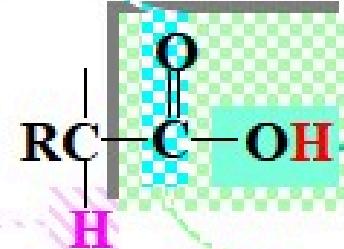


11. 羧酸和取代羧酸

11.4 羧酸的化学性质

羧酸的主要化学性质：

亲核取代反应



酸性

α -H 反应

羧基还原为 CH_2
脱羧反应

11. 羧酸和取代羧酸

11.4 羧酸的化学性质

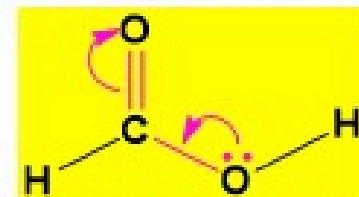
羧基的结构特点：

以甲酸为例：HCOOH



甲酸分子是平面的！

羧基中的p-π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-π共轭

羧基的
p-π共轭

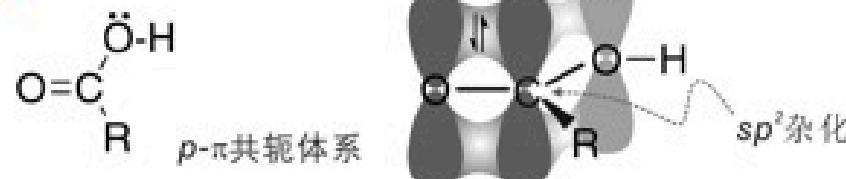
羧基中键长平均化 → 非典型的羧基
 降低了羧基碳的电正性 → 羧基活性下降 → 反应活性低于醛酮中的C=O
 不易发生亲核加成反应
 O-H键极性增大，羧基阴离子稳定性增强 → 羧酸的酸性

11. 羧酸和取代羧酸

11.4 羧酸的化学性质

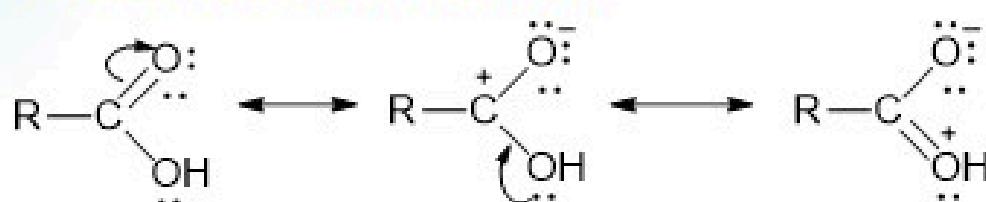
11.4.1 酸性

(1) 羧酸的结构



由于p-π共轭效应，使羧基中的碳氧双键失去了典型的羧基性质，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：

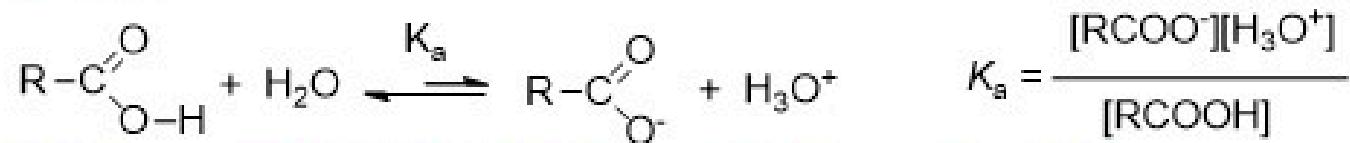


羧酸根离子的结构特点

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。

RCOOH	$>$	H_2CO_3	$>$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$>$	ROH
pK_a	~5	6.4	10	16		

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



Electron-withdrawing group

拉电子基团 (EWG) 使酸性增强



Electron-donating group

给电子基团(EDG) 使酸性减弱

RCOO⁻越趋中性则越稳定，RCOOH的酸性就越强！

哪些因素可以影响RCOO⁻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。

	CH_3COOH	ClCH_2COOH	Cl_2CHCOOH	Cl_3CCOOH
pK_a	4.76	2.86	1.26	0.64
	$\text{CH}_3\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}} \text{COOH}$	$\text{CH}_3\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{CH}}{\text{CH}}} \text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_2\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}} \text{COOH}$
pK_a	2.86	4.0	4.52	4.82

具有叠加性

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



Weaker acid

$$K_a = 5 \times 10^{-6} \quad (\text{p}K_a = 5.3)$$

Stronger acid

$$K_a = 1.5 \times 10^{-2} \quad (\text{p}K_a = 1.8)$$

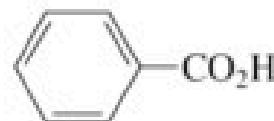
► 电负性: $\text{sp C} > \text{sp}^2 \text{ C} > \text{sp}^3 \text{ C}$



$$(\text{p}K_a 4.8)$$



$$(\text{p}K_a 4.3)$$



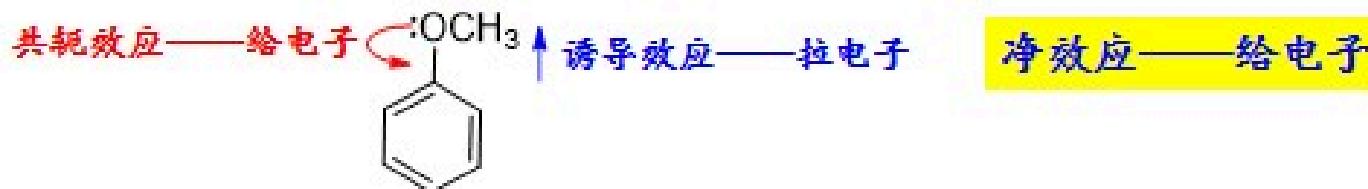
$$(\text{p}K_a 4.2)$$

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-OCH₃是给电子基团，使酸性减弱；-NO₂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。

<chem>Oc1ccc(C(=O)O)cc1</chem>	<chem>C(=O)c1ccc(O)cc1</chem>	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(C(=O)O)cc1</chem>	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(C(=O)O)cc1</chem>
pK _a 4.57	4.20	3.42	3.49

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：

