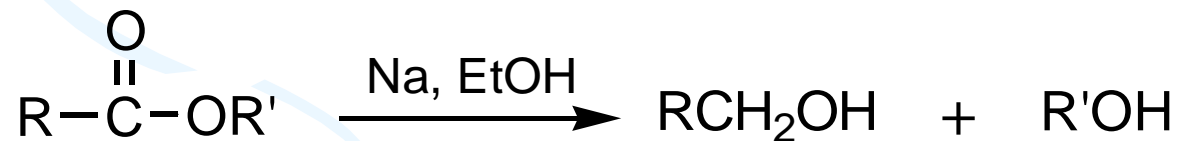


罗森孟德 (Rosenmund) 还原

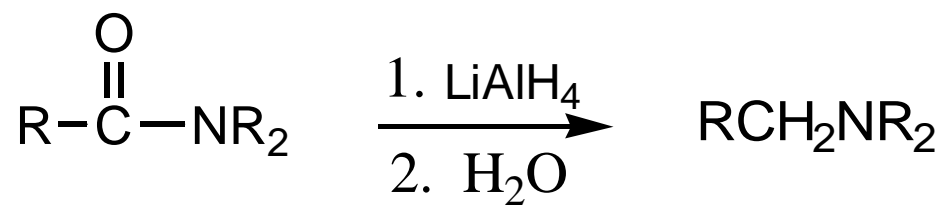
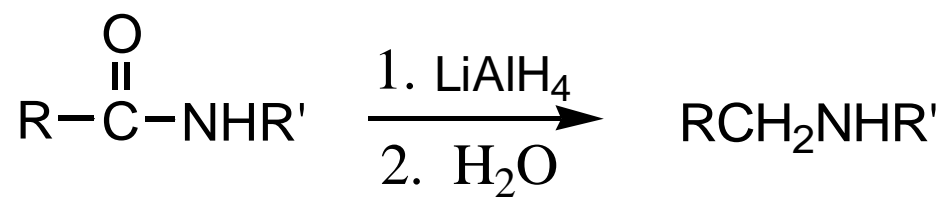
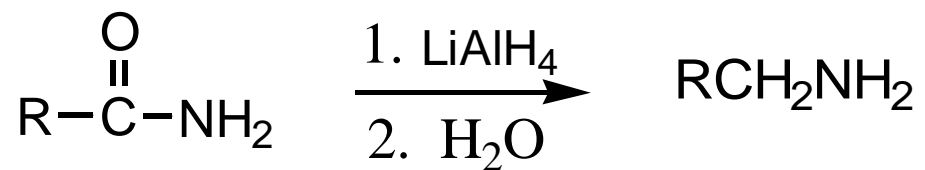




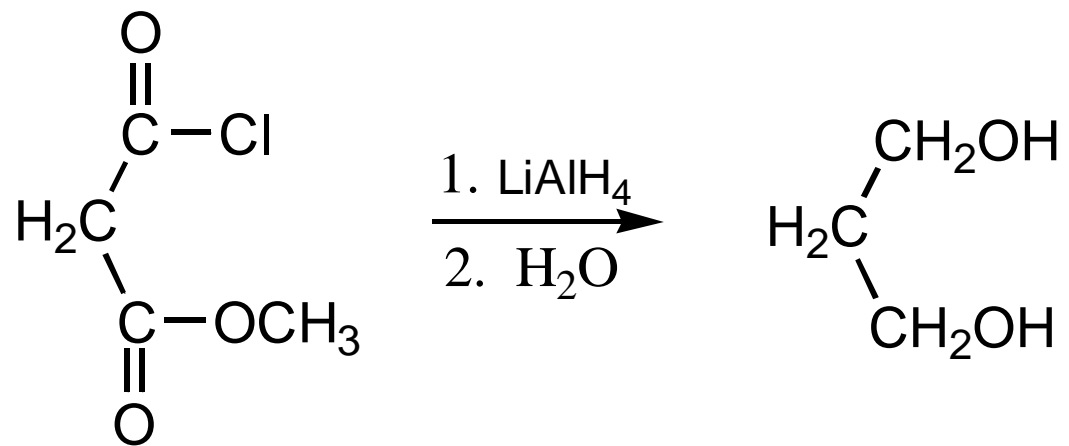
波沃—布兰 (Bouveault—Blanc) 反应



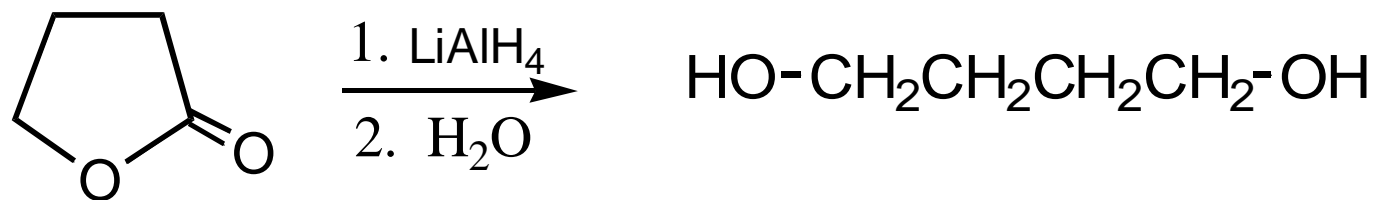
酰胺：



例：



例：





作业

1. (2、4、6、8、10、12、14)

4. 5. 6. 9.

10. (1、2)

13. (1、3)

19.