



福州大学
FUZHOU UNIVERSITY



第十一章

羧酸及其衍生物

(carboxylic acids and derivatives)

有机化学(Organic Chemistry)



本章主要内容

第一节 羧酸

第二节 羧酸衍生物



第一节 羧酸(Carboxylic Acids)

- 一、羧酸的分类
- 二、羧酸的命名
- 三、羧酸的制备
- 四、羧酸的物理性质
- 五、羧酸的结构
- 六、羧酸的化学性质※
- 七、重要的一元羧酸

第一节 羧酸(Carboxylic Acids)



酿造工艺



蒸

纯粮进行高温蒸煮
唤醒粮食本身香气



酵

加曲入发酵池进行
发酵，每日手工翻醅



熏

高温熏醅，醅色泽
至棕红，熏香浓郁



淋

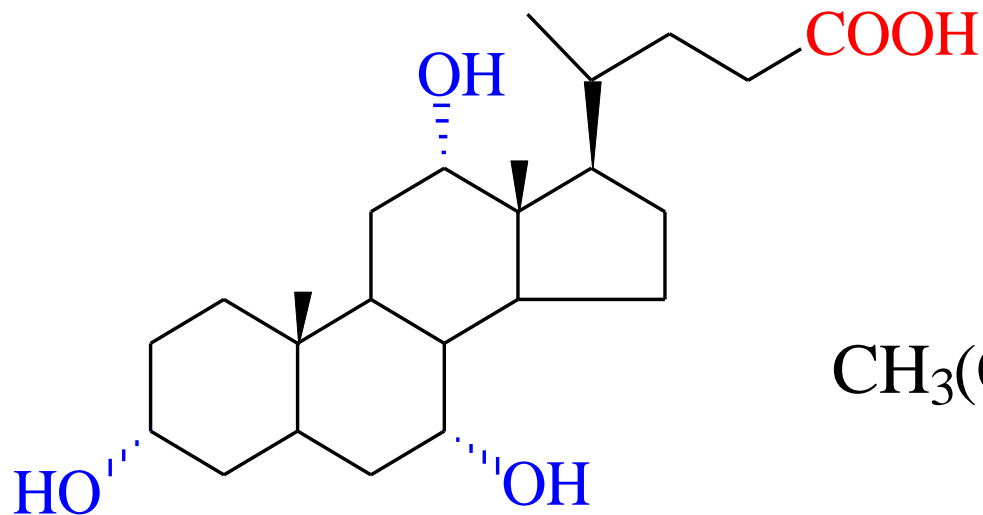
开水浸泡24小时
套淋熏醅去除杂质



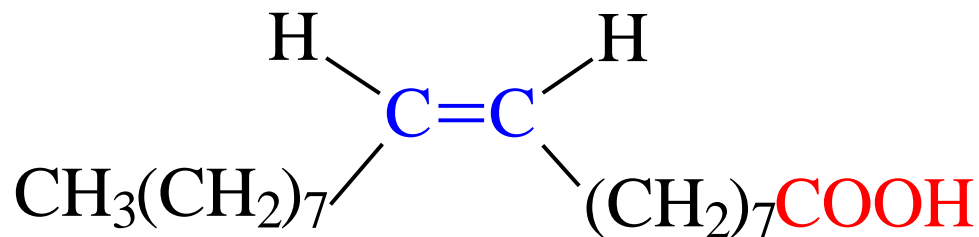
陈

历经夏伏晒冬捞冰
数年之久可成陈醋

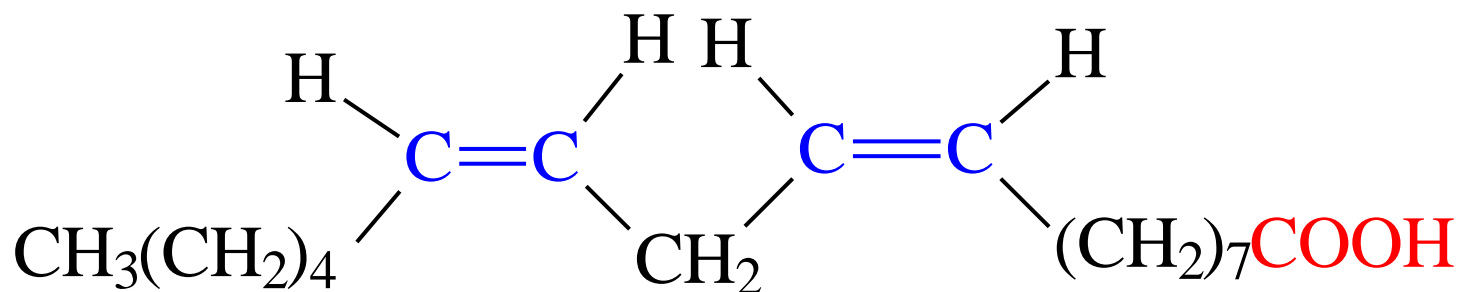
自然界中的羧酸



胆酸 (Cholic acid)



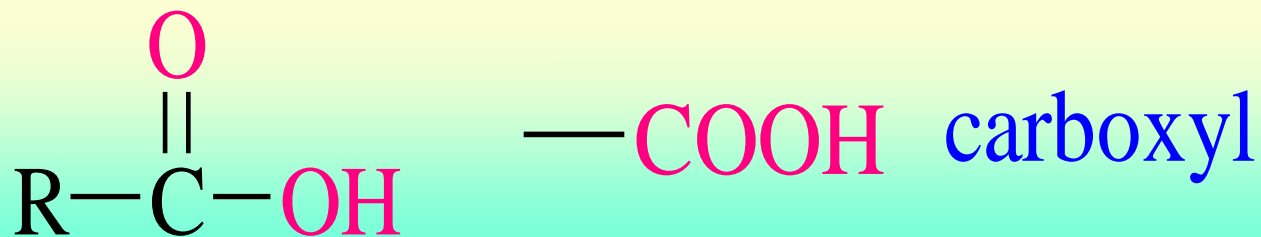
油酸 (Oleic acid)



亚油酸 (Linoleic acid)



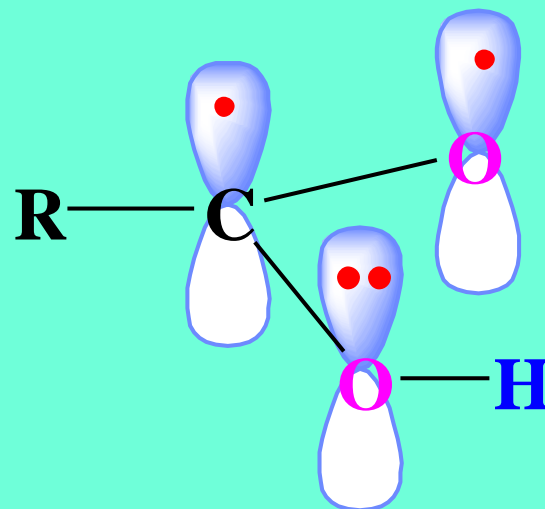
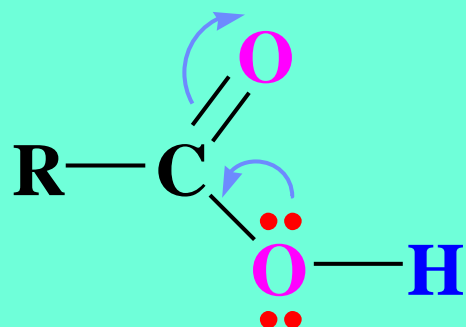
一、羧酸的结构



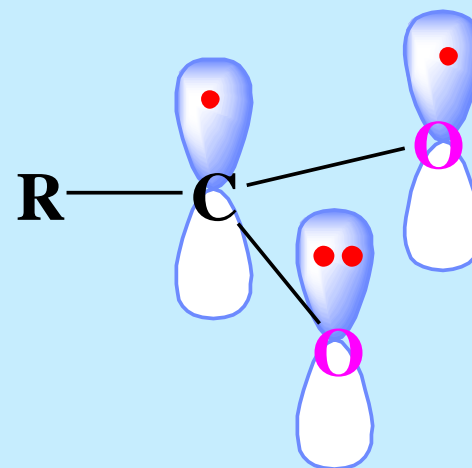
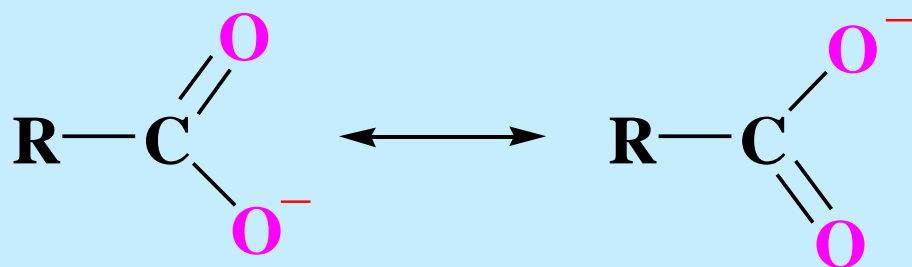
C=O: 键长 0.120 nm

C—O: 键长 0.134 nm

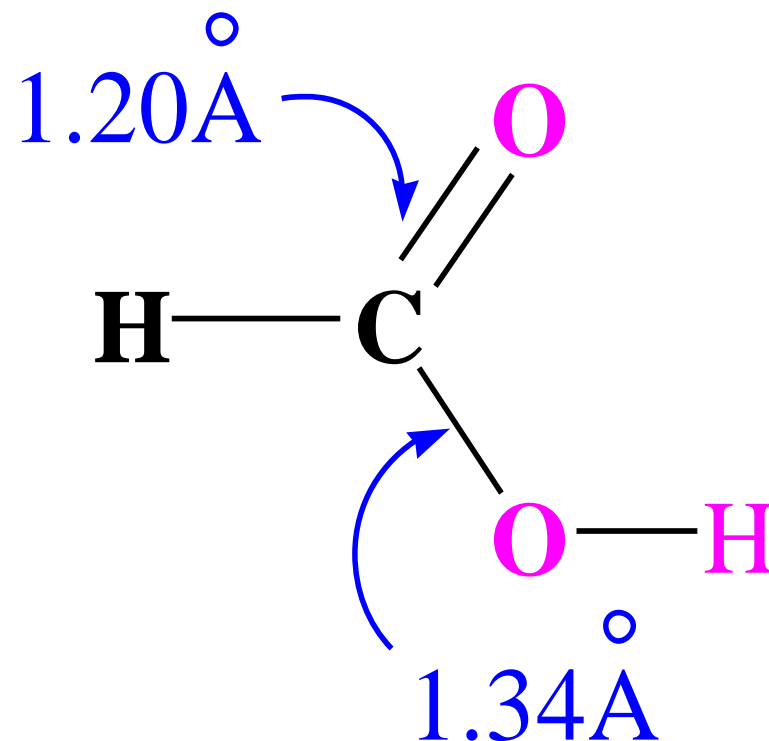
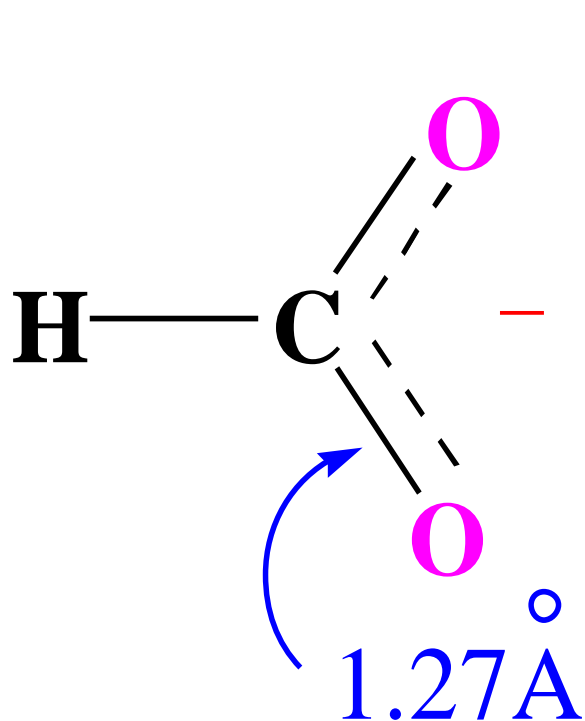
不和羰基试剂 2, 4-二硝基苯肼反应



羧酸的结构



羧酸根的共振结构

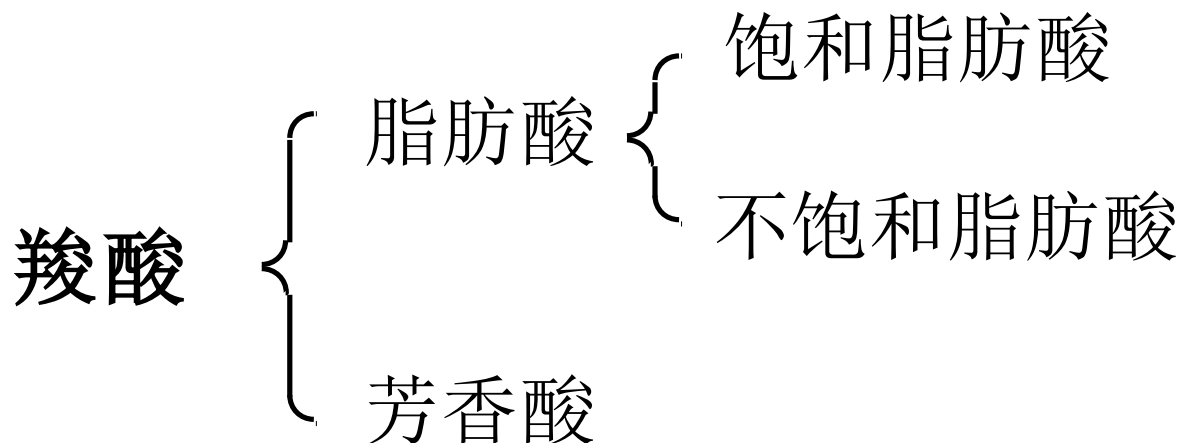


羧酸根负离子中，两个碳氧键的键长是一样
电子离域，键长平均化



一、羧酸的分类

■ 按烃基分类



■ 按羧基数目分类

一元酸、二元酸、多元酸



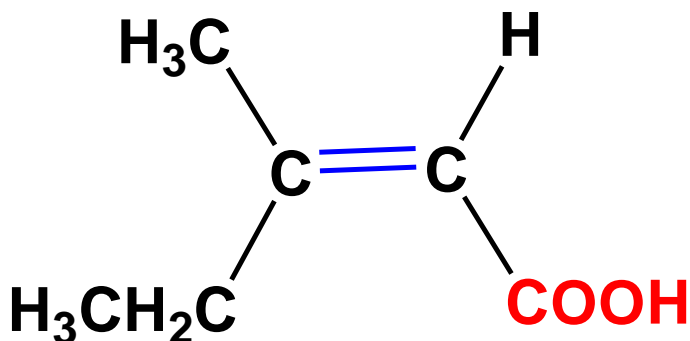
二、羧酸的命名

1.一元羧酸的命名

羧基始终编为**1**号 ;主链含烯键→ **某烯酸**;
>C₁₀ → **某碳烯酸**



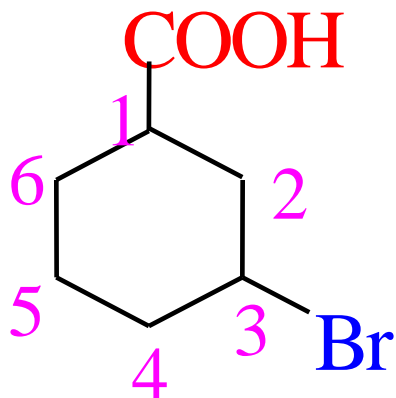
4-甲基戊酸



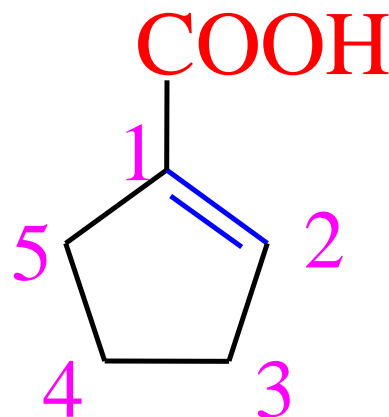
3-甲基-Z-2-戊烯酸



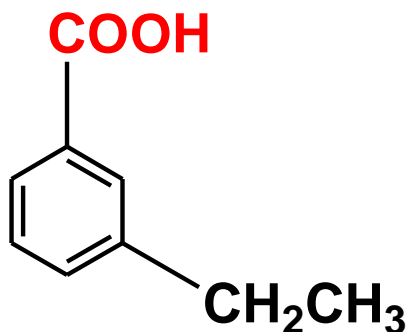
2. 羧基直接连接在环上的



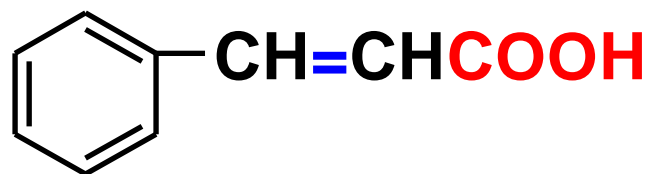
3-溴环己烷甲酸



1-环戊烯甲酸



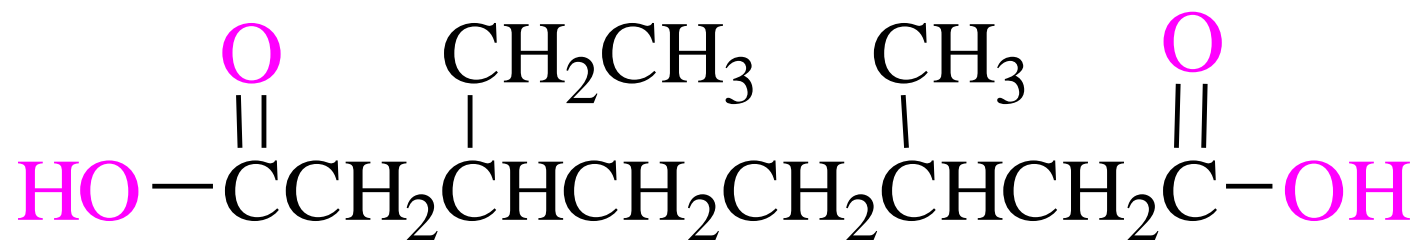
3-乙基苯甲酸



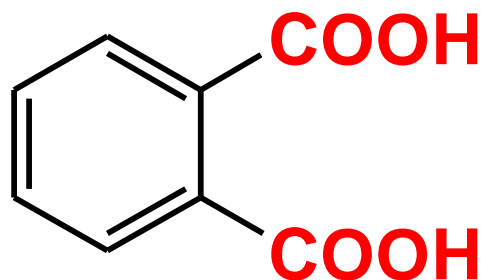
3-苯丙烯酸



3. 二元羧酸



3-甲基-6-乙基辛二酸

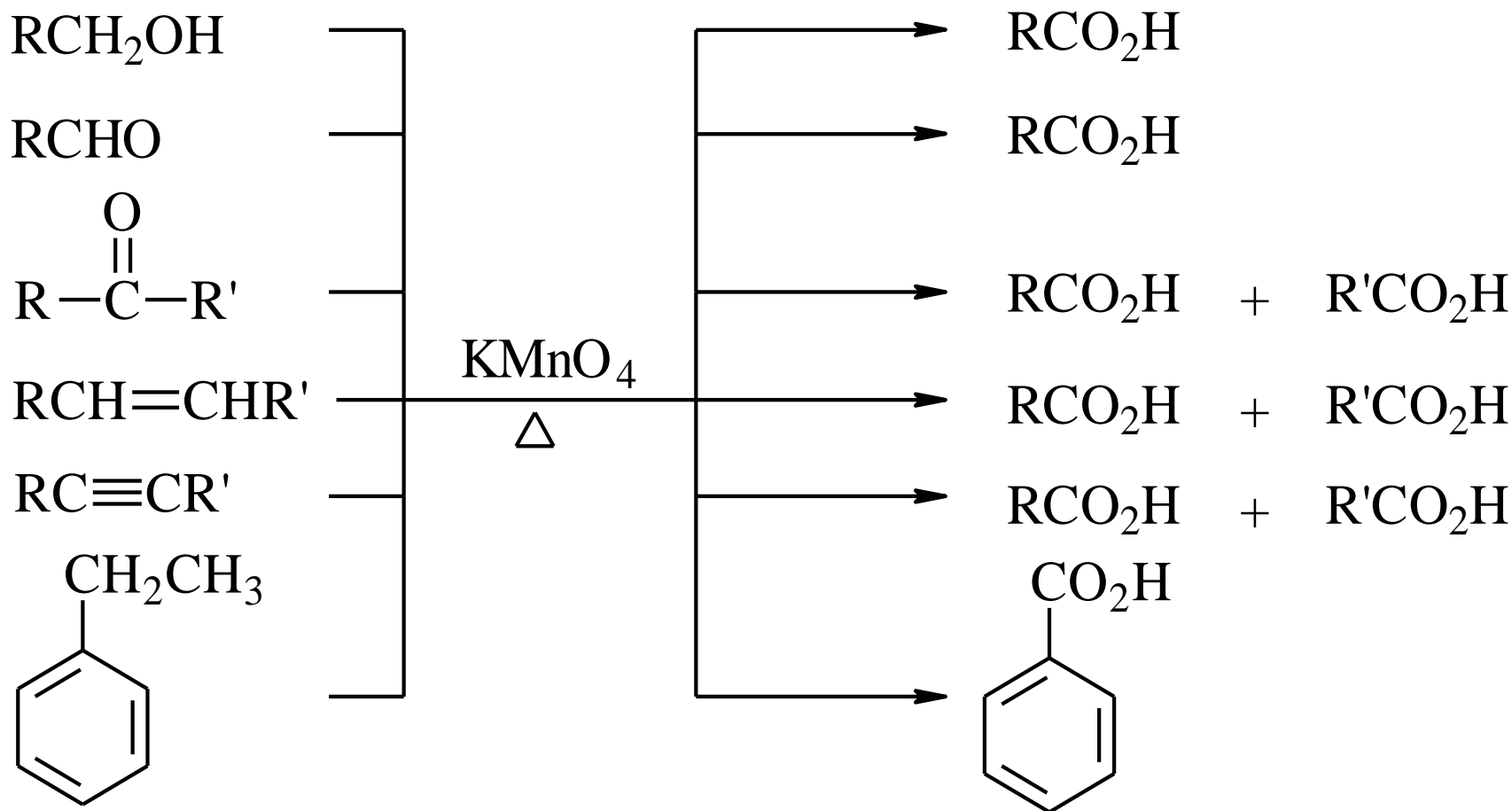


邻苯二甲酸



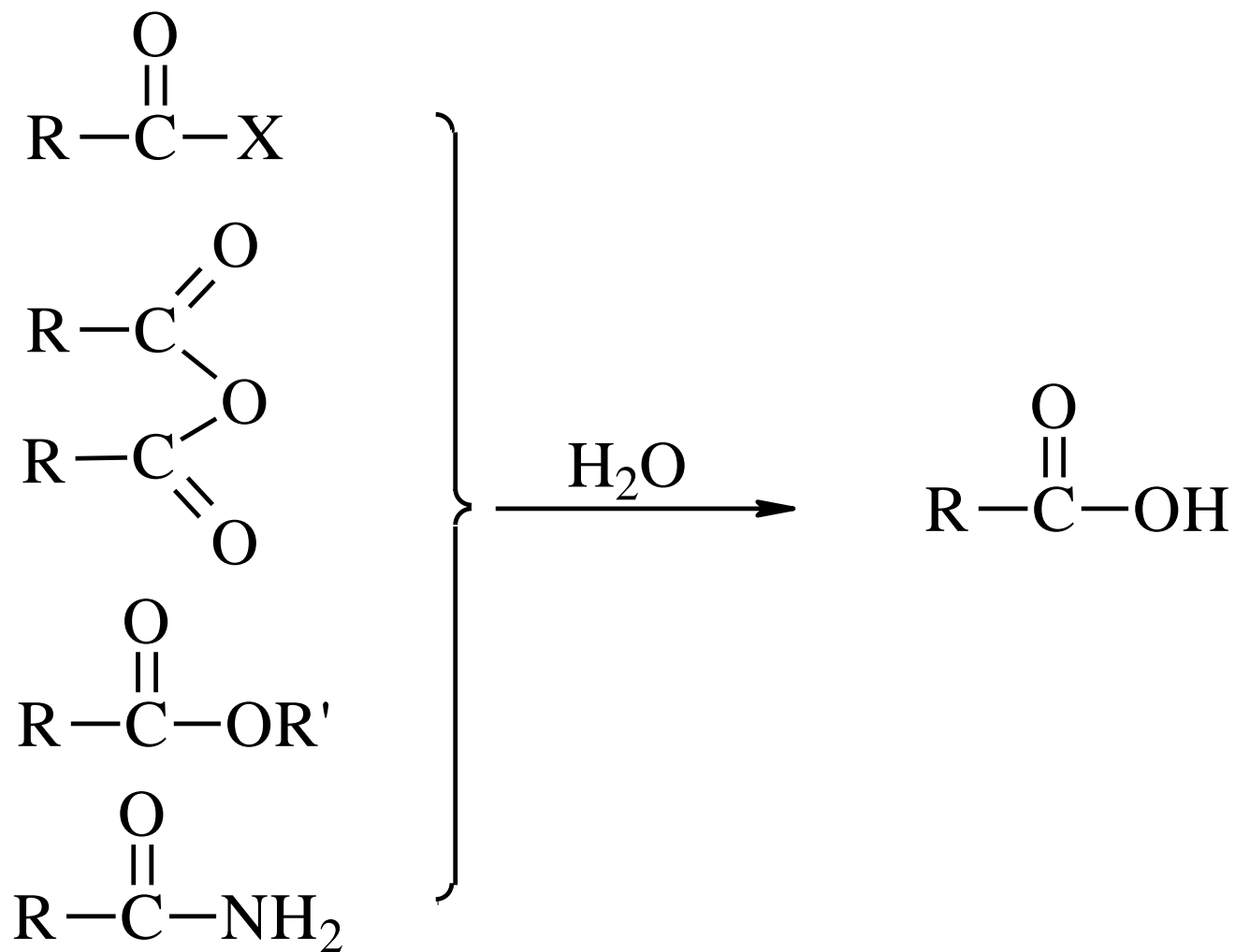
三、羧酸的制备

1. 通过氧化反应制备



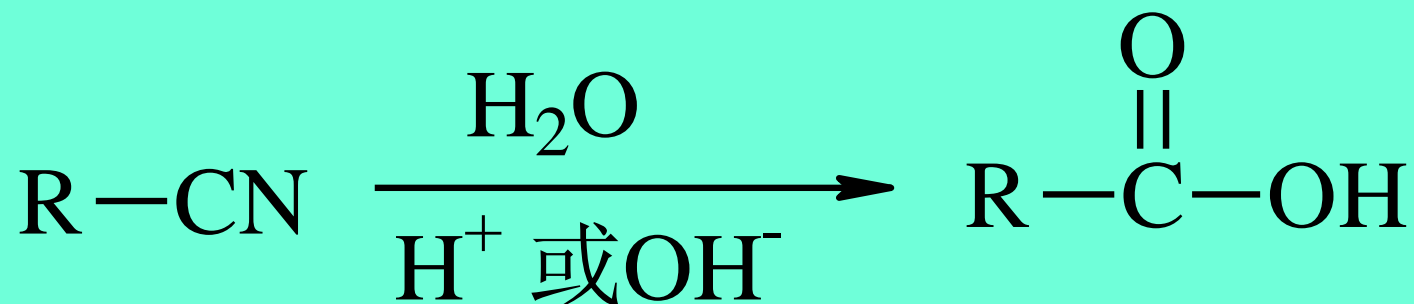


2. 由羧酸衍生物水解





■ 由腈水解



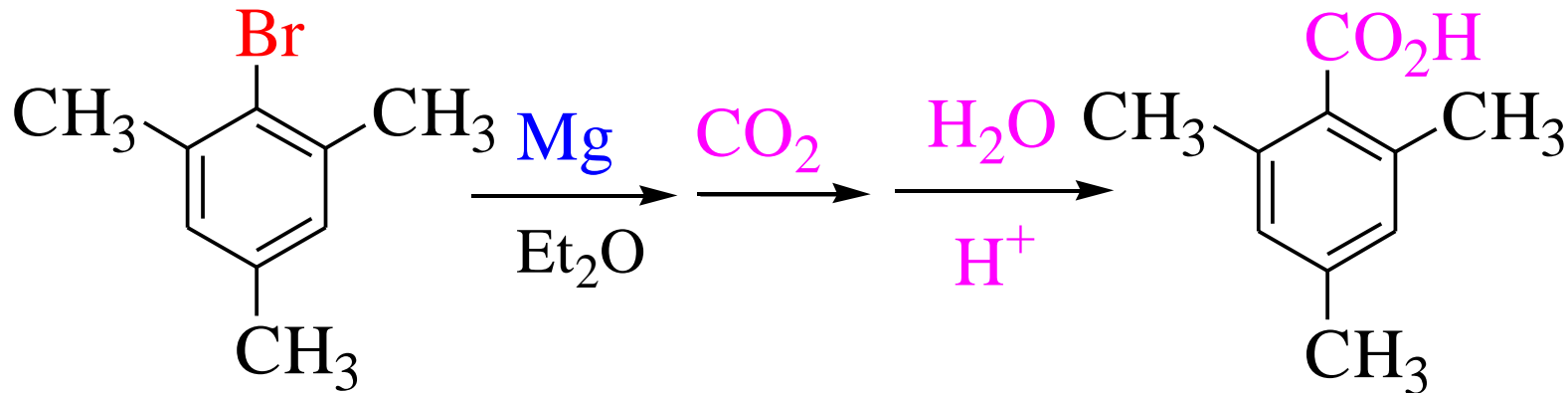
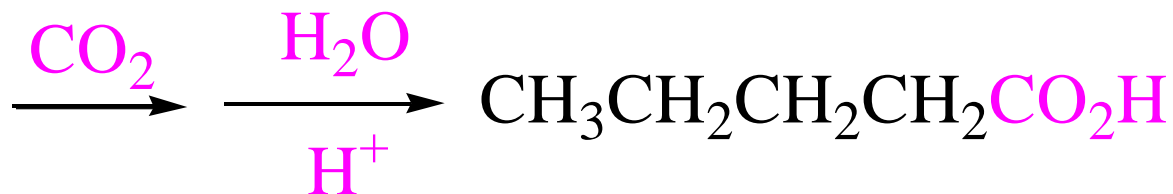
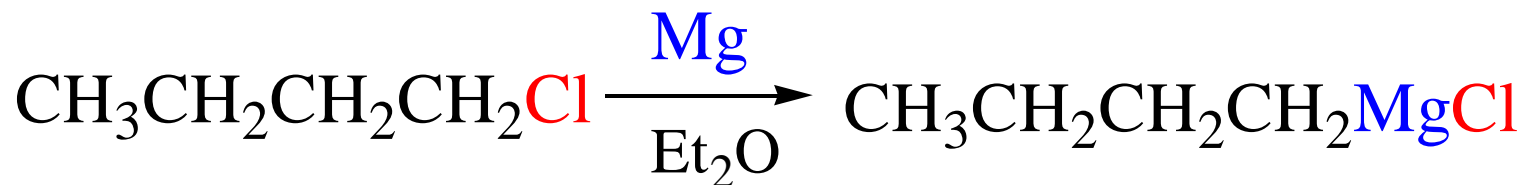
其中:



可由卤代烃制备增加一个碳原子的羧酸



3. 格氏试剂与二氧化碳反应制备





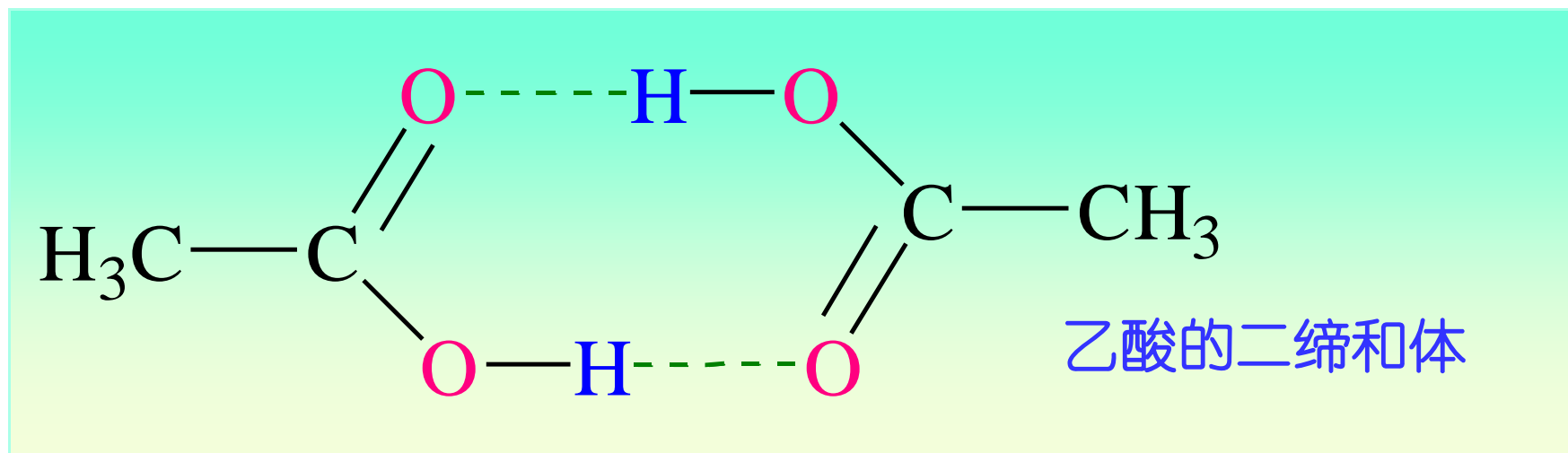
四、羧酸的物理性质

1. 性状

- 低级脂肪酸 —— 液体，溶于水 C1-C3
- 中级脂肪酸 —— 液体，部分溶于水 C4-C9
- 高级脂肪酸 —— 固体，不溶于水 \geq C10
- 二元羧酸和芳香羧酸 —— 固体

2.沸点

- 大多数羧酸在固态和液态时以二缔和体形式存在，**b.p.**比相应的醇高

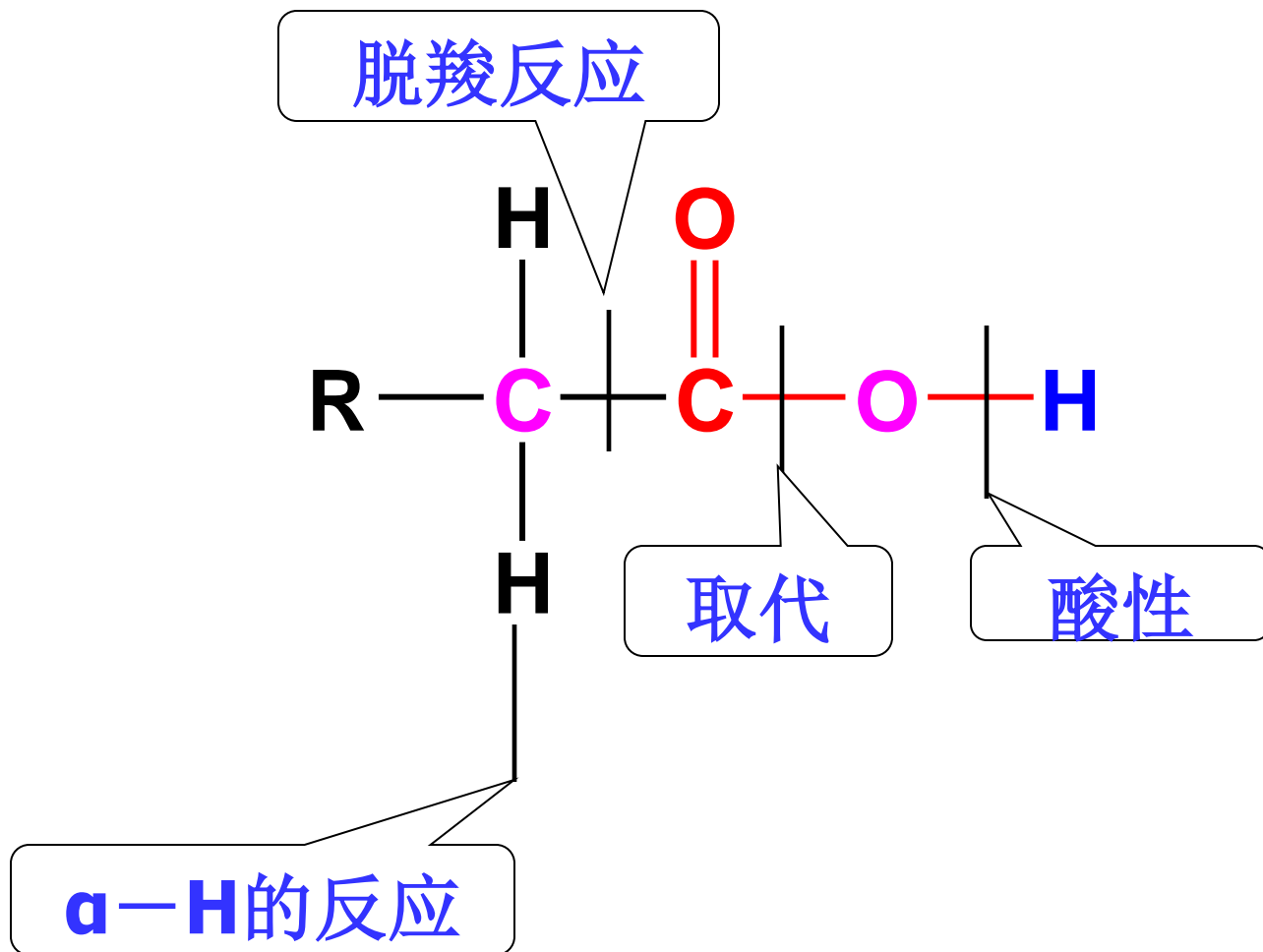


CH₃CH₂OH
b.p.(°C) 78

HCOOH
100.7

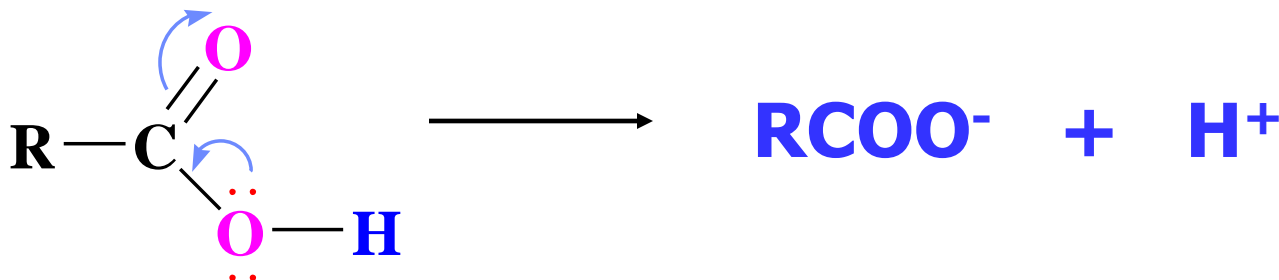


五、羧酸的化学性质※

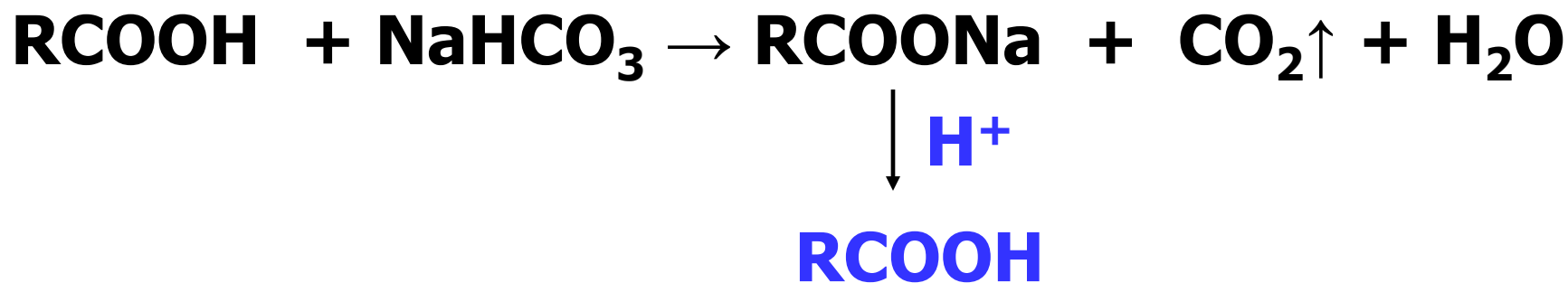




(一) 酸性和诱导效应

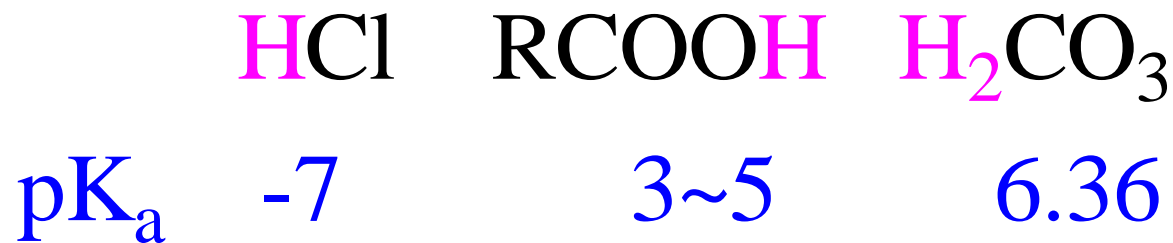


1. 酸性和成盐





- 酸性比醇强得多
- 仍是一种弱酸
- 一元饱和脂肪族羧酸的pKa值一般在3~5之间



酸性

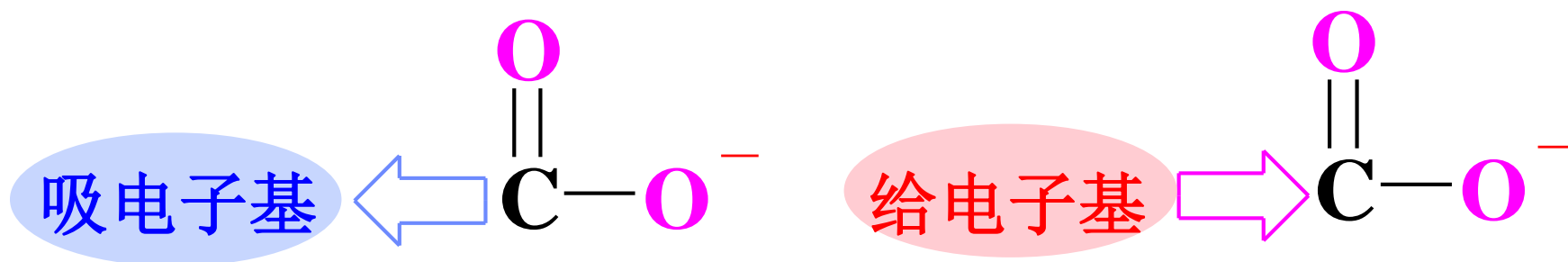




2. 诱导效应对脂肪族羧酸酸性的影响

1) 吸电子基和给电子基

- 吸电子取代基使酸性增强
- 给电子取代基使酸性减弱



pKa

2.86

3.77

4.74



2) 吸电子强弱的影响



pKa **2.66** **2.86** **2.89** **3.12**

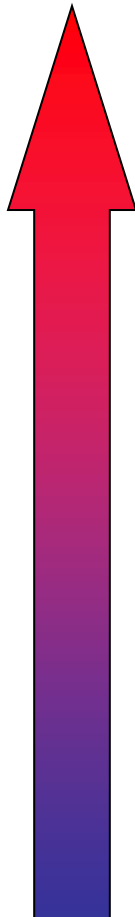
3) 方向和



pKa **2.86** **1.29** **0.65**

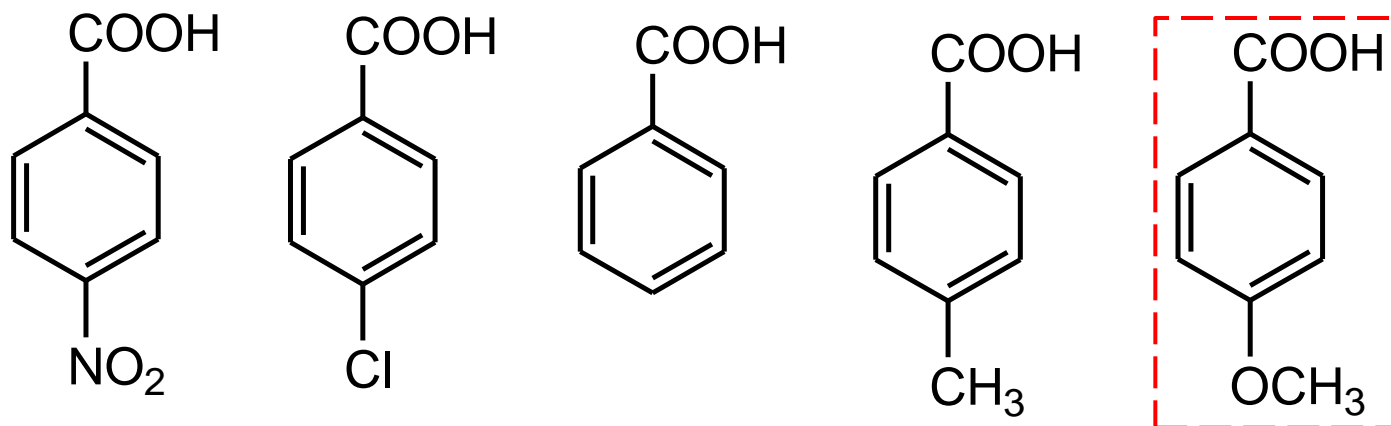


4) 卤原子与羧基距离的远近

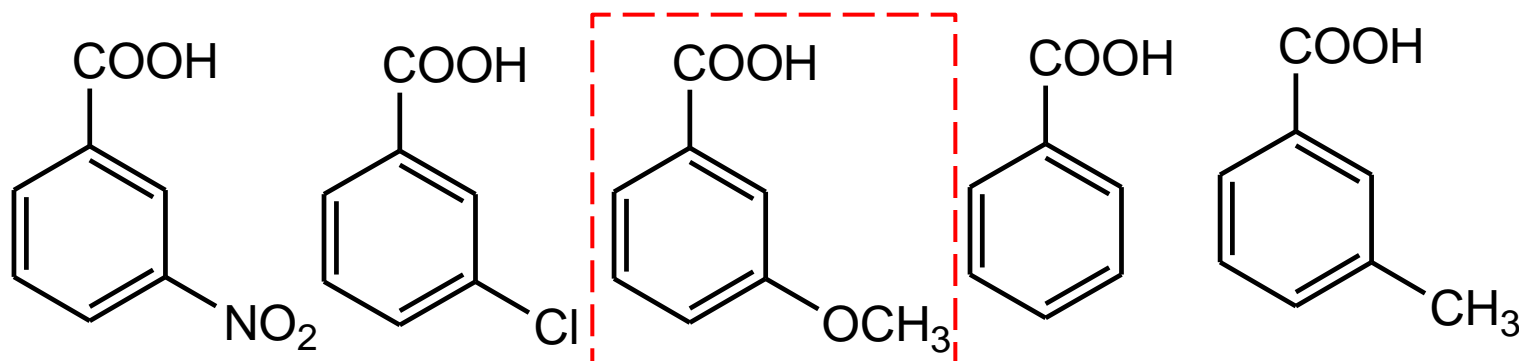
Structure	pKa	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$	2.86	
$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$	4.05	
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.52	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.82	

3. 取代基对芳香羧酸酸性的影响

1) 取代基在羧基的对位



2) 取代基在羧基的间位





4. C原子杂化状态的影响



C的杂化状态 SP^3 SP^2 SP^2 SP

S所占比例 $1/4$ $1/3$ $1/3$ $1/2$

吸电子能力 \longrightarrow 强

pKa 4.87 4.28 4.20 1.84

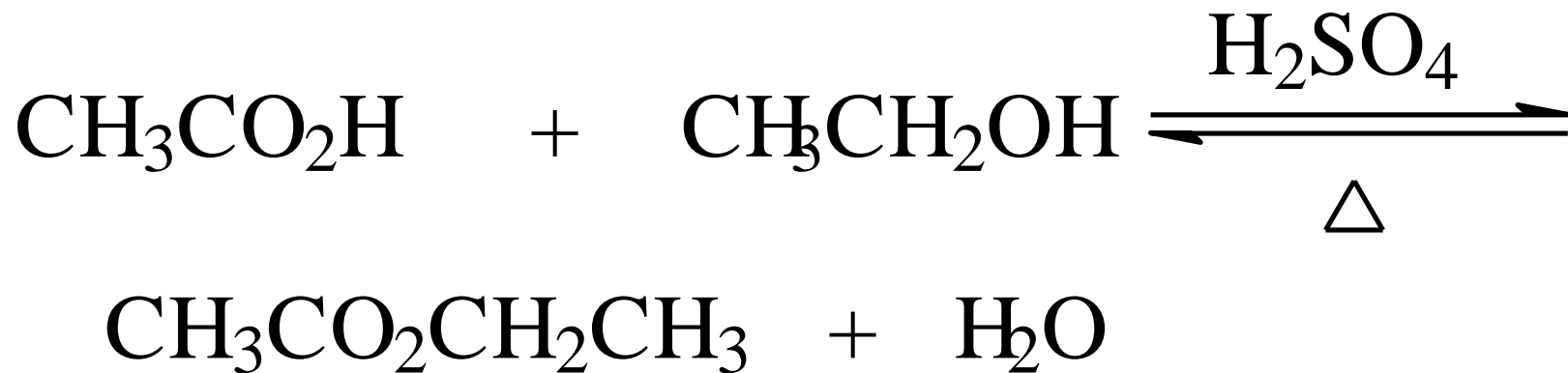
P_{318} 各种基团的诱导效应

P_{351} 4



(二) 羧酸衍生物的生成 (—OH被取代)

1) 酯化反应



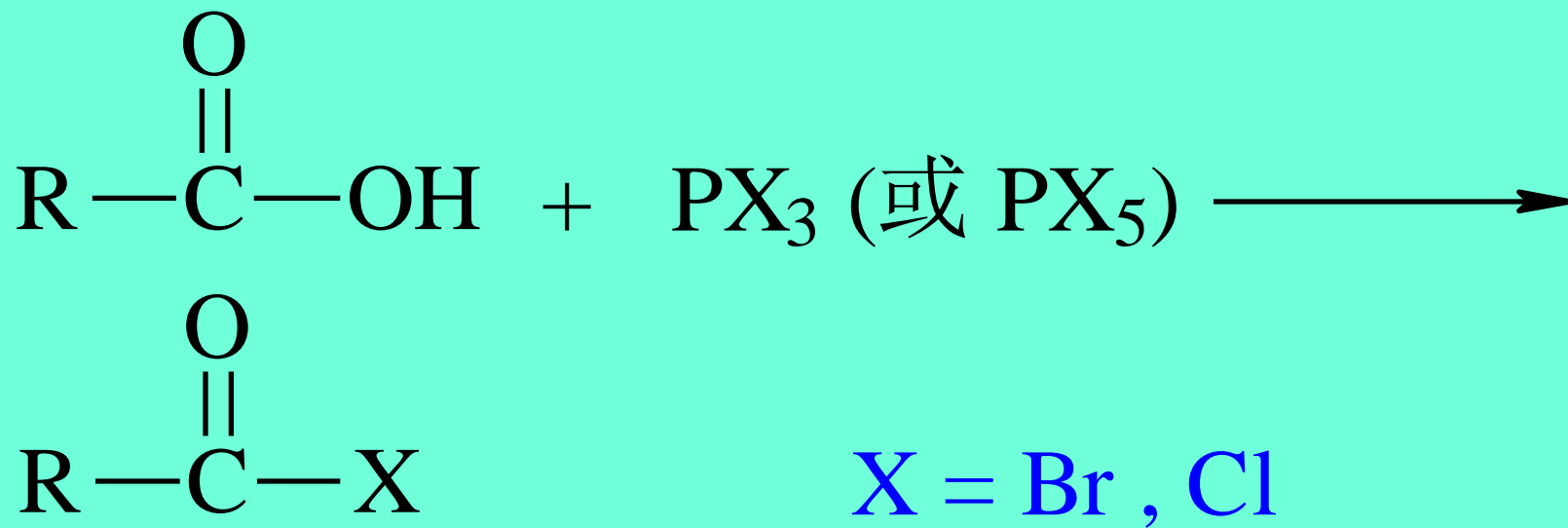
■ 可逆反应

■ 需要酸催化

■ 常用催化剂：浓硫酸，对甲苯磺酸，强酸型离子交换树脂，过渡金属氧化物.....

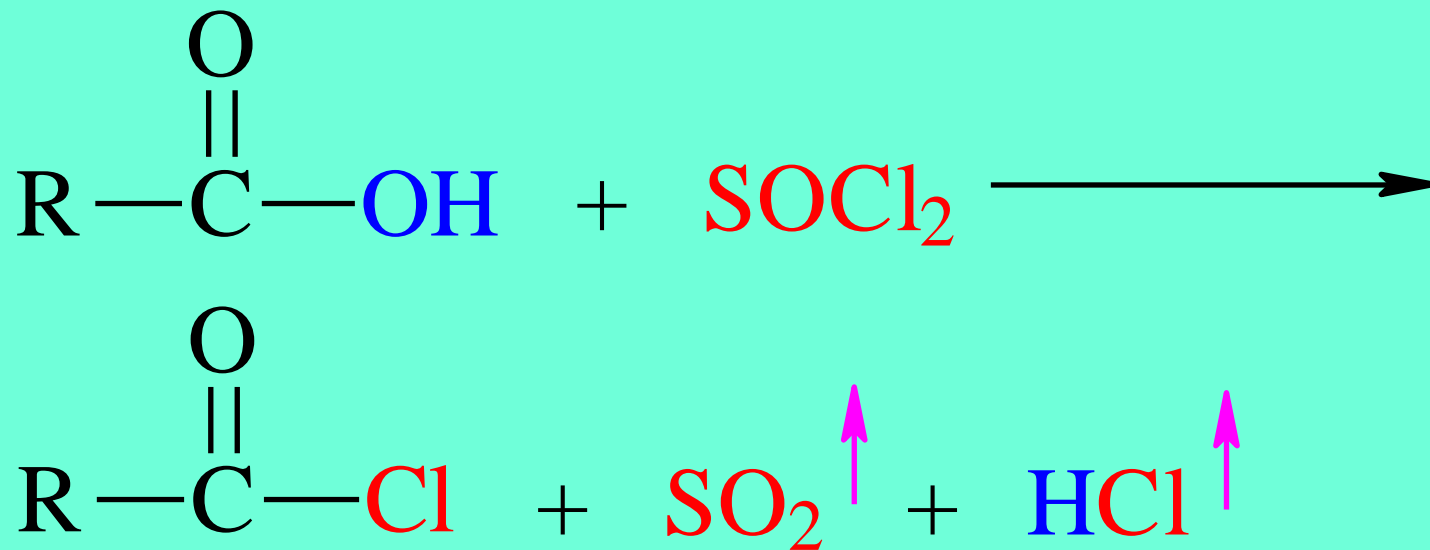


2) 形成酰卤





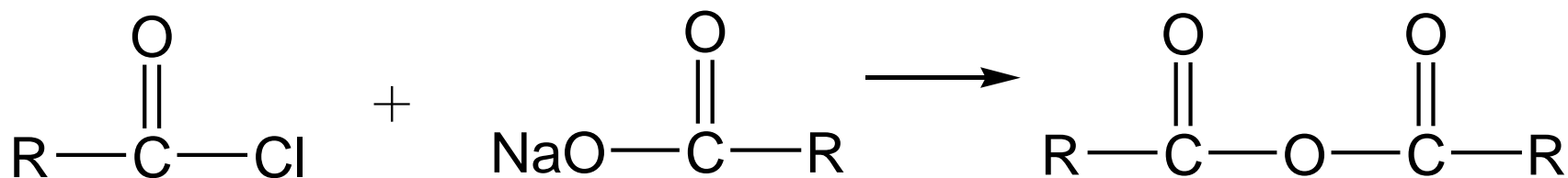
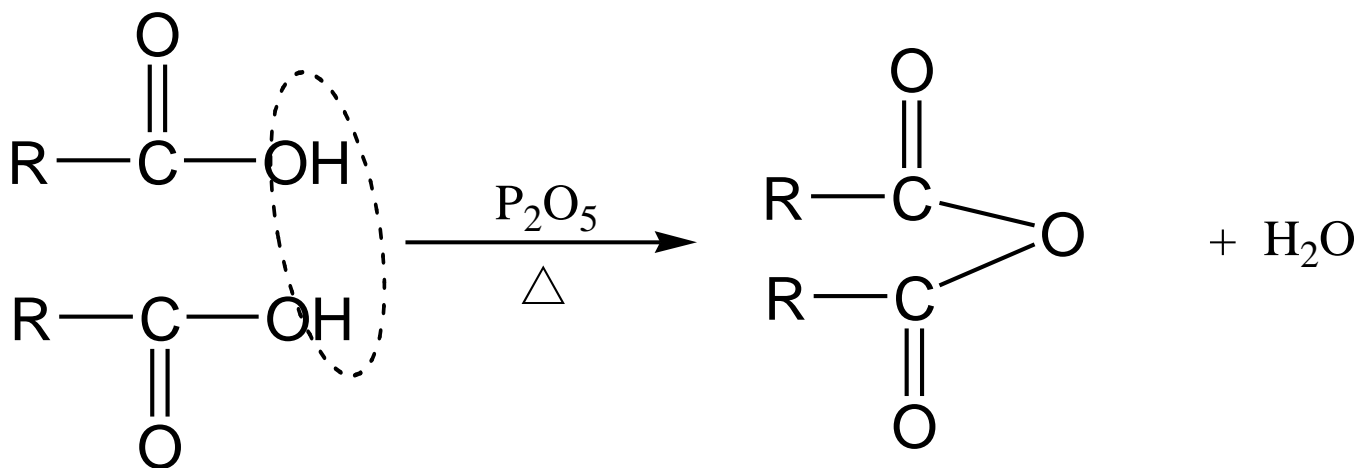
实验室中用 SOCl_2 与羧酸反应形成酰氯:



产率高，纯度好。

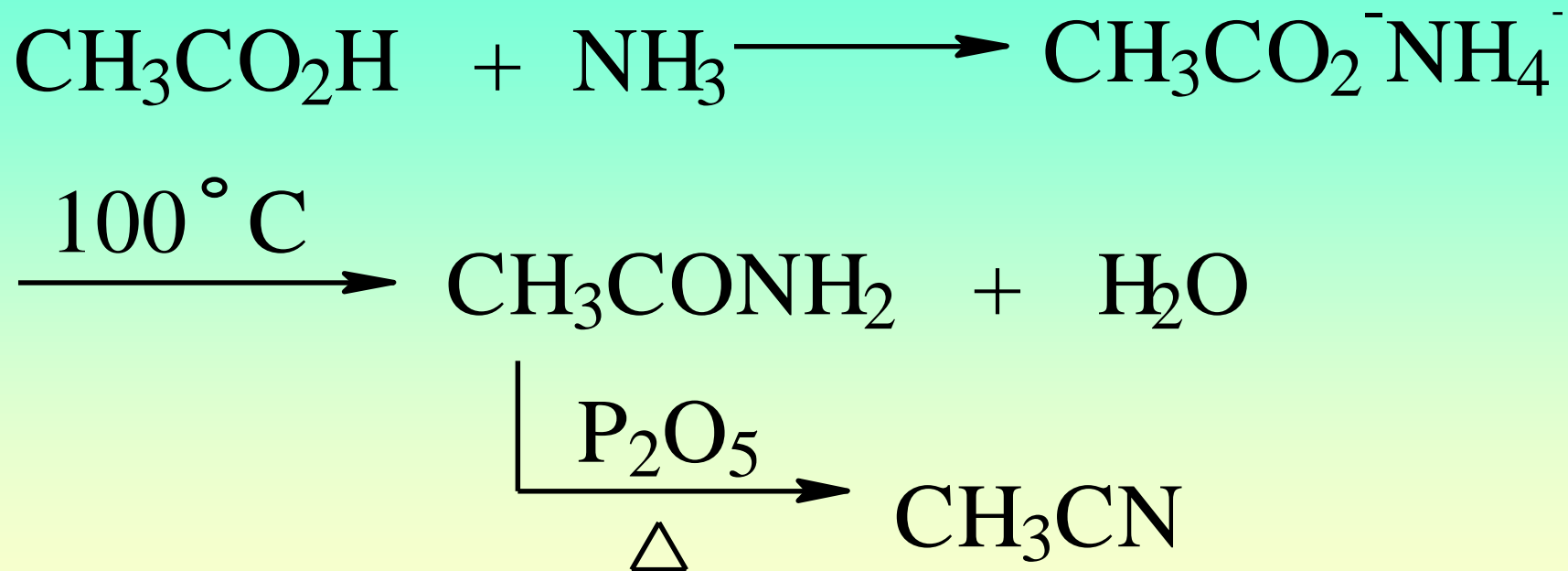


3) 形成酸酐





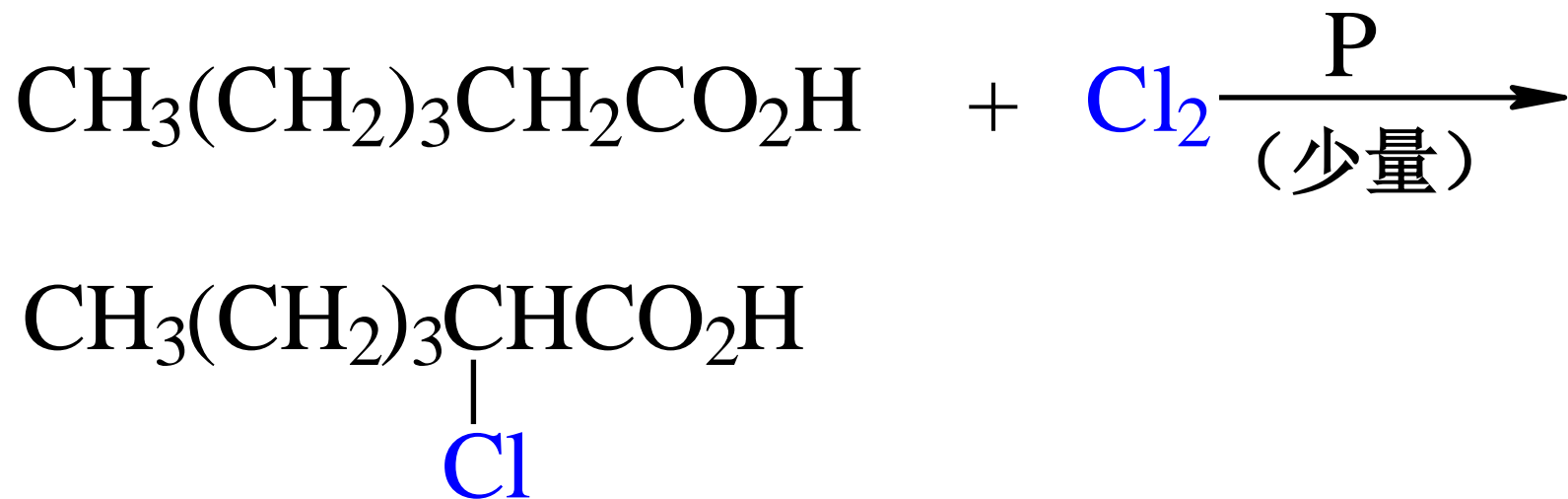
4) 形成酰胺和腈

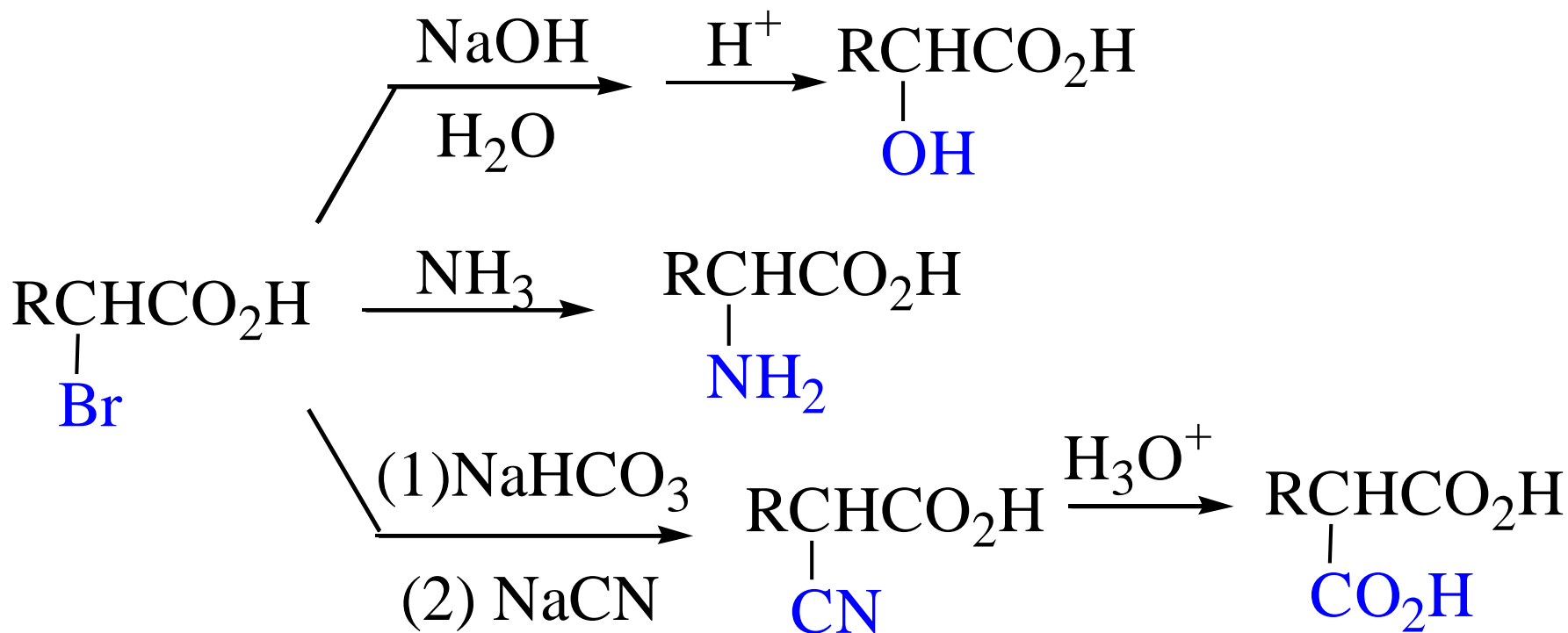




(三) 羧酸 α -氢的反应

- 与卤素在红磷或酰卤催化下发生 α -卤代:



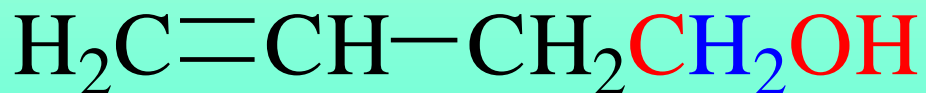
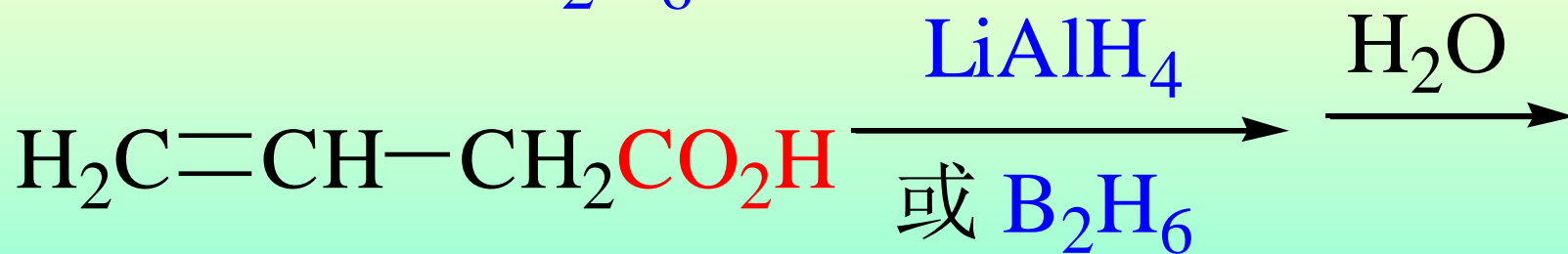
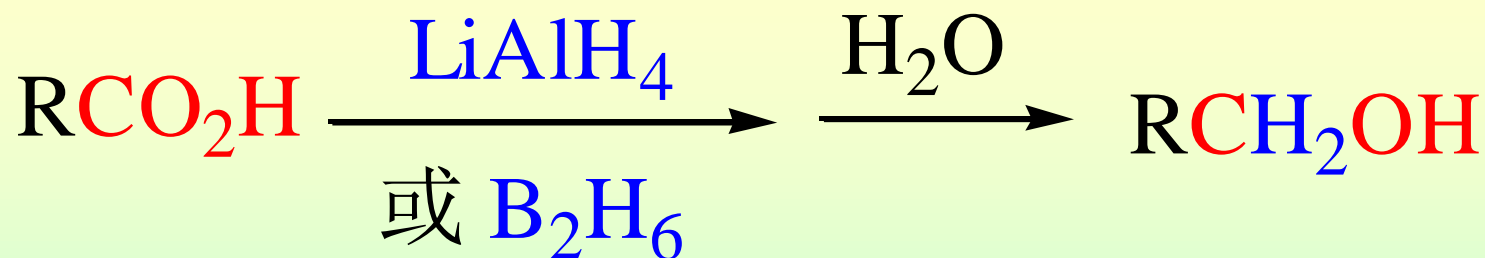


卤代酸中的卤原子与卤代烃中的卤原子相似，可进行亲核取代及消除反应，能否制格氏试剂？



(四) 羧酸的还原

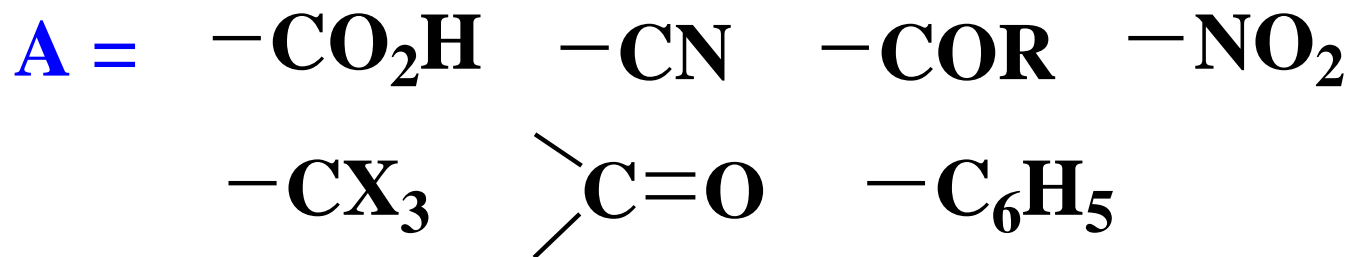
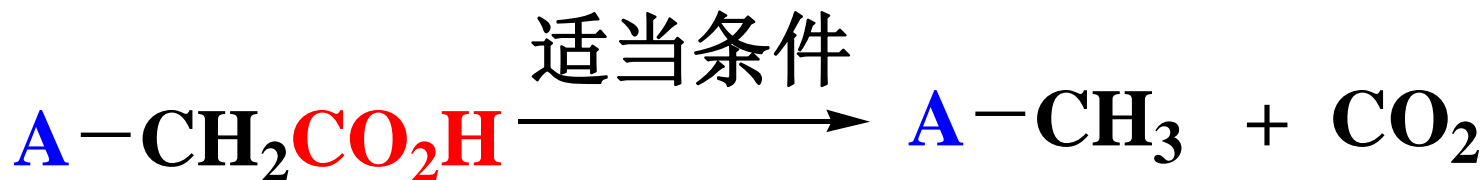
- 只有 LiAlH_4 和 B_2H_6 能还原羧酸



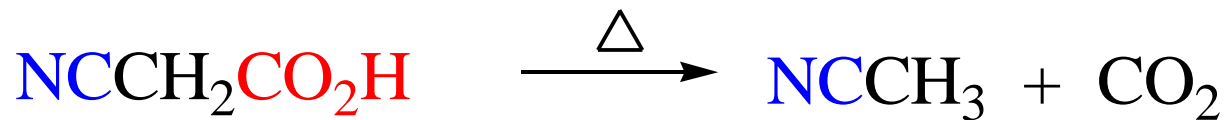


(五) 脱羧反应

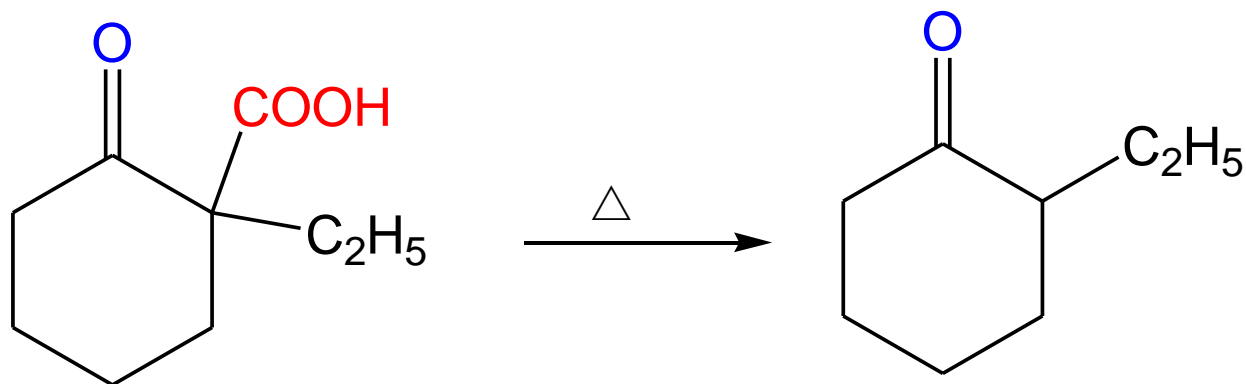
- 羧酸在一定条件下失去羧基放出二氧化碳的反应称为脱羧反应。
- 当羧基的 α -碳原子上连有吸电子基团时，可在适当的条件下发生脱羧反应。



适当条件：碱、热、特殊催化剂



- 当羧基的 β -碳原子上连有羰基，会发生脱羧反应



七、重要的一元羧酸 (P₃₂₀)



第二节 羧酸衍生物

(Carboxylic Acids Derivatives)

- 一、羧酸衍生物的含义和命名
- 二、羧酸衍生物的物理性质
- 三、羧酸衍生物的制备
- 四、羧酸衍生物的化学性质 ※
- 五、油脂和蜡
- 六、多官能团化合物的命名



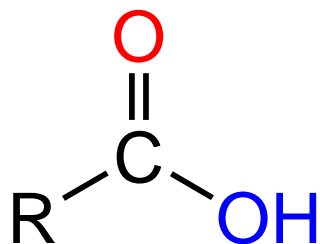
一、羧酸衍生物的含义和命名

1. 含义

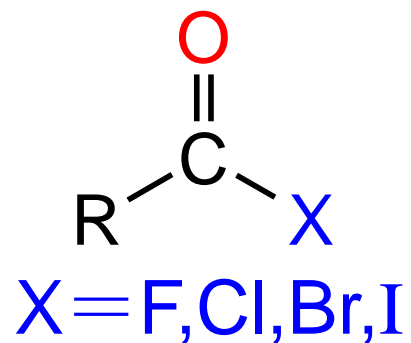
羧酸衍生物是指羧酸中的**羟基**被其它原子或基团取代后生成的化合物，这些化合物**水解**后可转变成羧酸。



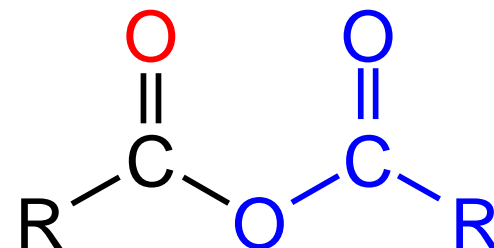
羧酸衍生物



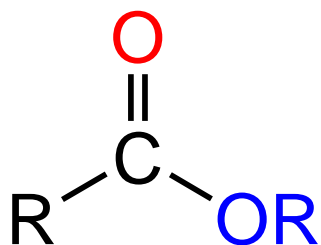
羧酸



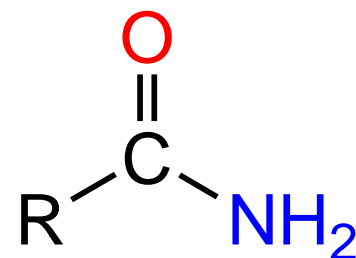
酰卤



酸酐



酯

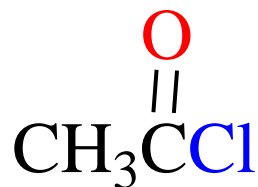


酰胺



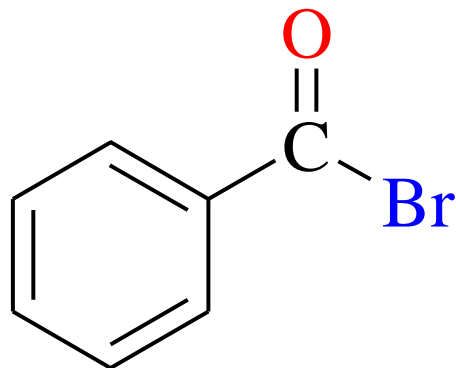
2. 命名

■ 酰卤(Acid halides) 酰基名 + 卤素名



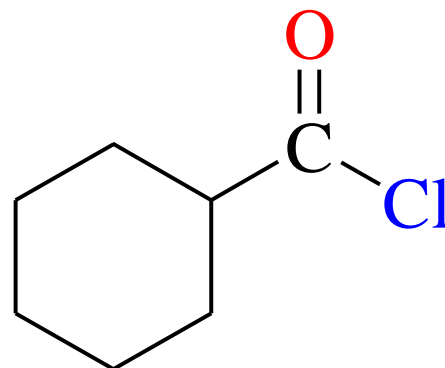
乙酰氯

Acetyl chloride



苯甲酰溴

Benzoyl bromide



环己烷甲酰氯

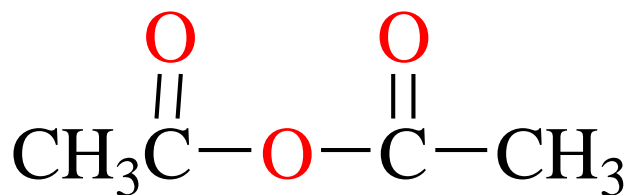
Cyclohexanecarbonyl
chloride



■ 酸酐 (Acid anhydrides)

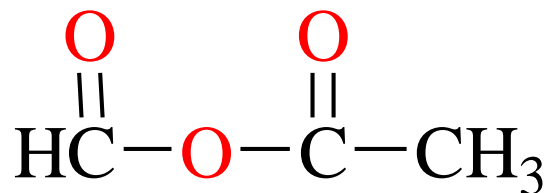
■ 根据相应的羧酸命名

■ \times 酸 $\rightarrow \times$ (酸) 酐 \times 酸 \times 酸酐



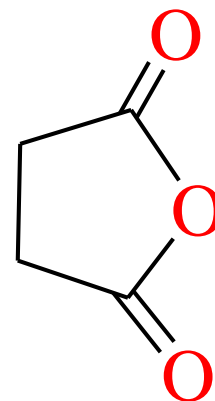
乙酸酐

Acetic anhydride



甲(酸)乙(酸)酐

Acetic formic
anhydride



丁二酸酐

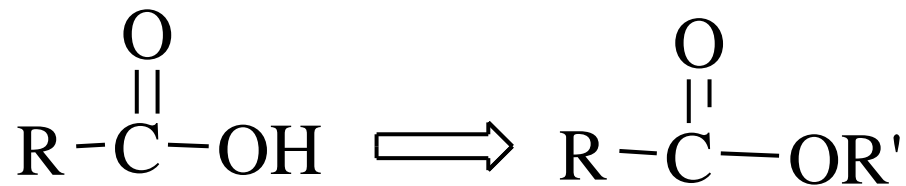
Butanedioic
anhydride



■ 酯(Esters)

■ 根据形成酯的羧酸和醇命名

■ × 酸 × (烃基名) 酯

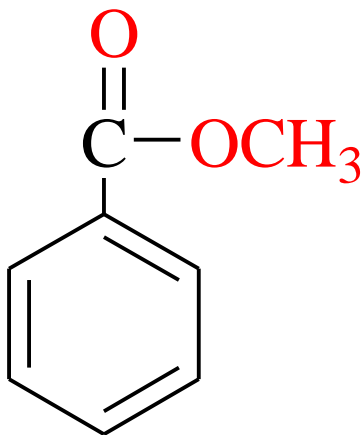


羧酸的氢被烃基取代



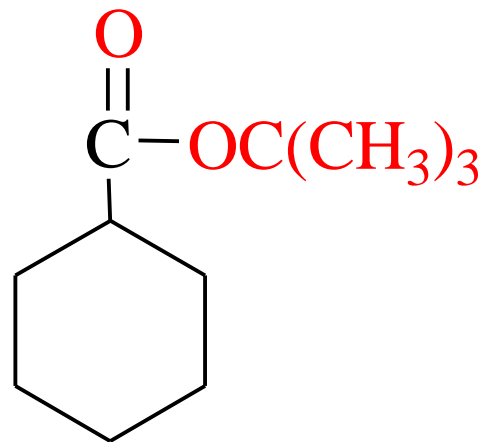
乙酸乙酯

Ethyl acetate



苯甲酸甲酯

Methyl benzoate



环己烷甲酸叔丁酯

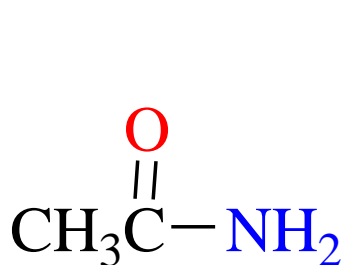
tert-Buthyl
cyclohexanecarboxylate



■ 酰胺(Amides)

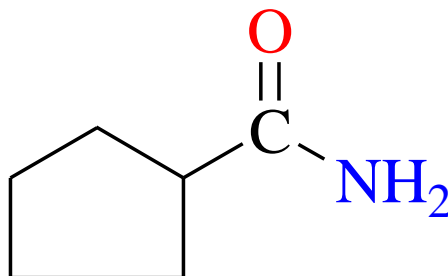
■ × 酸 → × 酰胺 **N-烃基 × 酰胺**

■ 与酰卤相似



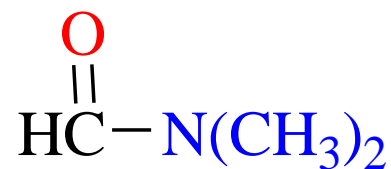
乙酰胺

Acetamide



环戊烷甲酰胺

Cyclopentanecarboxamide



N,N-二甲基甲酰胺

N,N-Dimethylformamide

DMF



二、羧酸衍生物的物理性质 (P₃₃₁)

沸点：(同分子量)酰胺是羧酸衍生物中最高的。

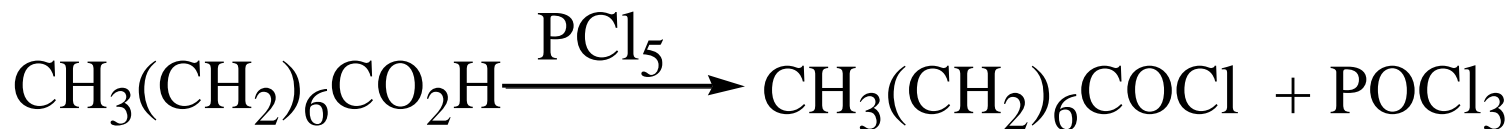
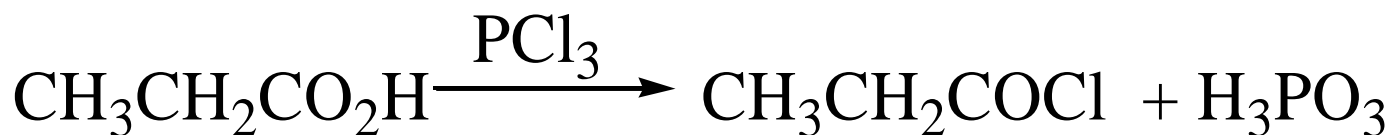
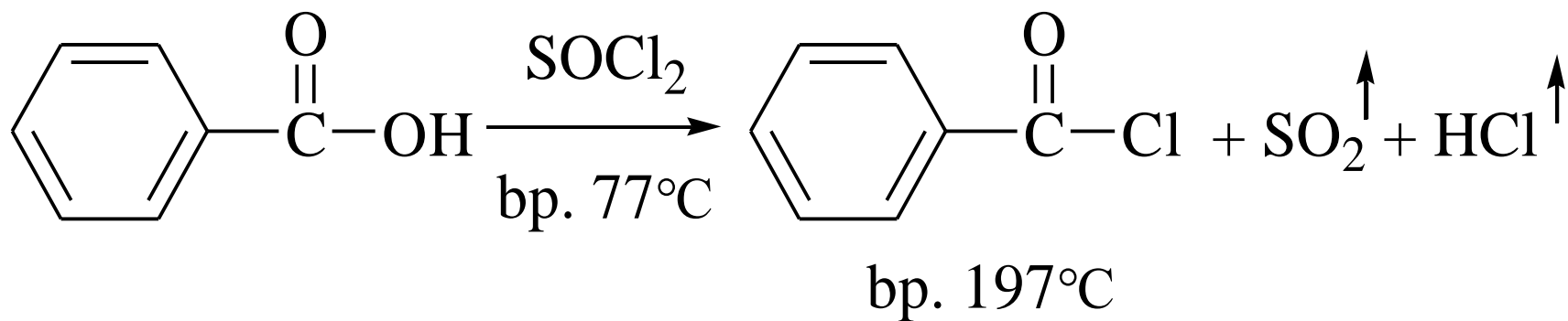
溶解性：一般在水中溶解性较差。

羧酸、酸酐、酰卤有强刺激性气味，酯味芳香



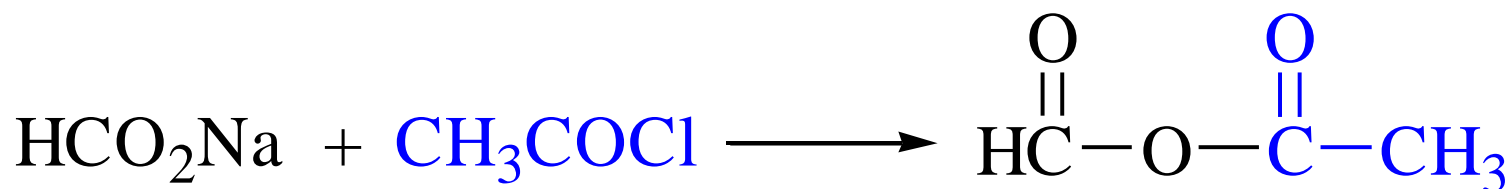
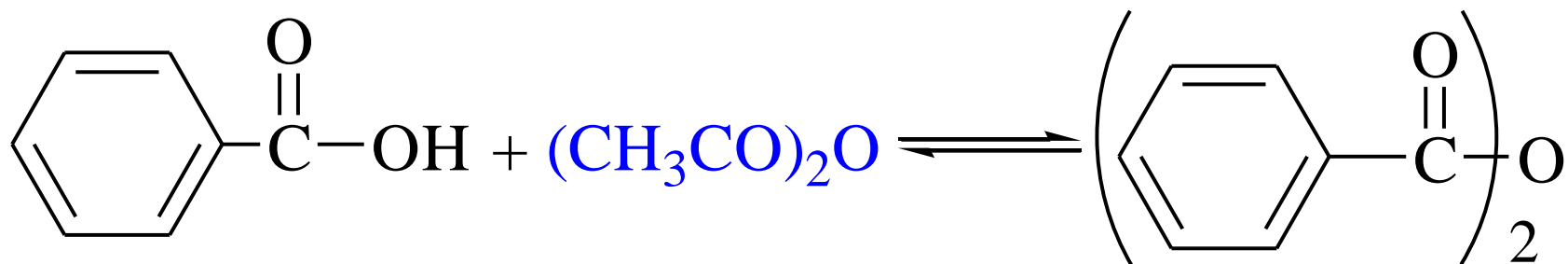
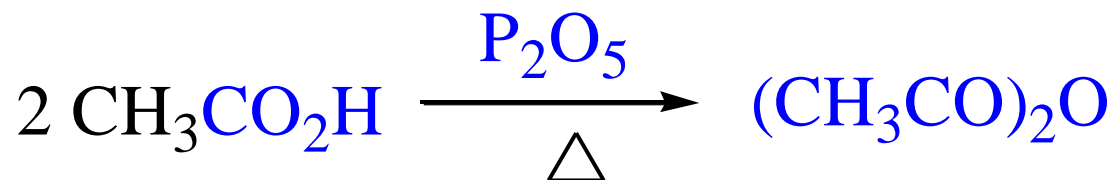
三、羧酸衍生物的制备

1. 酰卤的制备



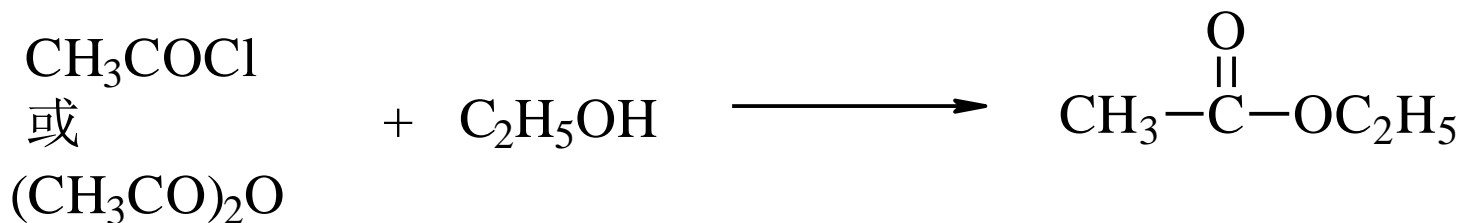
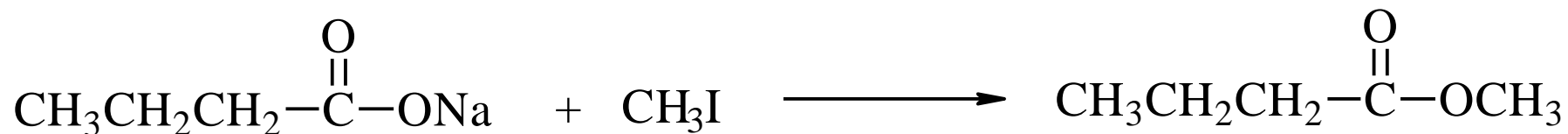
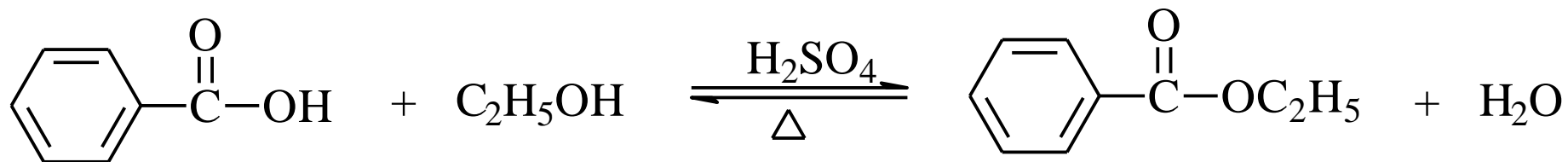


2. 酸酐的制备



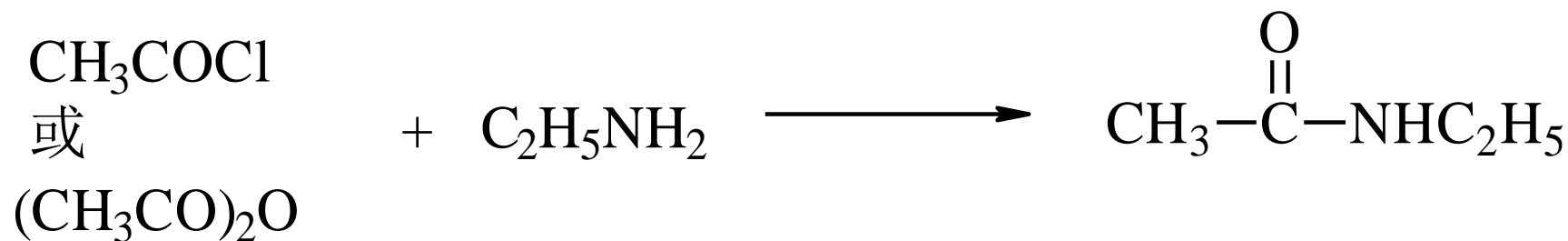
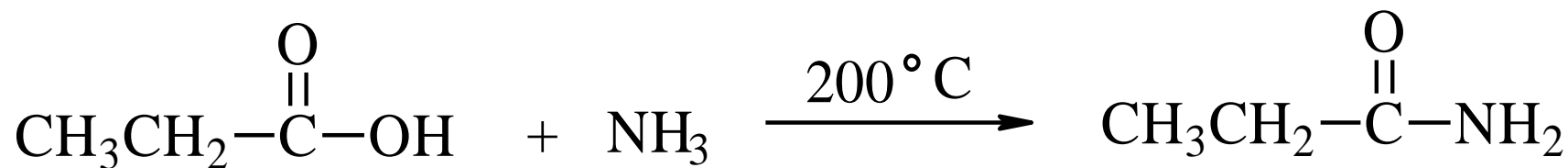


3. 酯的制备



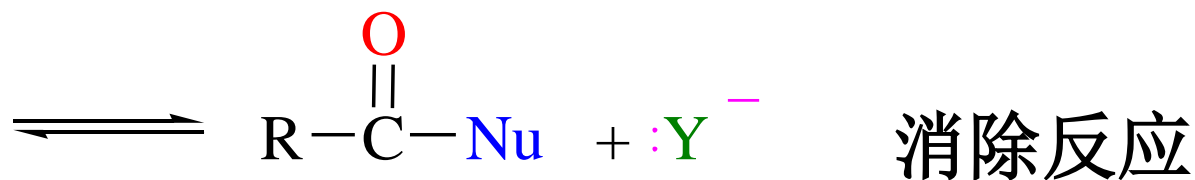
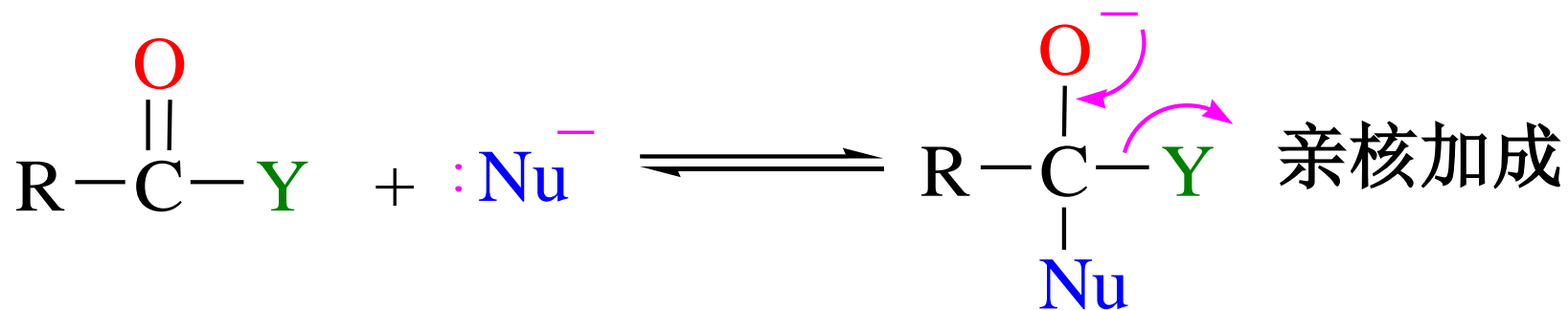


4. 酰胺的制备





四、羧酸衍生物的化学性质※

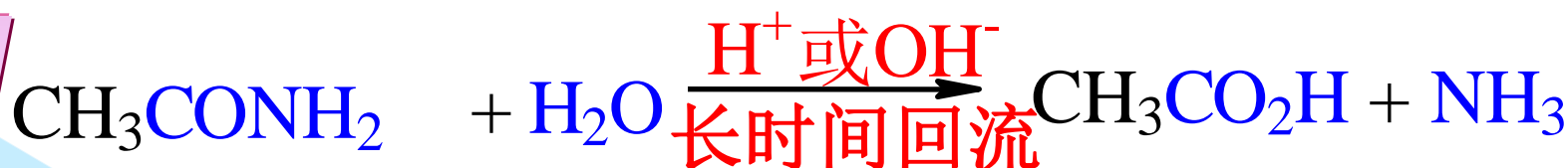
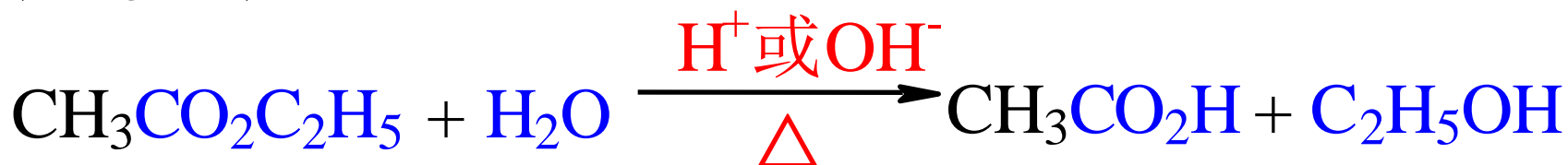
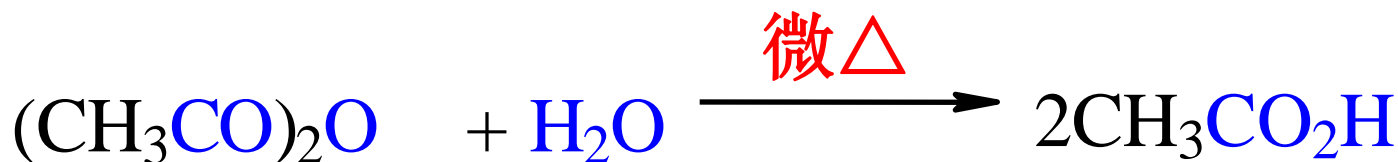


反应性增强



(一) 羧酸衍生物的水解、醇解、氨解反应

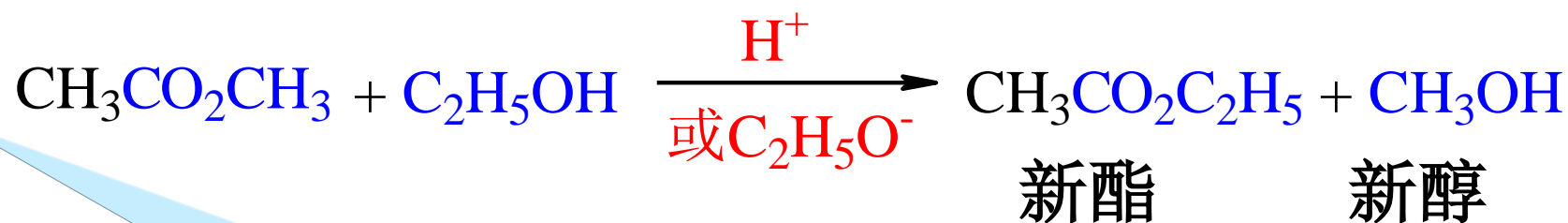
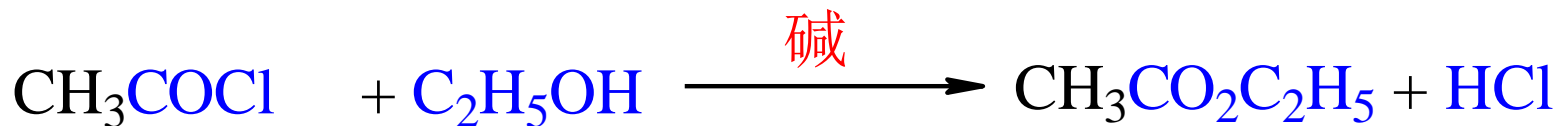
1. 水解成酸



活性递减



2. 醇解成酯

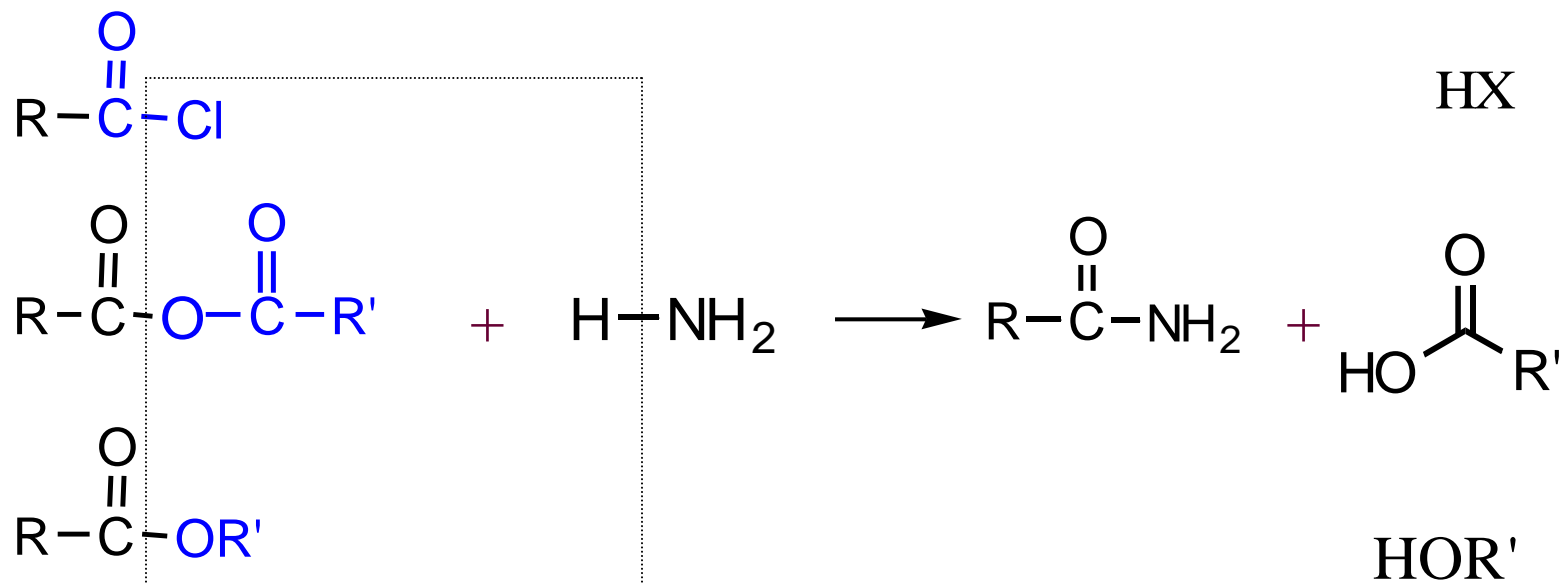


活性递减

酰胺的醇解是可逆，需用过量的醇才能生成酯



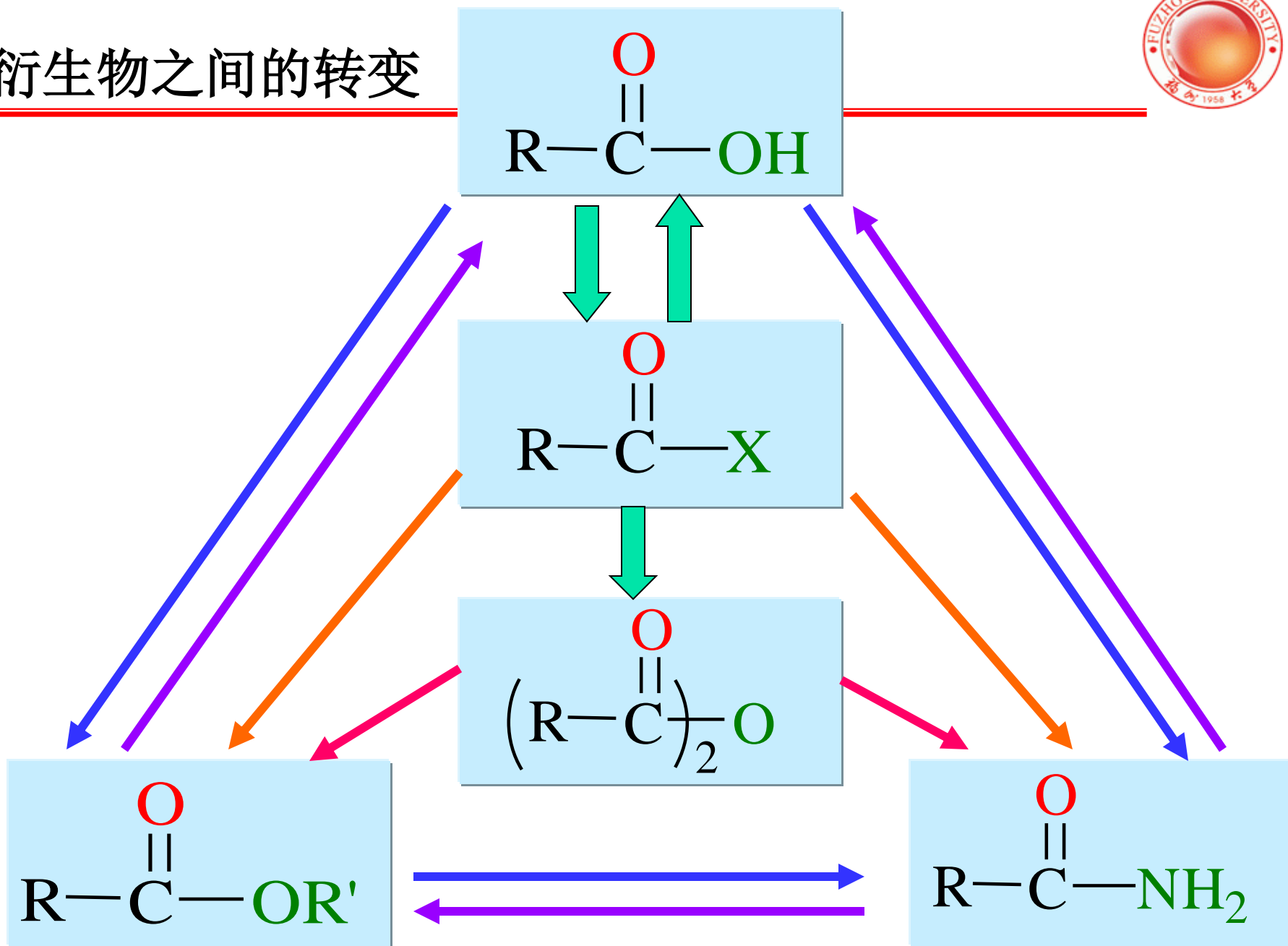
3. 氨解反应 羧酸衍生物氨解都得到酰胺



反应活性：酰卤 > 酸酐 > 酯

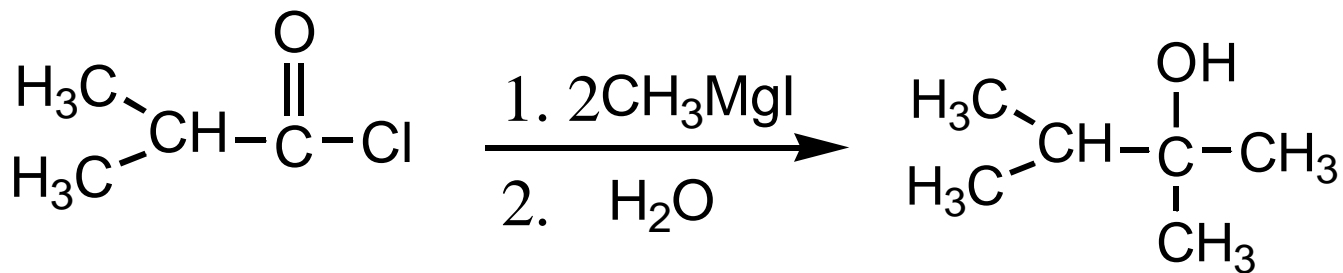
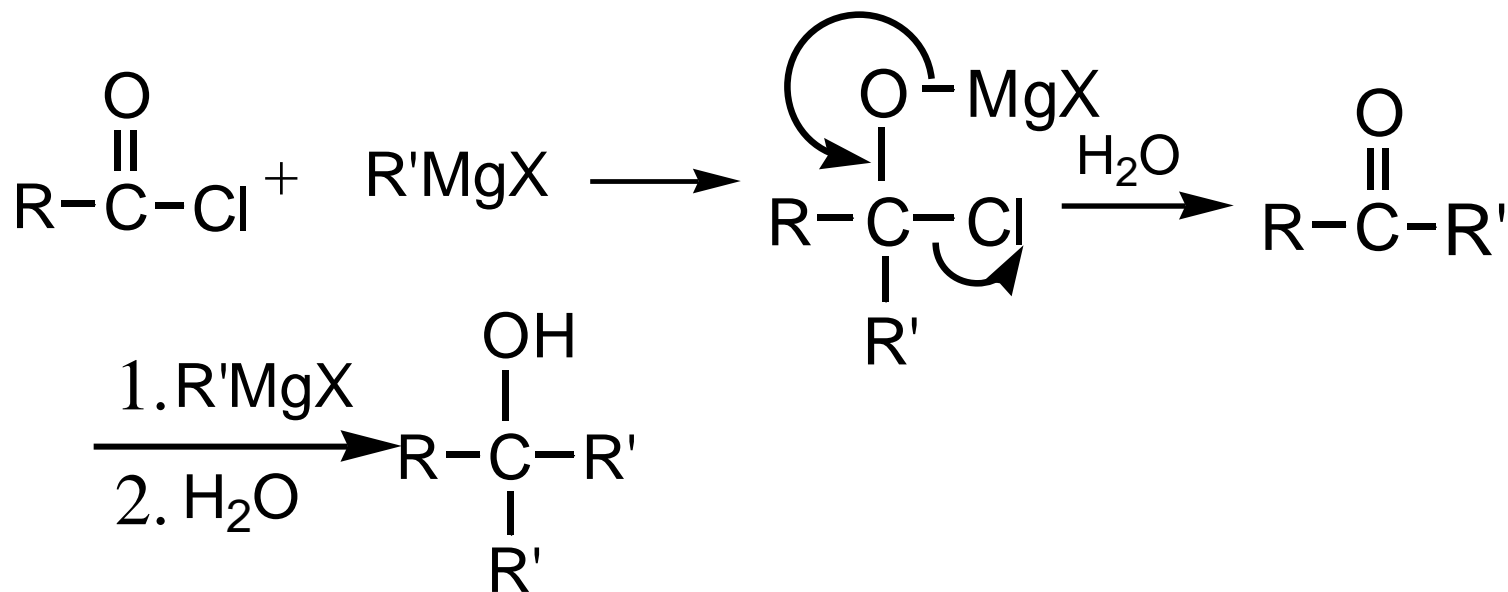


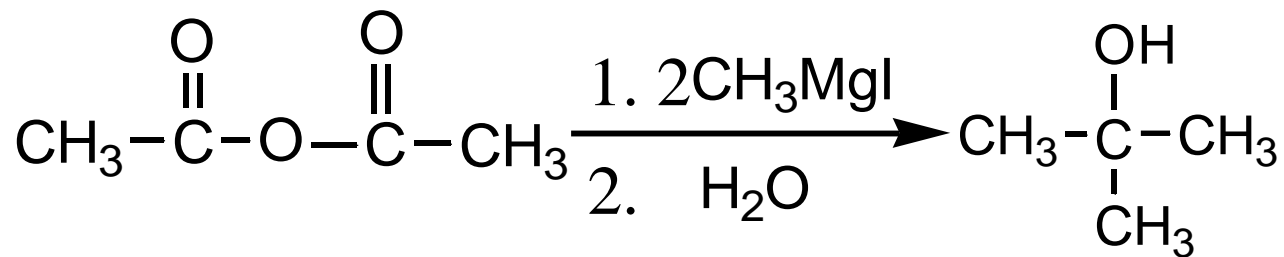
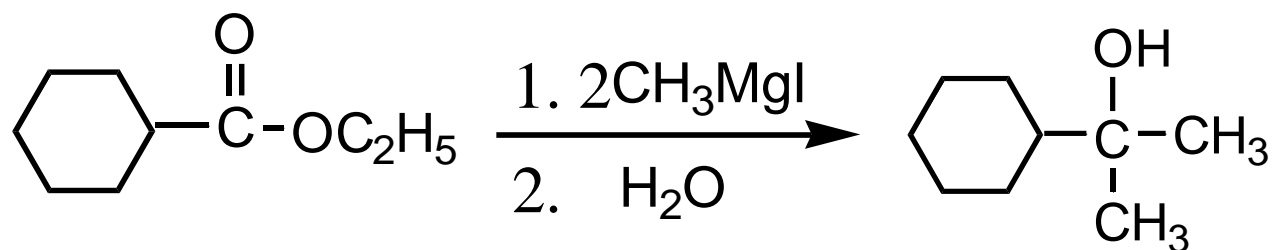
衍生物之间的转变



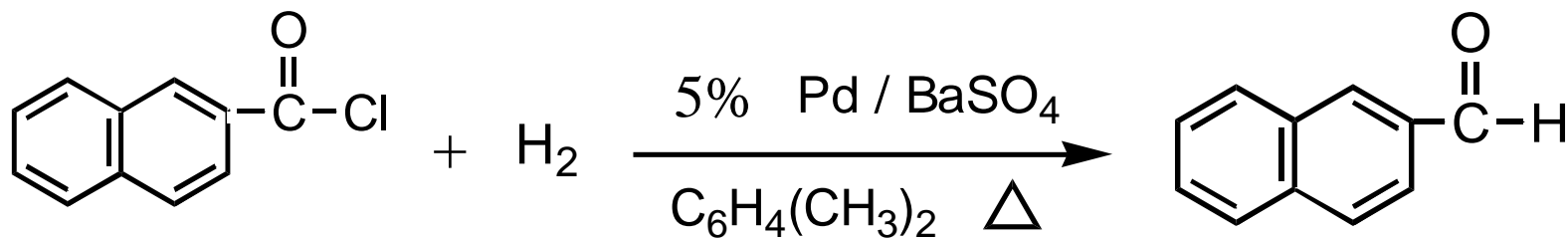
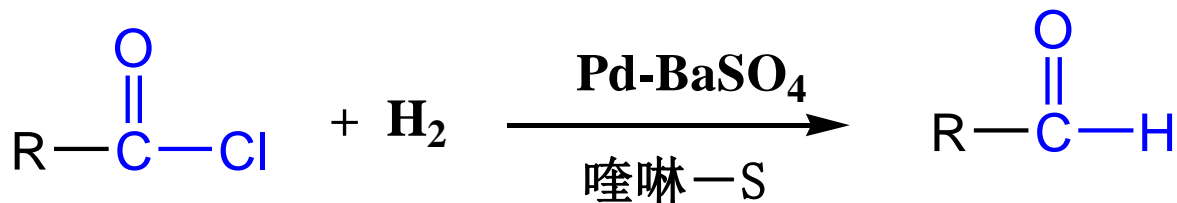
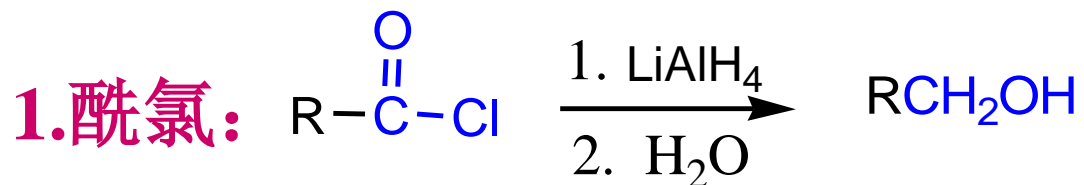


(二) 与格利雅试剂的反应



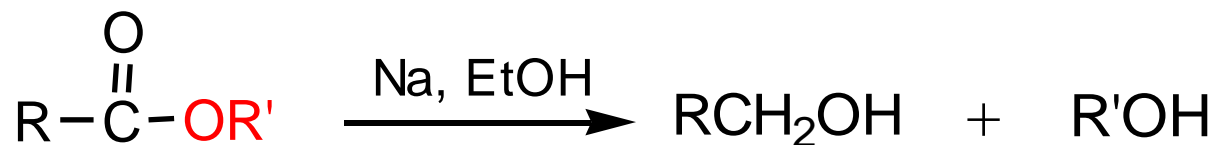
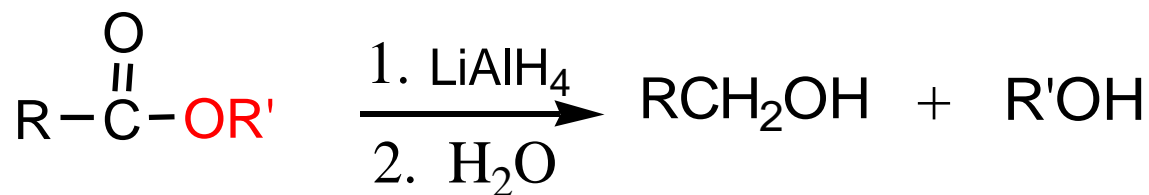
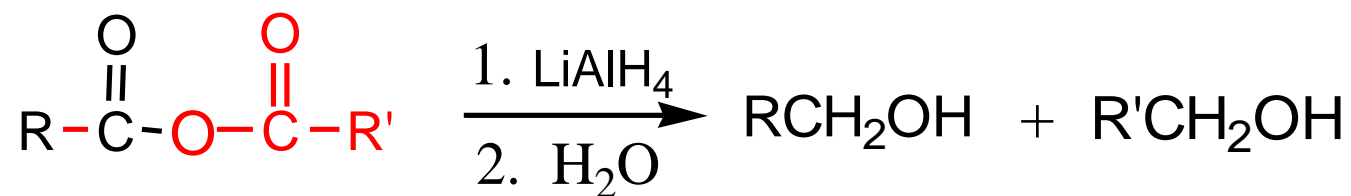


(三) 酰基化合物的还原



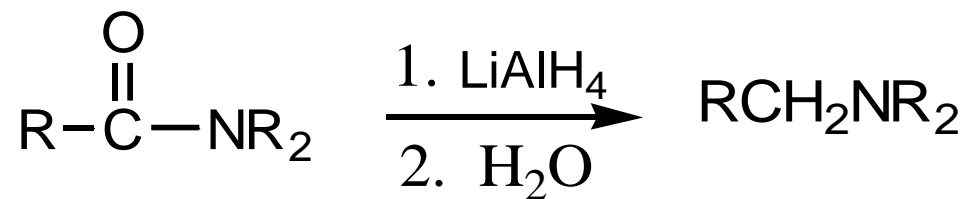
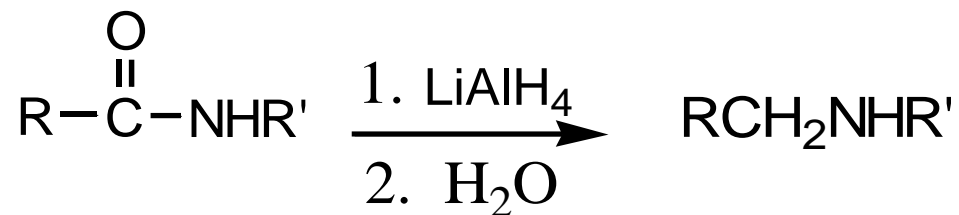
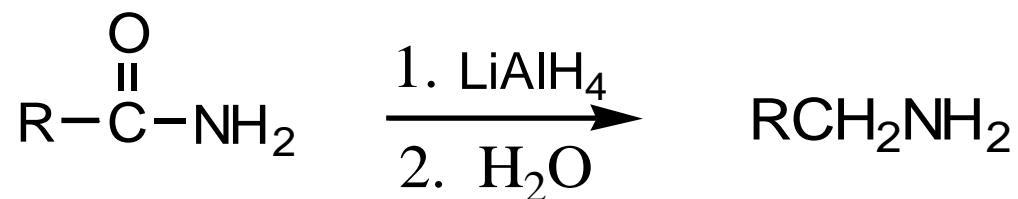


2. 酸酐、酯还原成醇





3. 酰胺还原到胺

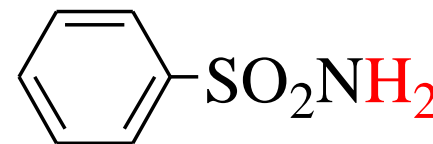
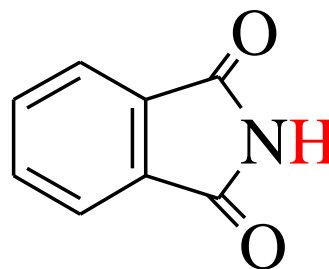
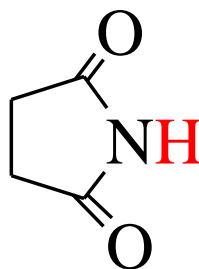




(四) 酰胺特性

1. 酰胺的酸碱性

酰胺的碱性比氨弱，为什么？



pKa 34

~15.1

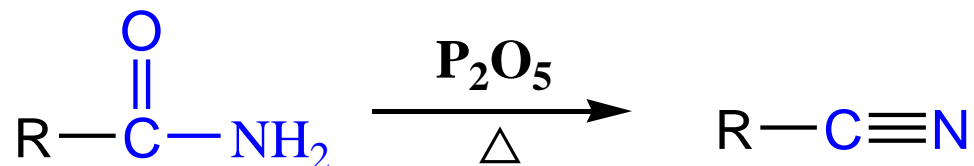
~9.6

~8.3

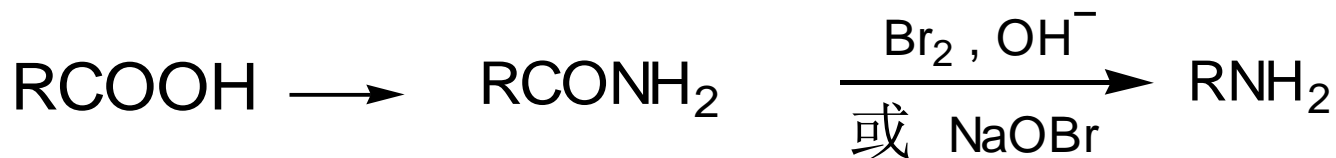
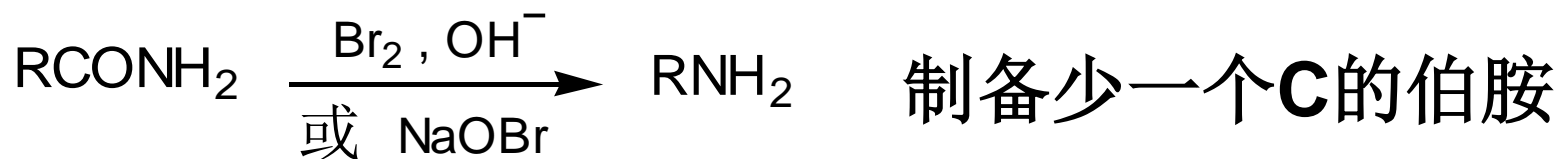
~10



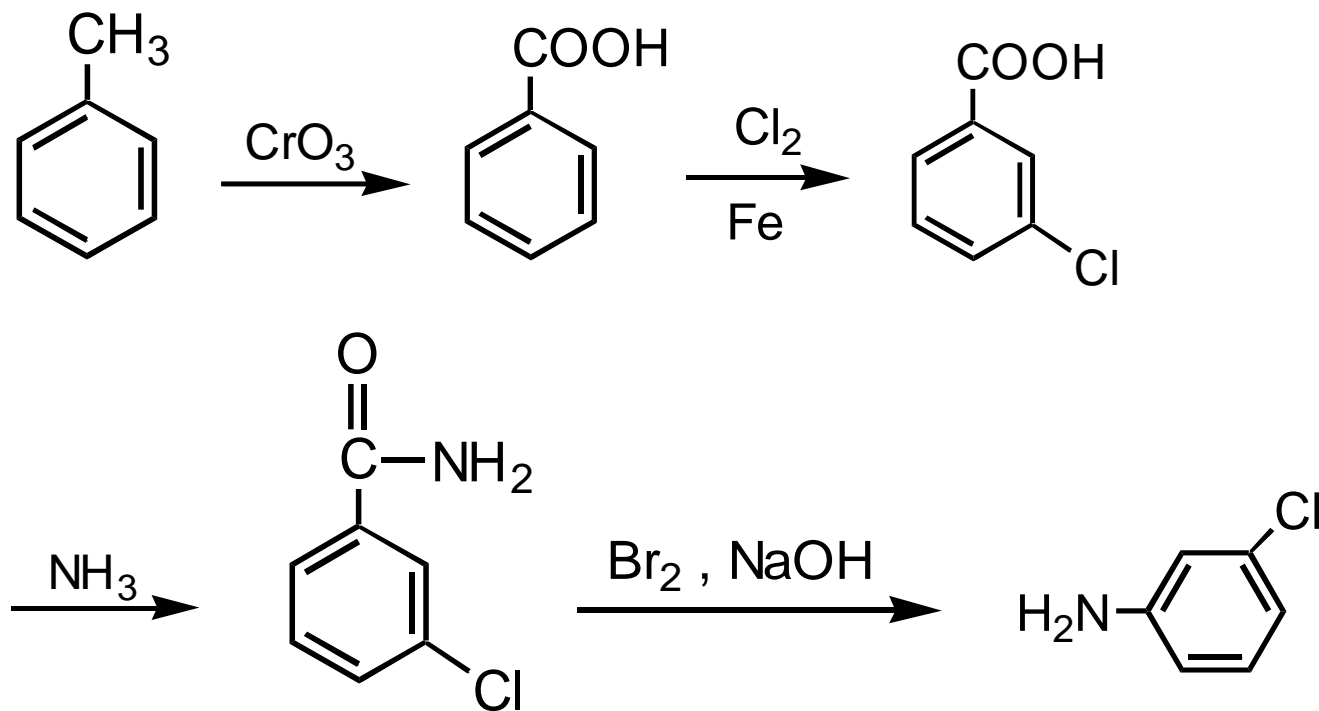
2. 酰胺的脱水反应



3. 霍夫曼（Hofmann）降级反应



练习：从 Cc1ccccc1 合成 Nc1ccc(Cl)cc1

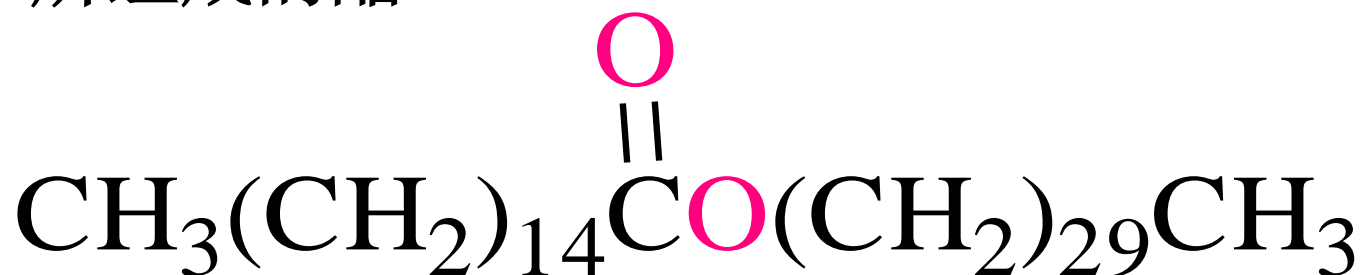




五、油脂和蜡 (Fats and Waxes)

都是直链高级羧酸所成的酯

蜡：含偶数碳原子的高级脂肪酸和高级一元醇所组成的酯

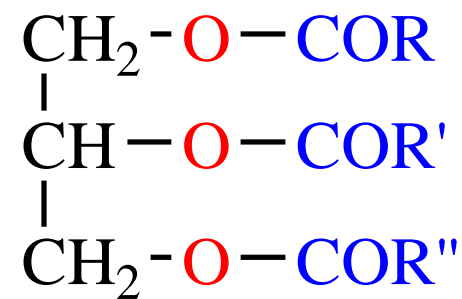


Beeswax

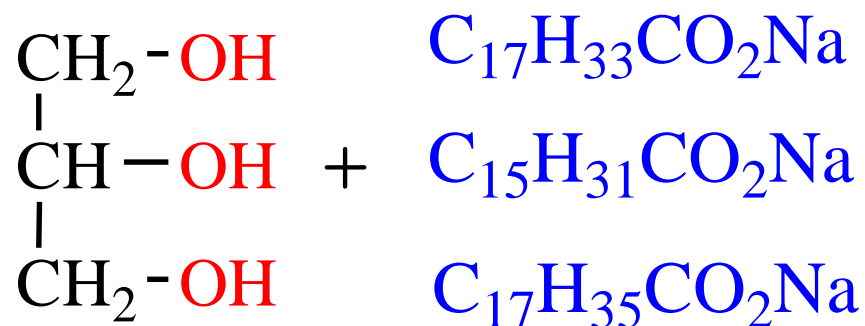
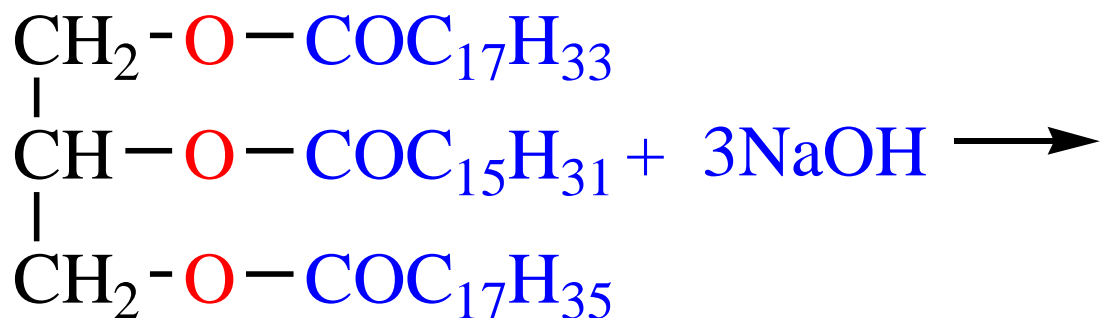
蜂蜡（十六酸三十醇酯）



油脂：含偶数碳原子的高级脂肪酸的甘油酯。常温为液态的叫做油，固态或半固态的是脂



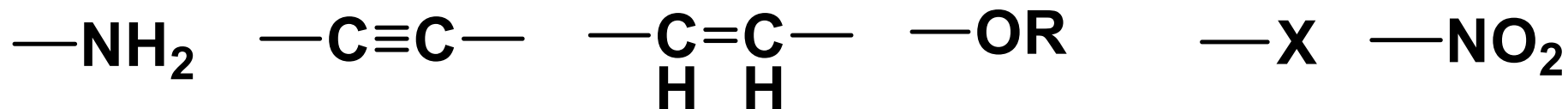
油脂的皂化（酯的碱性水解）



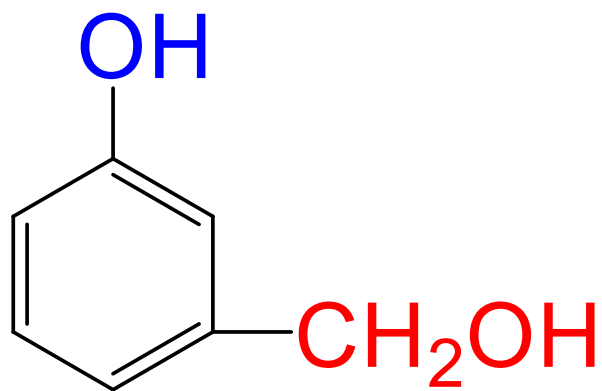


六、多官能团化合物的命名

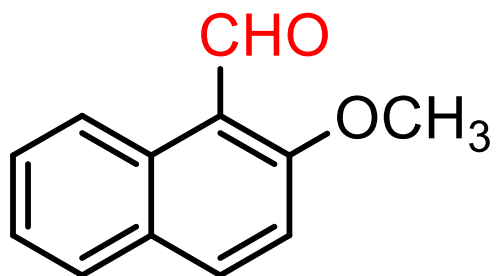
一般常用的取代基团的先后次序



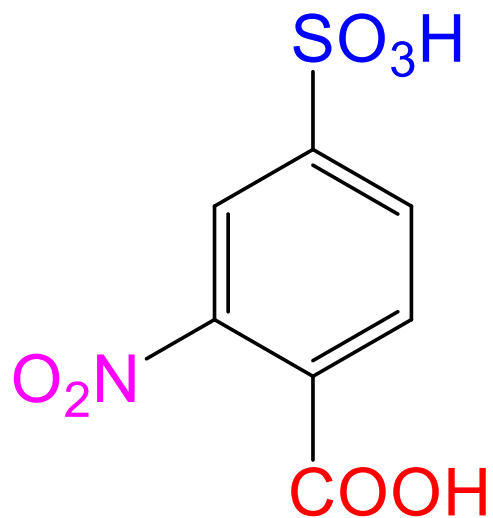
排在前面的为母体，其余作为取代基



3-羟基苯甲醇



2-甲氧基-1-萘甲醛



2-硝基-4-磺酸基苯甲酸



■ 羧酸的性质

酸性，衍生物的生成，脱羧反应， α -氢的反应

■ 衍生物的性质

酰卤、酸酐、酯、酰胺的稳定性

酰胺的特性（**hofmann**降级反应）

作业



P_{350} 1 6 9 10

11 ① ② ⑦~⑩

13 ②③