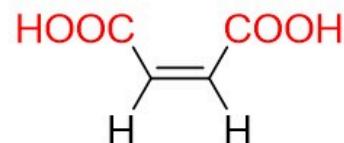


11. 羧酸和取代羧酸

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

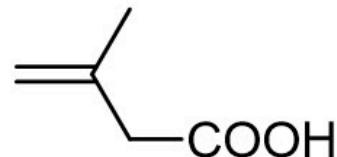
11.1 羧酸的分类和命名

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

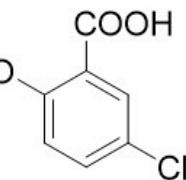
化合物正确的命名是 ()



- 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

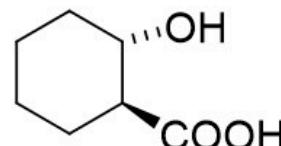
化合物正确的命名是 ()



- 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

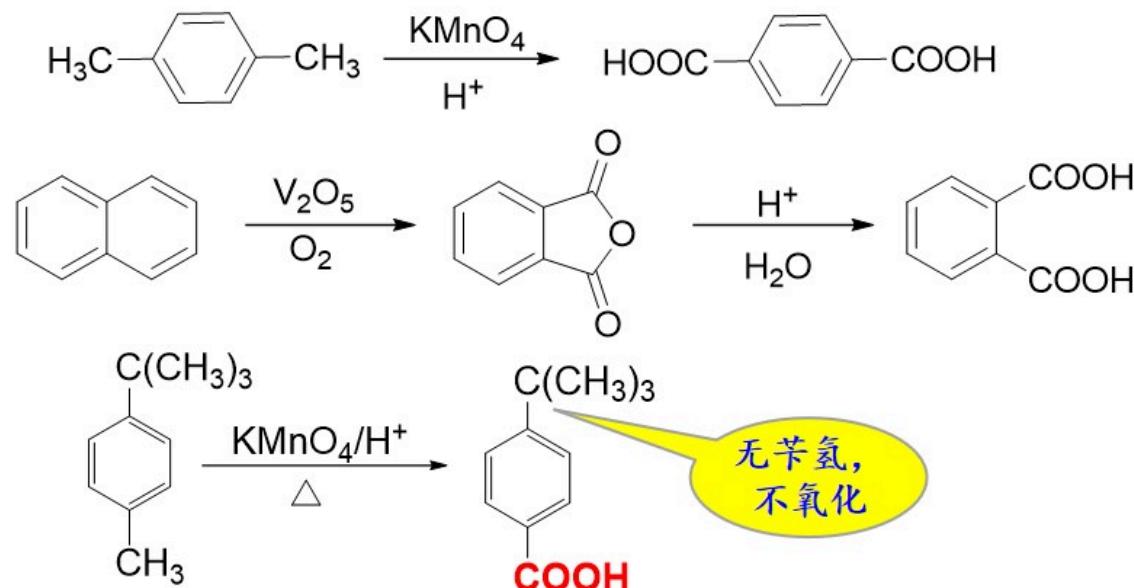
11. 羧酸和取代羧酸

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。

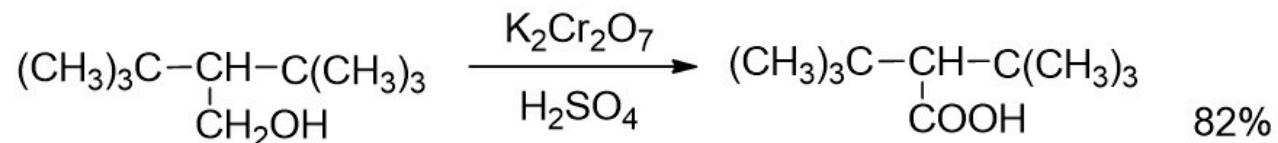
例如，以石油（或煤）为原料工业生产羧酸主要用氧化法：



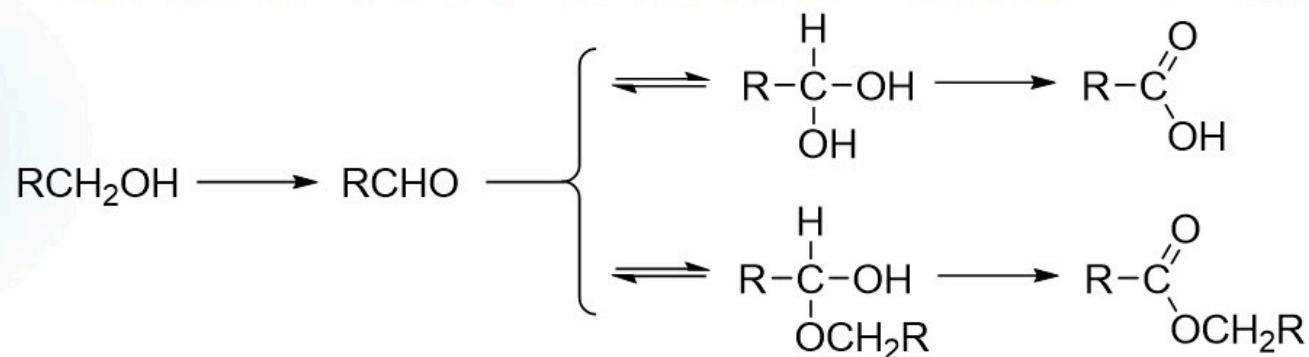
11. 羧酸和取代羧酸

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：



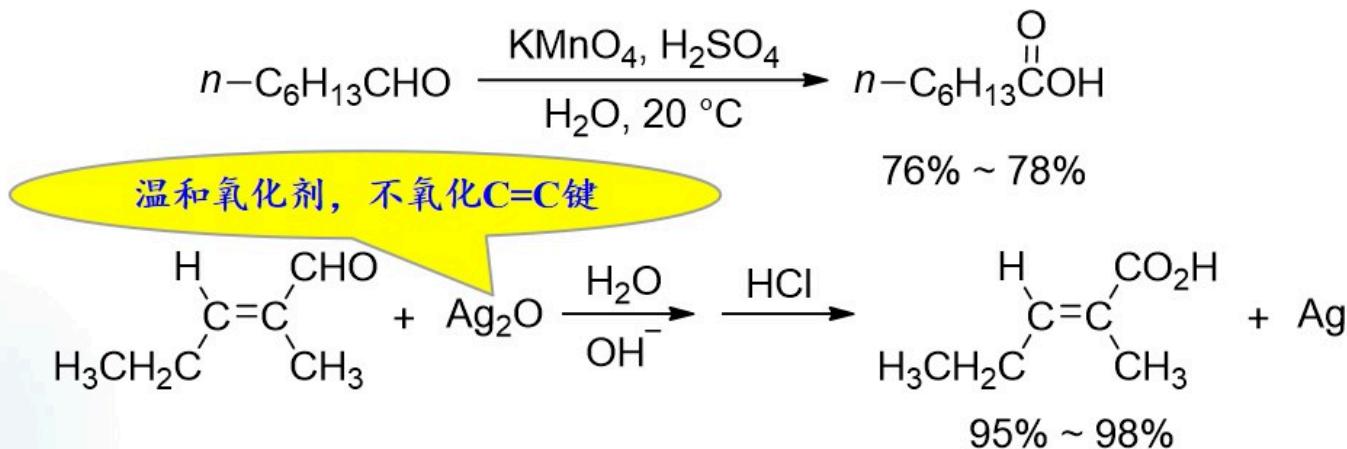
在此反应过程中，有时把中间体醛分离出来后再氧化，以便加速氧化过程：



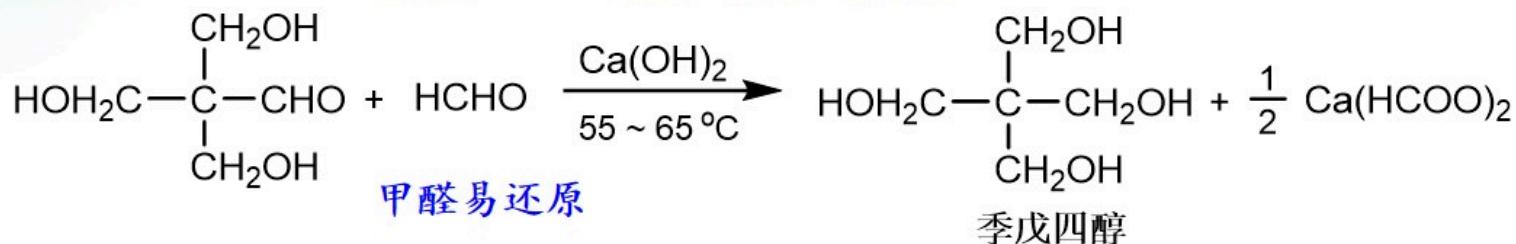
11. 羧酸和取代羧酸

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。



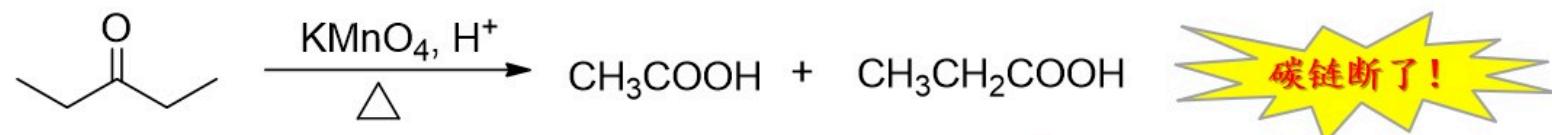
交错Cannizzaro反应——“牺牲甲醛”策略



11. 羧酸和取代羧酸

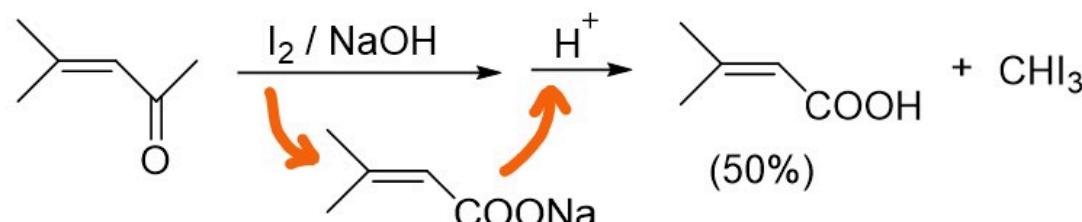
11.3 羧酸的制备

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（）

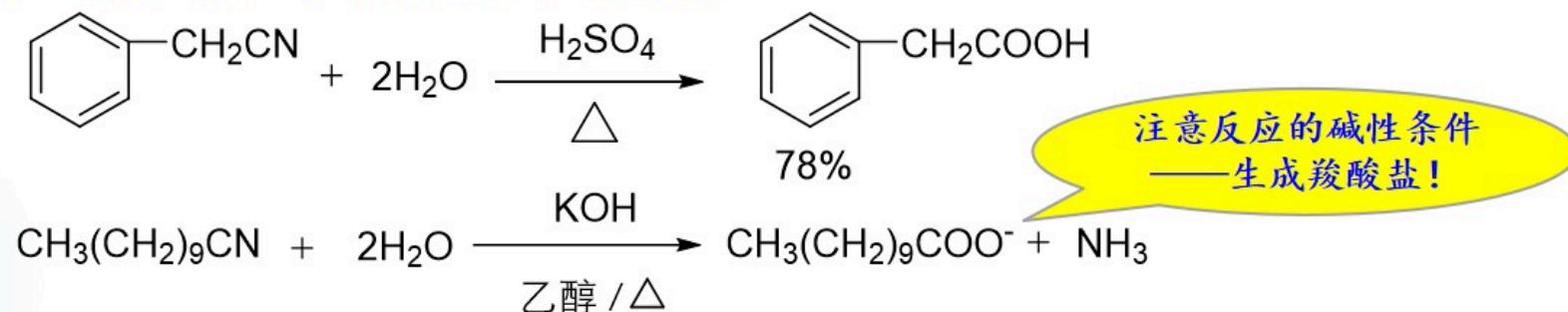
- A $I_2/NaOH$
- B $KMnO_4/H^+$
- C Ag_2O
- D HNO_3

11. 羧酸和取代羧酸

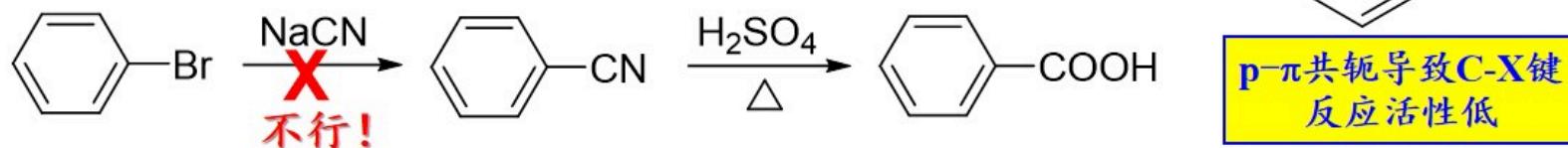
11.3 羧酸的制备

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。

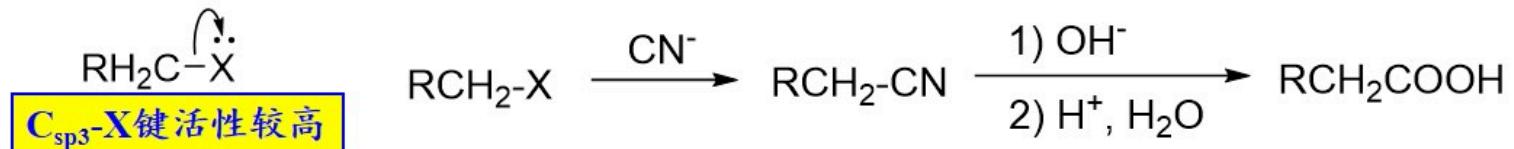


练习：可以通过下面的合成路线制备苯甲酸吗？



11. 羧酸和取代羧酸

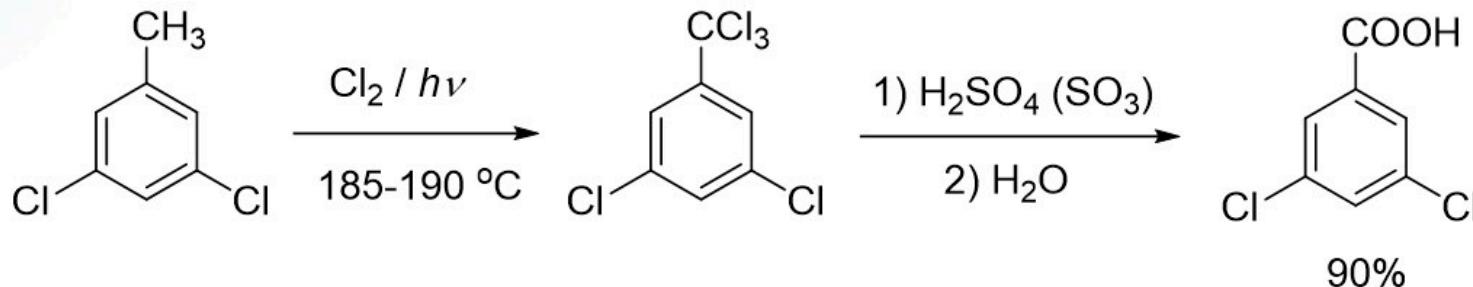
11.3 羧酸的制备



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。

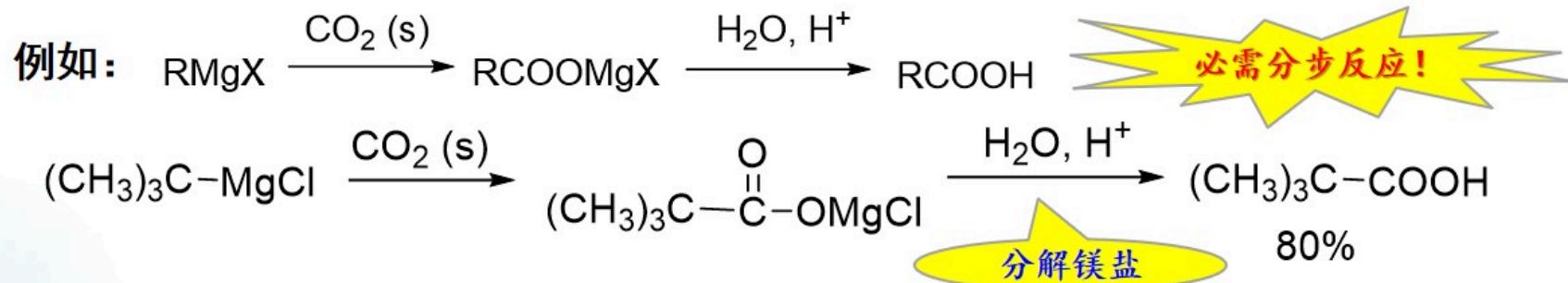


11. 羧酸和取代羧酸

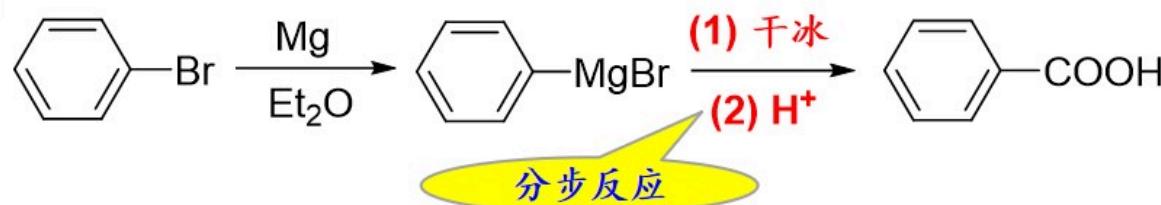
11.3 羧酸的制备

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

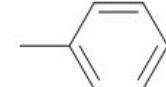
格氏试剂在下列反应中会生成什么？



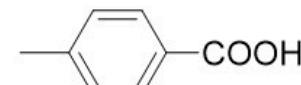
A



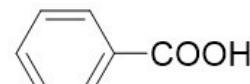
B



C

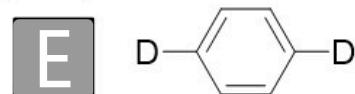
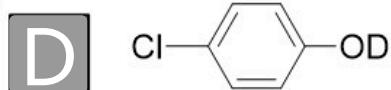
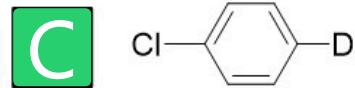
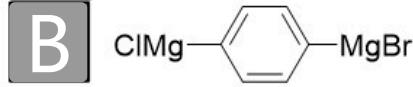
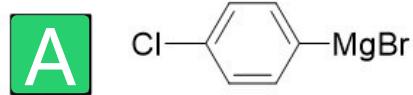


D



多选题 4分

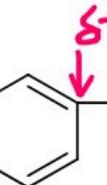
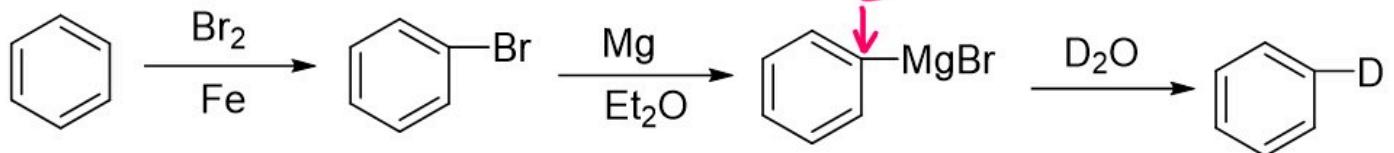
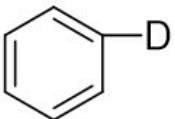
下列两步反应的主要产物: $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br} \xrightarrow[\text{无水 Et}_2\text{O}]{\text{Mg}} ? \xrightarrow{\text{D}_2\text{O}} ?$



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。

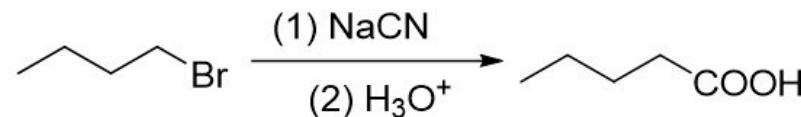


11. 羧酸和取代羧酸

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：

