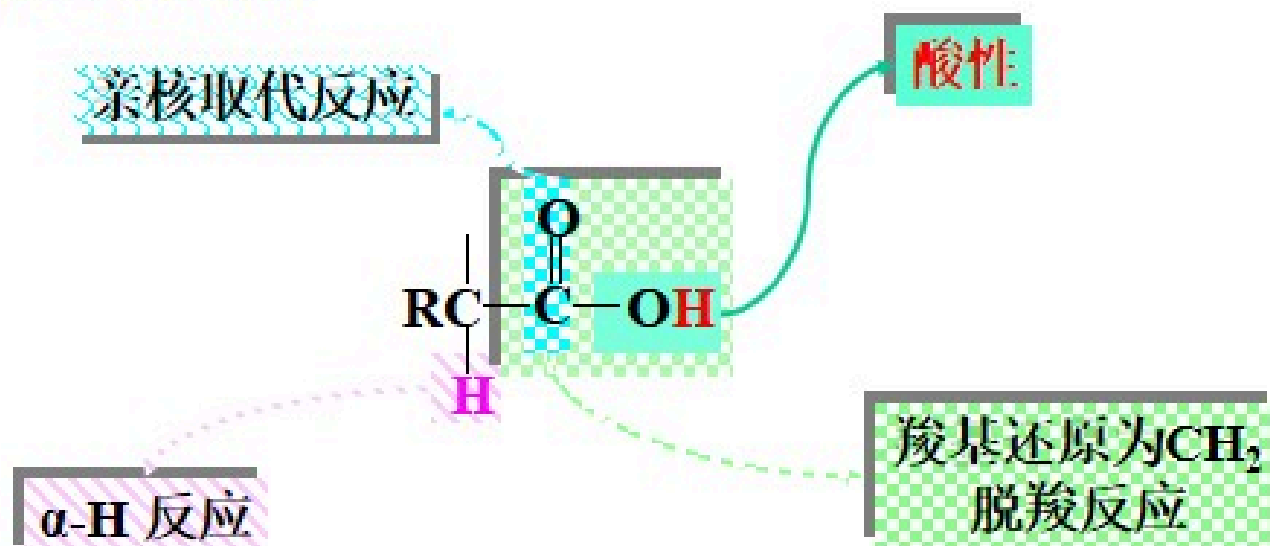


## 11. 羧酸和取代羧酸

### 11.4 羧酸的化学性质

羧酸的主要化学性质：

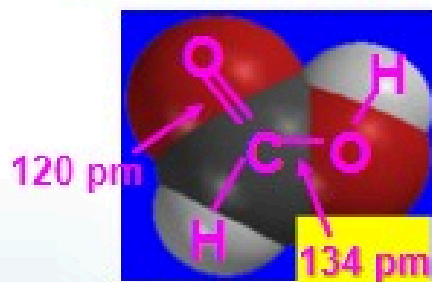


## 11. 羧酸和取代羧酸

### 11.4 羧酸的化学性质

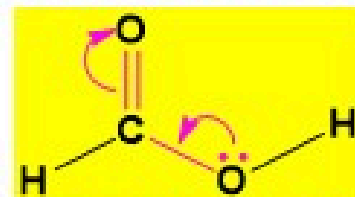
羧基的结构特点:

以甲酸为例:  $\text{HCOOH}$



甲酸分子是平面的!

羧基中的p- $\pi$ 共轭: 3原子4电子的共轭体系



-OH的O提供一对孤对电子参与p- $\pi$ 共轭

羧基的  
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——反应活性低于醛酮中的C=O  
 $\rightarrow$  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

## 11. 羧酸和取代羧酸

## 11.4 羧酸的化学性质

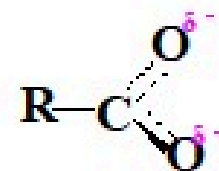
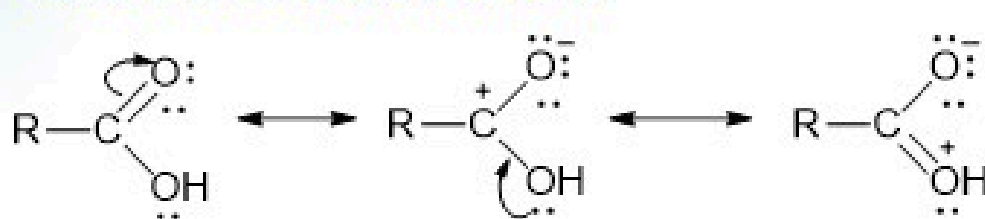
### 11.4.1 酸性

#### (1) 羧酸的结构



由于 $p-\pi$ 共轭效应，使羧基中的碳氧双键失去了典型的羰基性质，其亲核性比醛酮中的小，同时也使羧基中的羟基质子的解离能力趋强，导致羧酸的酸性比醇的强。

羧酸分子也可用共振式表示：

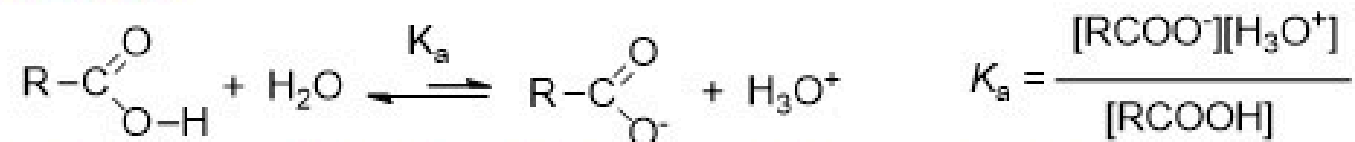


羧酸根离子的结构特点

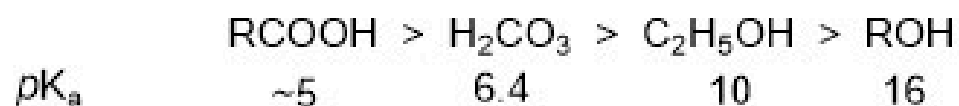
## 11. 羧酸和取代羧酸

### 11.4 羧酸的化学性质

#### (2) 羧酸的酸性



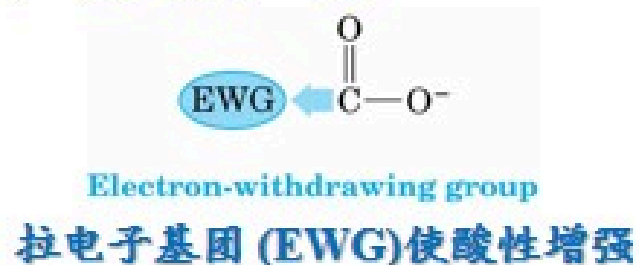
大多数无取代基的羧酸都是弱酸，它们的 $pK_a$ 在4~5之间。



## 11. 羧酸和取代羧酸

## 11.4 羧酸的化学性质

### (3) 取代基对酸性的影响



**RCOO<sup>-</sup>越趋中性则越稳定, RCOOH的酸性就越强!**

**哪些因素可以影响RCOO<sup>-</sup>的稳定性呢?**

## 11. 羧酸和取代羧酸

### 11.4 羧酸的化学性质

#### 1. 诱导效应的影响

▶ 邻近羧基的拉电子基团使酸性增强，给电子基团则使酸性减弱。

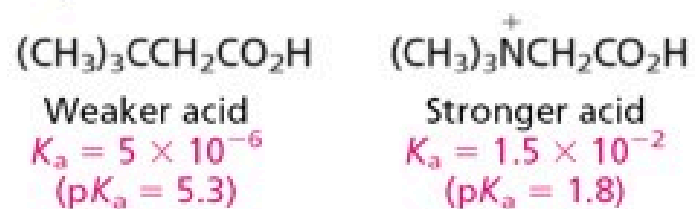
	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	$\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$	$\text{Cl}_3\text{CCOOH}$	
$\text{p}K_{\text{a}}$	4.76	2.86	1.26	0.64	具有叠加性

	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCOOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	
$\text{p}K_{\text{a}}$	2.86	4.0	4.52	4.82	具有衰减性

## 11. 羧酸和取代羧酸

### 11.4 羧酸的化学性质

#### ► 阳离子具有强的拉电子能力



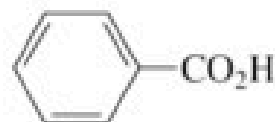
#### ► 电负性: $\text{sp C} > \text{sp}^2 \text{C} > \text{sp}^3 \text{C}$



( $\text{p}K_a$  4.8)



( $\text{p}K_a$  4.3)



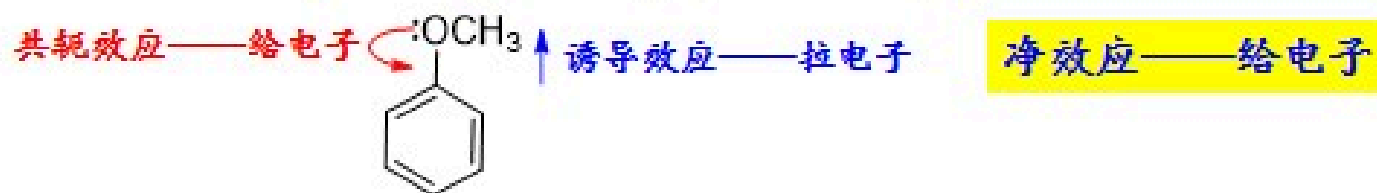
( $\text{p}K_a$  4.2)

## 11. 羧酸和取代羧酸

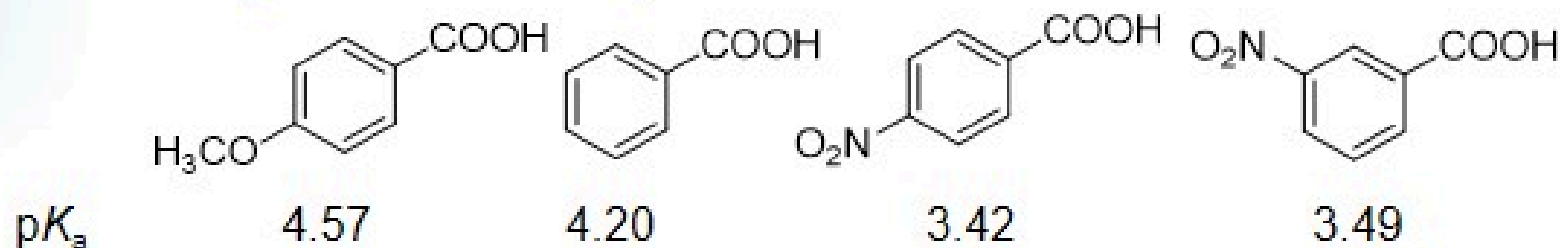
## 11.4 羧酸的化学性质

### 2. 共轭效应的影响

共轭效应也可以影响酸性，但还需同时考虑诱导效应。



例如：综合考虑之下，苯甲酸对位的 $-\text{OCH}_3$ 是给电子基团，使酸性减弱； $-\text{NO}_2$ 则是强拉电子基团，使酸性增强。间位取代基的共轭效应受阻。





## 11. 羧酸和取代羧酸

### 11.4 羧酸的化学性质

#### 3. 场效应的影响

场效应是通过空间传递的静电作用。诱导效应是一种通过键链传递的静电作用。

例如：

按一般诱导效应与酸性的关系判断，化合物2的酸性应该比1的强，但是实际结果却相反，这大约是场效应所致：

