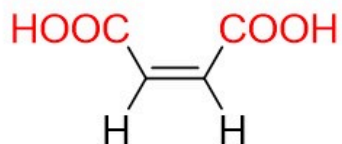


11. 羧酸和取代羧酸

11.1 羧酸的分类和命名

二元羧酸是取分子中含有两个羧基的最长碳链为主链，称为某二酸。



顺-2-丁烯二酸
cis-2-butenedioic acid



反-1,4-环己烷二甲酸
trans-cyclohexane-1,4-dicarboxylic acid

11. 羧酸和取代羧酸

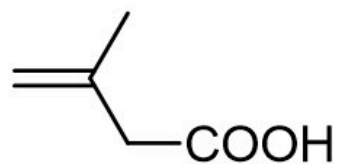
11.1 羧酸的分类和命名

羧酸系统命名中的主要原则：

- (1) 含-**COOH**的最长碳链为主链，编号一般从羧基开始；
- (2) 若有不饱和键应包含在主链中；
- (3) 在目前已学的官能团中，羧基的位次是最高的，高于羟基和羰基；
- (4) 羧基与环直接相连，命名为“某烷（基）甲酸”。

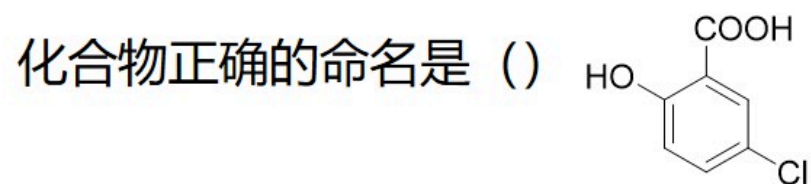
单选题 1分

化合物正确的命名是 ()



- ☐ A 2-甲基-1-丁烯
- ☒ B 3-甲基-3-丁烯酸
- ☐ C 2-甲基丙烯酸
- ☐ D 2-甲基-2-丙烯酸

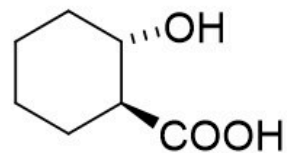
单选题 2分



- ☐ A 4-氯-2-羧基苯酚
- ☐ B 3-氯-6-羟基苯甲酸
- ☒ C 5-氯-2-羟基苯甲酸
- ☐ D 2-羟基-5-氯苯甲酸

多选题 4分

化合物的正确命名是 ()



- ☐ A 反-2-羟基环己烷甲酸
- ☒ B (1S, 2S)-2-羟基环己基甲酸
- ☐ C (1R, 2S)-2-羟基环己基甲酸
- ☒ D 反-1-羟基-2-环己基酸

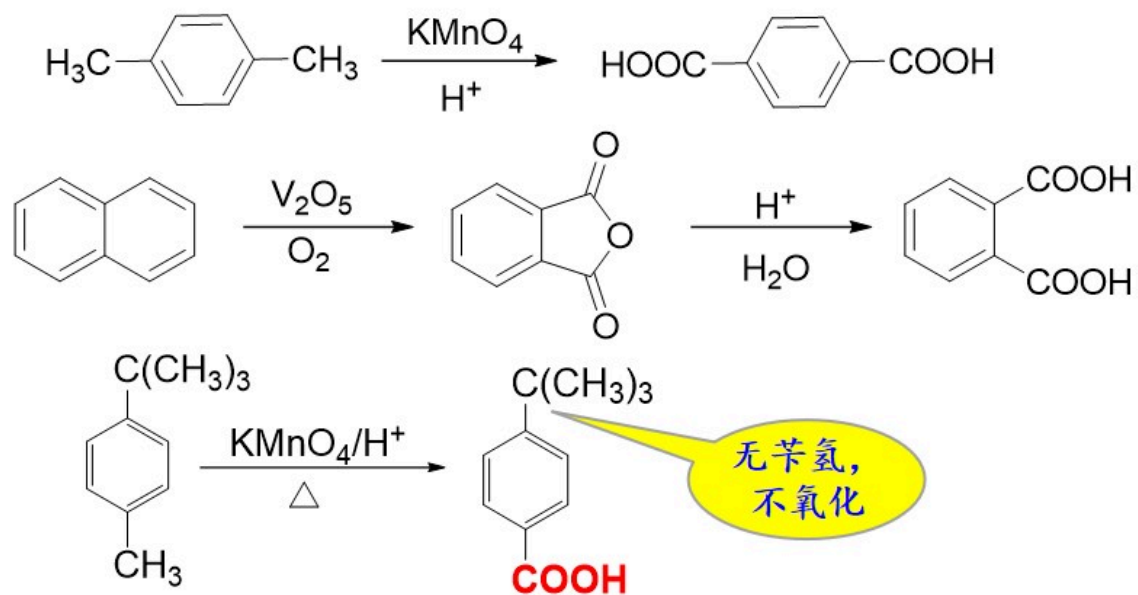
11. 羧酸和取代羧酸

11.3 羧酸的制备

11.3.1. 氧化法

氧化法是最直接和最普遍使用的方法。

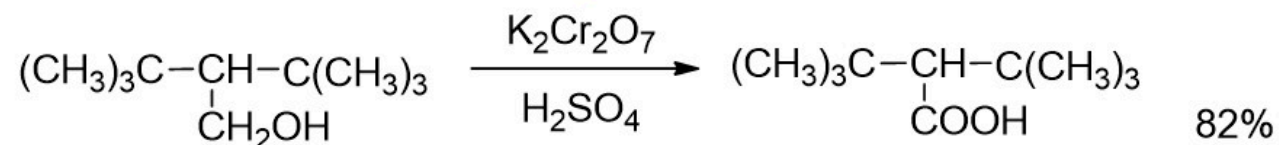
例如，以石油（或煤）为原料工业生产羧酸主要用氧化法：



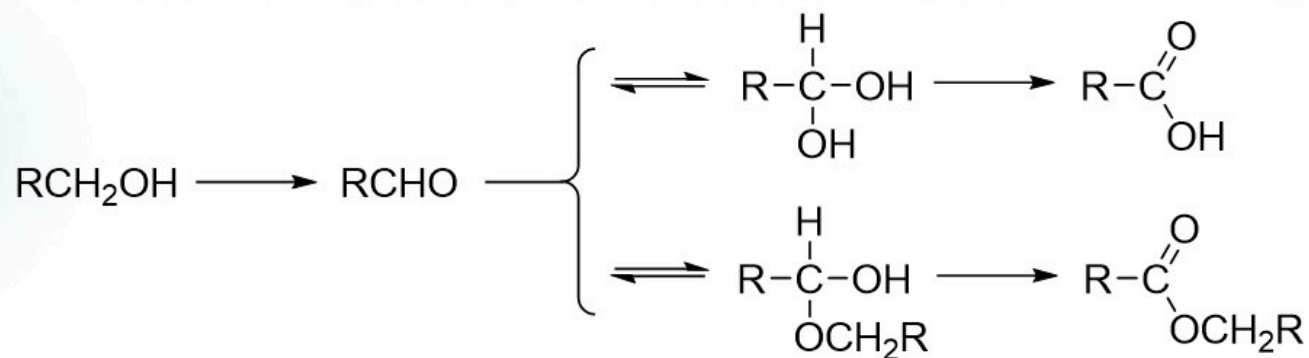
11. 羧酸和取代羧酸

11.3 羧酸的制备

低级的脂肪酸常由伯醇氧化制备，由醇氧化制备羧酸是最普遍的方法：



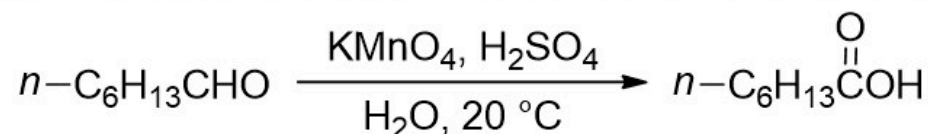
在此反应过程中，有时把中间体醛分离出来后再氧化，以便加速氧化过程：



11. 羧酸和取代羧酸

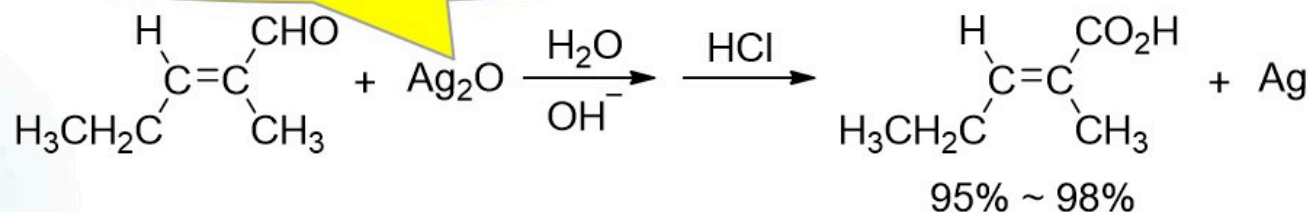
11.3 羧酸的制备

醛容易氧化生成相应的羧酸，但较少使用，只在醛容易得到时采用。

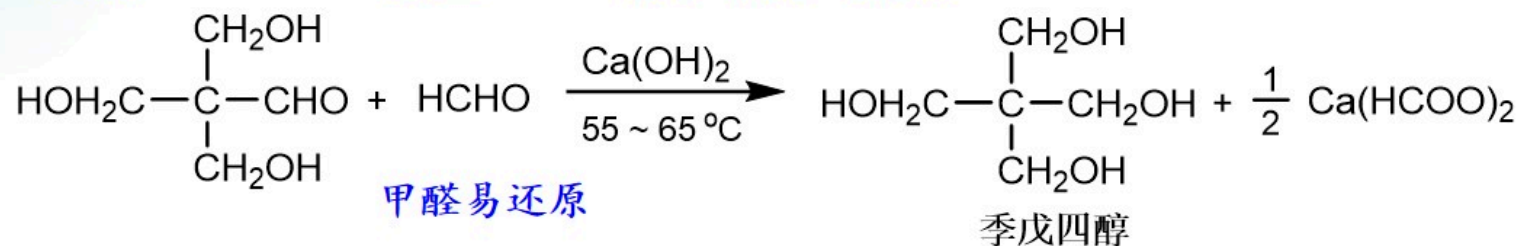


76% ~ 78%

温和氧化剂，不氧化C=C键



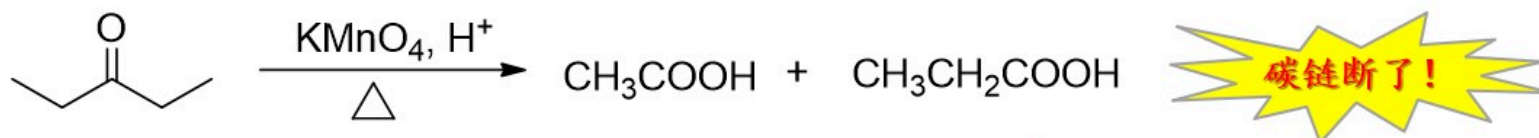
交错Cannizzaro反应——“牺牲甲醛”策略



11. 羧酸和取代羧酸

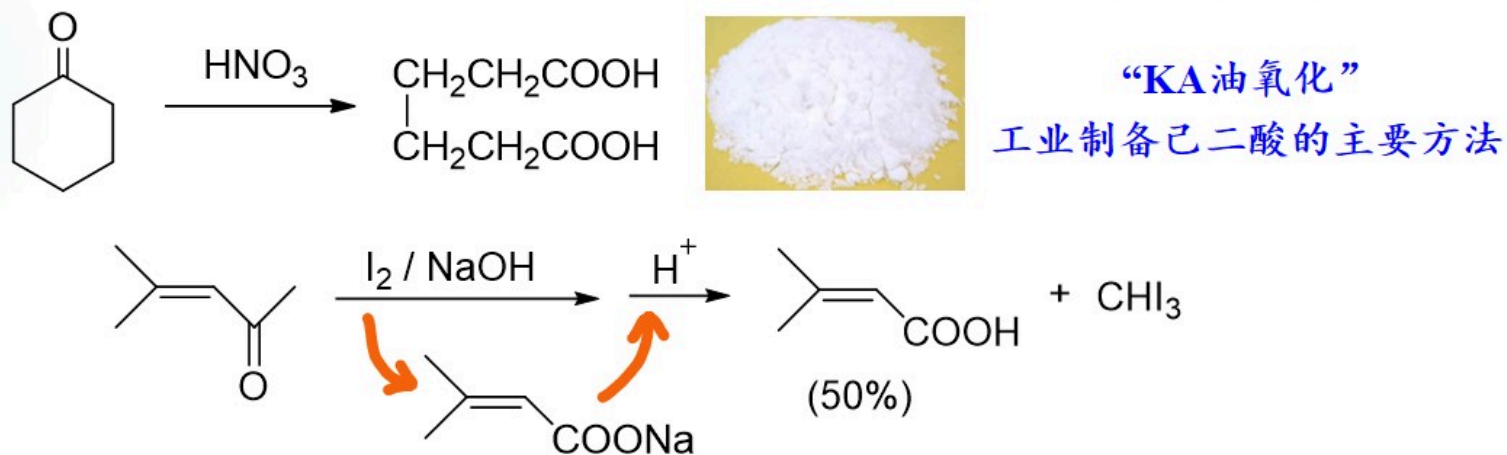
11.3 羧酸的制备

酮一般不易被氧化，但在强氧化剂作用下会发生碳链断裂，形成羧酸：



因为生成了两种不同羧酸，分离提纯困难，所以**没有通用的合成价值**。

基于分离提纯的便利，此法一般用于一些**特殊结构酮**的氧化成羧酸，例如：



单选题 2分

如果需要将丙酮转变为羧酸，下列试剂中无效的是（）

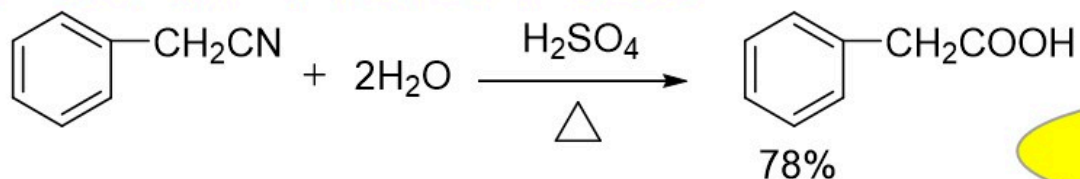
- ☐ A I_2/NaOH
- ☐ B KMnO_4/H^+
- ☒ C Ag_2O
- ☐ D HNO_3

11. 羧酸和取代羧酸

11.3 羧酸的制备

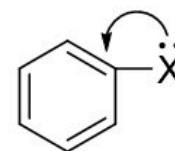
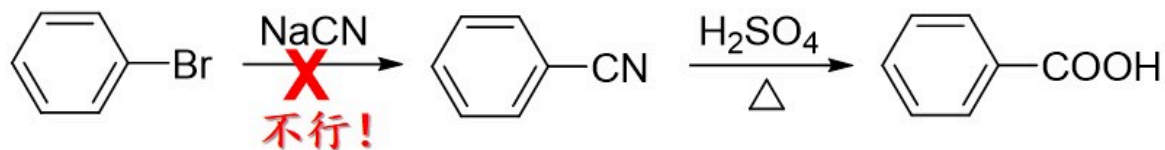
11.3.2 水解法

腈的水解是合成羧酸的重要方法之一，在中性条件下腈不容易水解，但在酸或碱催化下可很快水解成羧酸。



注意反应的碱性条件
——生成羧酸盐！

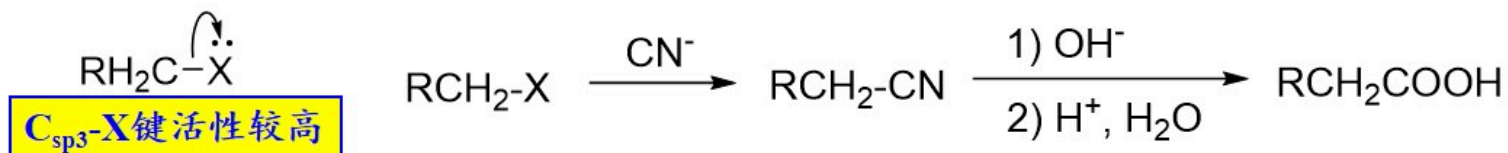
练习：可以通过下面的合成路线制备苯甲酸吗？



p-π共轭导致C-X键
反应活性低

11. 羧酸和取代羧酸

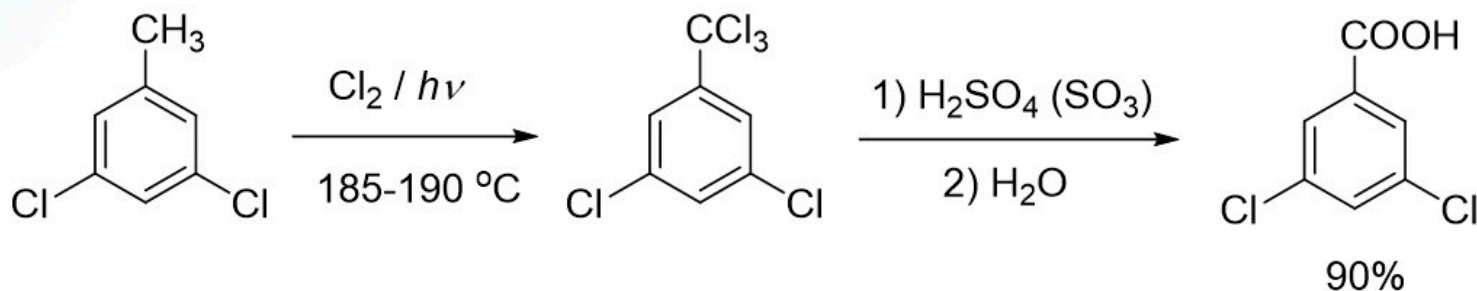
11.3 羧酸的制备



从一级卤代烷制备腈的产率很高，但二、三级卤代烷产率不太好，特别是三级卤代烷主要生成消去产物，不能生成相应的腈，例如：



三个卤原子位于同一个碳原子上的多卤代烃水解也生成羧酸。

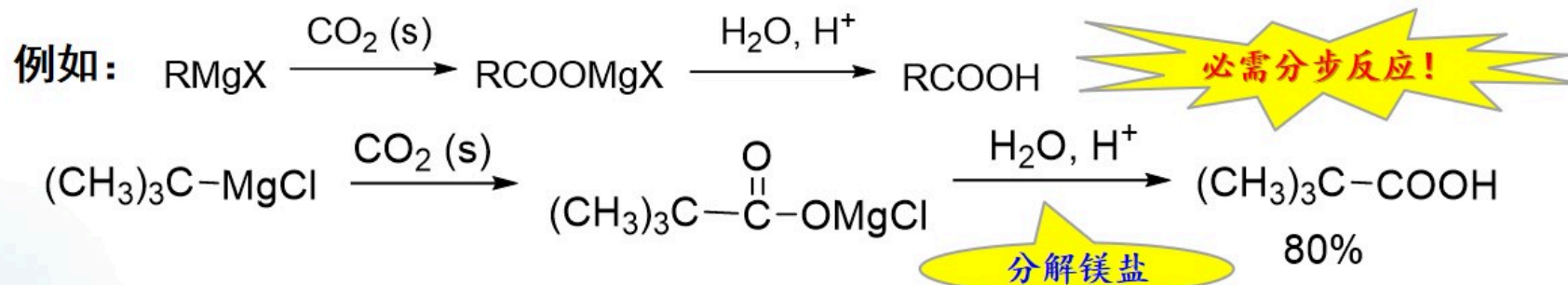


11. 羧酸和取代羧酸

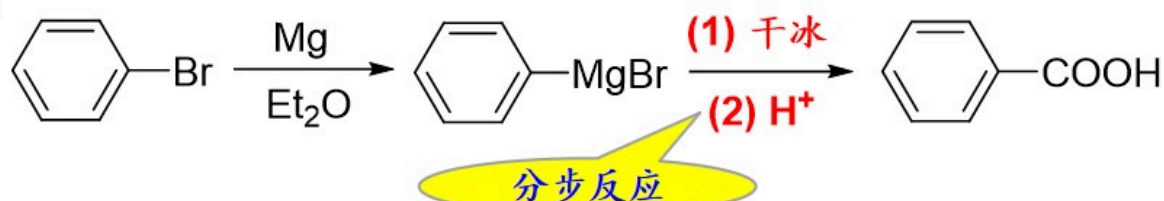
11.3 羧酸的制备

11.3.3 羧化法

金属有机试剂与干冰发生亲核加成生成羧酸盐，经质子酸化处理转变为羧酸。



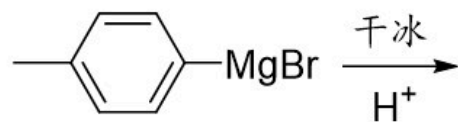
格氏试剂遇水即分解！



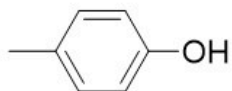
局限性：反应物不能含有OH, NH, SH 或 C=O等官能团——会与格氏试剂反应！

单选题 2分

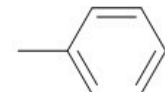
格氏试剂在下列反应中会生成什么？



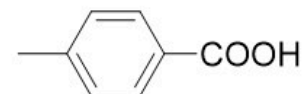
A



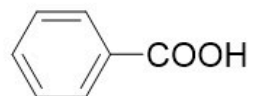
B



C



D



多选题 4分

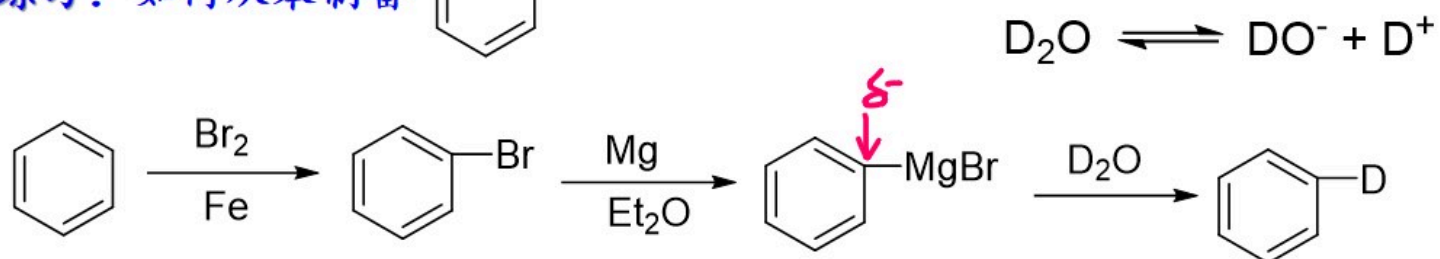
下列两步反应的主要产物: $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br} \xrightarrow[\text{无水 Et}_2\text{O}]{\text{Mg}} ? \xrightarrow{\text{D}_2\text{O}} ?$

- ☒ A $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{MgBr}$
- ☐ B $\text{ClMg}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{MgBr}$
- ☒ C $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3\text{D}-\text{D}$
- ☐ D $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3\text{D}-\text{OD}$
- ☐ E $\text{D}-\text{C}_6\text{H}_3\text{D}-\text{D}$

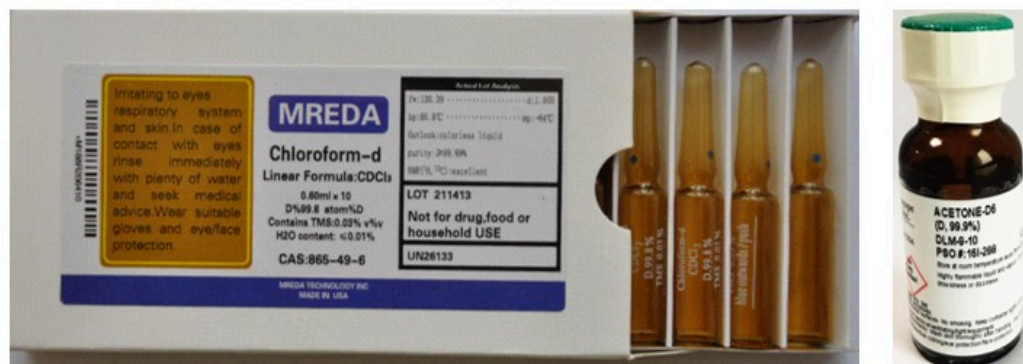
11. 羧酸和取代羧酸

11.3 羧酸的制备

练习：如何从苯制备 



有机合成中，制备氘代试剂的一种重要方法。

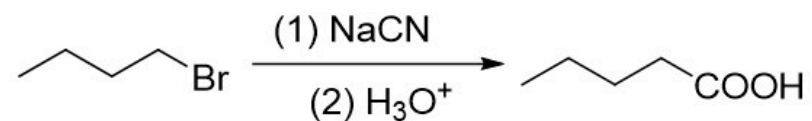


11. 羧酸和取代羧酸

11.3 羧酸的制备

小结：合成增加一个C的羧酸

(1) 伯卤代烃，不易发生消去反应，可用NaCN法：



(2) 叔卤代烃，易发生消去反应，可用格氏试剂法：

