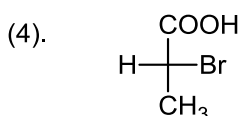
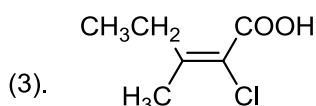
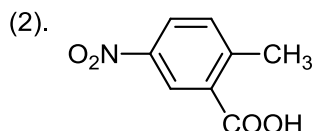
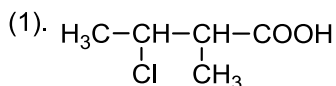


第十二章 羧酸

课本插题

问题 12-1 系统命名下列有机化合物:



解答: (1). 3-chloro-2-methylbutanoic acid 2-甲基-3-氯丁酸
 (2). 2-methyl-5-nitrobenzoic acid 2-甲基-5-硝基苯甲酸
 (3). (E)-2-chloro-3-methylpent-2-enoic acid (E)-3-甲基-2-氯戊-2-烯酸
 (4). (R)-2-bromopropanoic acid (R)-2-溴丙酸

问题 12-2 试估计下列化合物沸点的高低: 丁烷, 丁醚, 丁醇, 丁酸.

解答: 沸点由高到低为: 丁酸, 丁醇, 丁醚, 丁烷.

问题 12-3 为什么 5 个碳原子以上的醇, 酮, 羧酸在水中的溶解度变得很小?

解答: 碳原子数的增多, 使得分子与水之间的氢键作用减弱.

问题 12-4 试从表 12-2 中总结羧酸结构对其酸性强弱影响的规律.

解答: 吸电子基取代时: 吸电子基距离羧基越近, 吸电子基的数目越多羧酸的酸性越强. 供电子基取代时: 供电子基供电子性越强, 羧酸的酸性越弱.

问题 12-5 说明为什么甲醇对 pH 试纸成中性, 而 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 对 pH 试纸呈酸性的原因.

解答: 乙醇中质子理解的酸性较小, 不足以引起 pH 试纸颜色的变化. 引入三氟乙基后, 其吸电子作用, 使得质子更加容易离去并且生成的氧负离子更加稳定, 其酸性可使 pH 试纸变色.

问题 12-6 解释下列现象:

(1). 对硝基苯甲酸比苯甲酸的酸性强; (2). 间碘苯甲酸比对碘苯甲酸的酸性强.

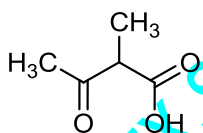
解答: (1). 硝基为强的吸电子集团, 对位的硝基由于其吸电子诱导和吸电子共轭效应, 使得羧基上质子更容易离去. (2). 两个结构中碘原子都有吸电子诱导, 碘原子在对位时, 其供电子的共轭效应通过苯环传递到羧基.

问题 12-7 写出反应方程式, 指出苯甲酸如何变成: (1). 苯甲酸钠, (2). 苯甲酰氯, (3). 苯甲酸丙酯.

解答: 方程式略. (1). 碳酸氢钠, (2). 氯化亚砷, (3). 过量的丙醇, 酸催化.

问题 12-8 有一未知物(A)能与苯肼发生反应, 0.290 g A 需要用 25 mL 0.1 mol L⁻¹ KOH 溶液中和. A 分子的碳链带支链, 能发生碘仿反应, 试推断 A 的结构.

解答: A 的相对分子质量可通过与 KOH 的等物质的量反应来确定为 116. A 中含有 CH₃CO-, COOH, 故此, 还有两个其他的碳原子, 并且含有支链, 它的结构为:

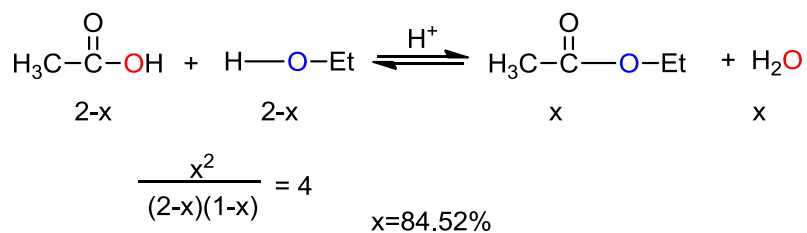


问题 12-9 为什么二氯醋酸与甲醇酯化速率比乙酸快?

解答: 反应机理见课件 23 页, 由于氯原子的吸电子效应, 使羧基中碳原子上的正电性增强, 从而有利于亲核试剂甲醇的进攻, 所以酯化速率加快.

问题 12-9 2 mol 的乙酸和 1 mol 的乙醇酯化时, 根据平衡常数(K=4)计算乙酸乙酯的最高产率, 并指出增加某一反应物的浓度对产品的产率有何影响?

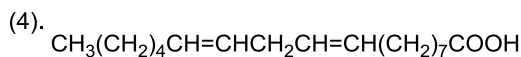
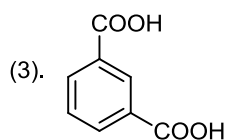
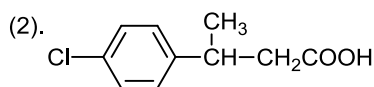
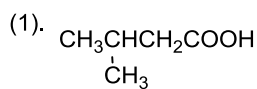
解: 设反应在平衡时生成乙酸乙酯为 x mol:



所以，平衡时乙酸乙酯的最高产率是 84.52%。根据平衡反应原理，增加某一反应物的浓度可提高产率。此反应中醇和酸由等物质的量到乙酸的浓度增加一倍时，产率由 66% 提高到 84.52%。

课本习题:

1. 命名下列化合物或写出结构式:



(5). 4-methylhexanoic acid

(6). 2-hydroxybutanedioic acid

(7). 2-chloro-4-methylbenzoic acid

(8). 3,3,5-trimethyloctanoic acid

解答:

(1). 3-甲基丁酸

(2). 3-(4-氯苯基)丁酸

(3). 间苯二甲酸

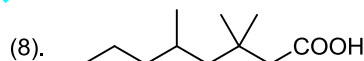
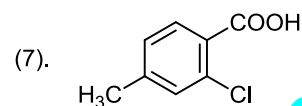
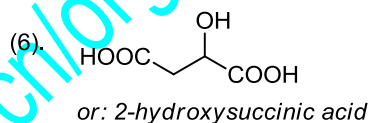
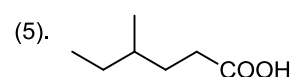
(4). 9,12-十八碳二烯酸

(5). 4-甲基己酸

(6). 2-羟基丁二酸

(7). 2-氯-4-甲基苯甲酸

(8). 3,3,3-三甲基辛酸



2. 试以方程式表示乙酸与下列试剂的反应:

(1). 乙醇

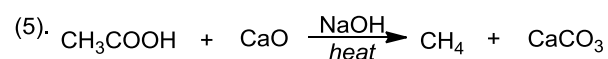
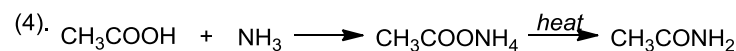
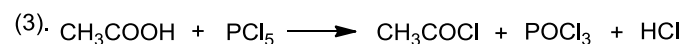
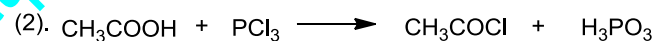
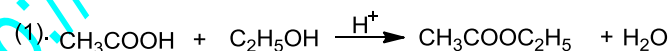
(2). 三氯化磷

(3). 五氯化磷

(4). 氨

(5). 碱石灰热熔

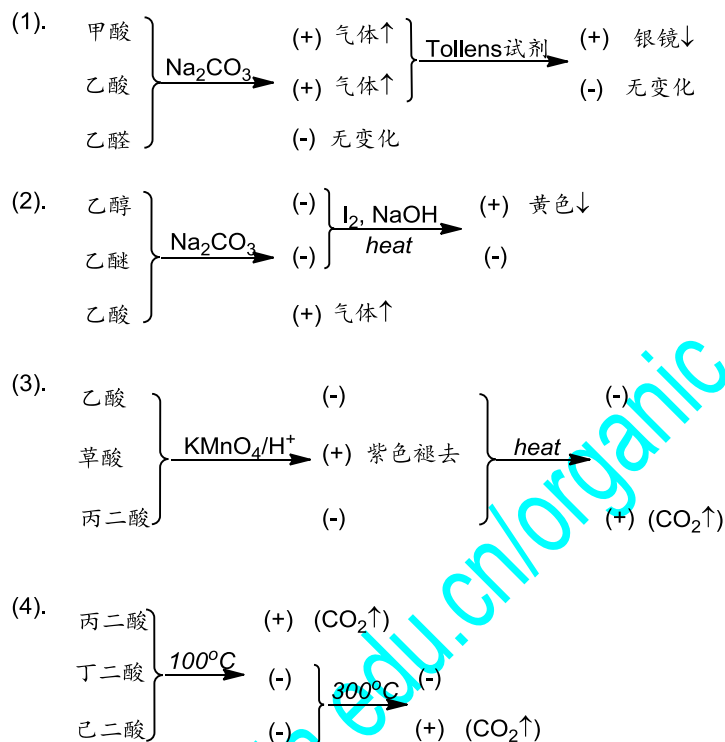
解答:



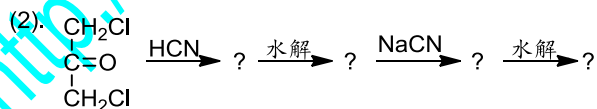
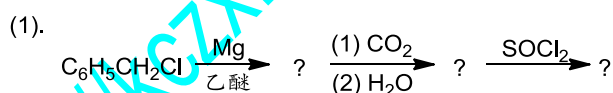
3. 区别下列各组化合物:

- (1). 甲酸、乙酸和乙醛;
- (2). 乙醇、乙醚和乙酸;
- (3). 乙酸、草酸、丙二酸;
- (4). 丙二酸、丁二酸、己二酸

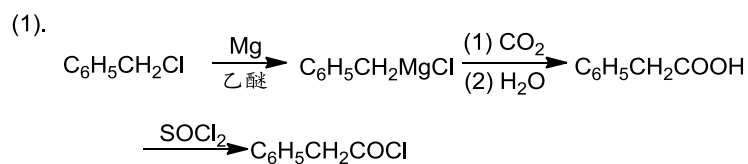
解答:

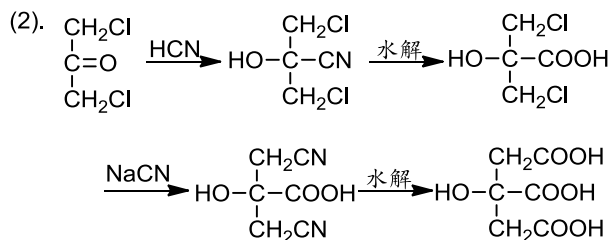


4. 指出下列反应的主要产物:



解答:

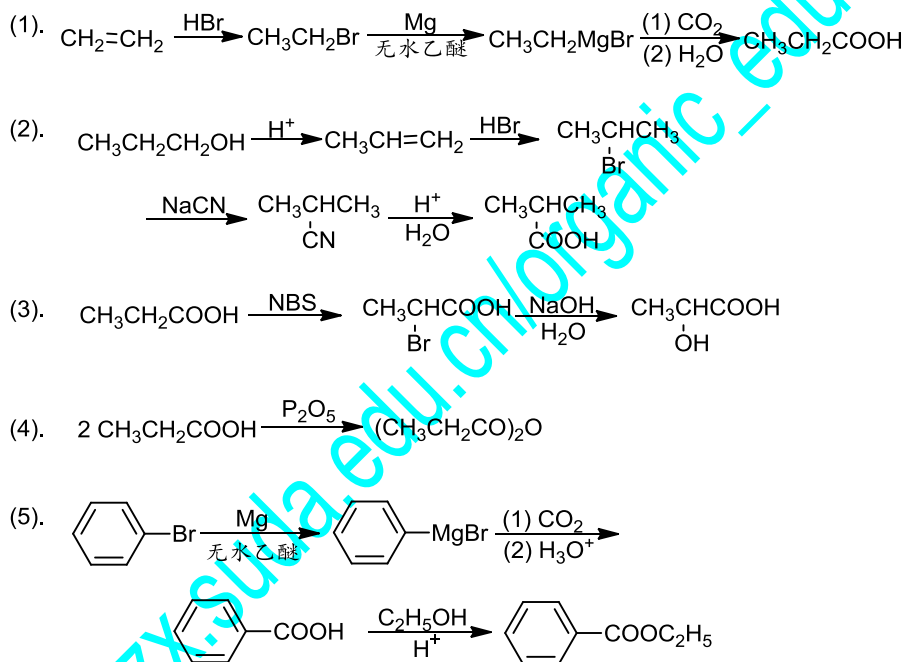




5. 完成下列转变:

- (1). $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$; (2). 正丙醇 \rightarrow 2-甲基丙酸; (3). 丙酸 \rightarrow 乳酸;
 (4). 丙酸 \rightarrow 丙酮; (5). 溴苯 \rightarrow 苯甲酸乙酯.

解答:



6. 化合物甲、乙、丙的分子式都是 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, 甲与碳酸钠作用放出二氧化碳, 乙和丙不能, 但在氢氧化钠溶液中加热后可水解, 在乙的水解液蒸馏出的液体有碘仿反应, 试推测甲、乙、丙的结构.

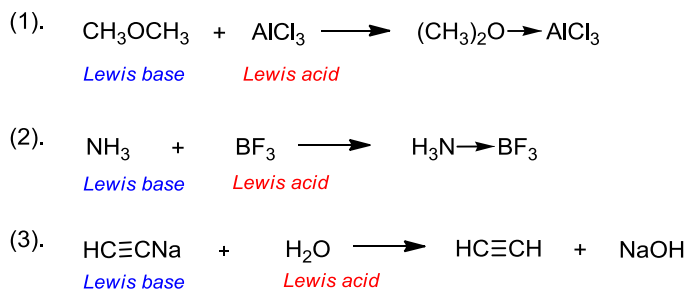
解答:

甲: 丙酸; 乙: 甲酸乙酯; 丙: 乙酸甲酯.

7. 指出下列反应中的酸和碱.

- (1). 二甲醚和无水三氯化铝; (2). 氨和三氟化硼; (3). 乙炔钠和水.

解答:



8. (1) 按照酸性降低的次序排列下列化合物:

- ① 乙炔、氨、水;
 ② 乙醇、乙酸、环戊二烯、乙炔.

解答:

- ① 水>乙炔>氨;
 ② 乙酸>环戊二烯>乙醇>乙炔.

(2) 按照碱性降低的次序排列下列离子:

- ① CH_3^- , CH_3O^- , $\text{CH}\equiv\text{C}^-$;
 ② CH_3O^- , $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^-$.

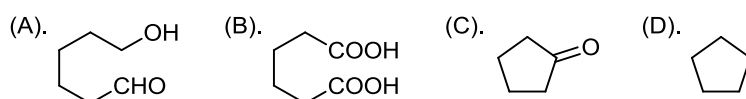
解答:

- ① $\text{CH}_3^- > \text{CH}\equiv\text{C}^- > \text{CH}_3\text{O}^-$;
 ② $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^- > (\text{CH}_3)_2\text{CHO}^- > \text{CH}_3\text{O}^-$.

9. 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ 的化合物(A), 氧化后得(B) $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. (B)能溶于碱, 若与乙酐(脱水剂). 一起蒸馏则得化合物(C). (C)能与苯肼作用, 用锌汞齐及盐酸处理得化合物(D). 后者的分子式为 C_5H_{10} , 写出(A), (B), (C), (D)的构造式.

解答:

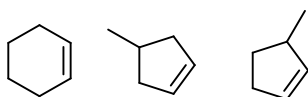
分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ 的化合物 A 含有 1 个不饱和度, 而其氧化物 B 则含有个 2 不饱和度. 产物 D 的分子式为 C_5H_{10} , 也含有 1 个不饱和度.



10. 一个具有旋光性的烃类, 在冷浓硫酸中能使高锰酸钾溶液褪色, 并且容易吸收溴. 该烃经过氧化后变成一个中和当量为 132 的酸. 此酸中的碳原子数目与原来的烃中相同. 求该烃的结构.

解答:

该烃类即可以被 KMnO_4 氧化又可以吸收溴, 说明含有碳碳双键. 由于该烃氧化后形成的酸的碳原子数与烃相同, 说明该烃为环烯化合物. 环烯氧化开环后一般形成二元羧酸, 即分子内含有 4 个氧原子, 由此可以推算出碳氢部分的相对分子质量为 $132 - 4 \times 16 = 68$. 这可以进一步推测出该烃含有 6 个碳原子. 综上所述, 该烃最可能的结构式(不能完全排除烷基取代环丁烯的可能性):



11. 马尿酸是一个白色固体(m.p. 190°C), 它可由马尿中提取, 它的质谱给出分子离子峰 $m/e=179$, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$. 当马尿酸与 HCl 回流, 得到两个晶体 D 和 E. D 微溶于水, m.p. 120°C , 它的 IR 谱在 $3200\sim 2300\text{cm}^{-1}$ 有一个宽谱带, 在 1680cm^{-1} 有一个强吸收峰, 在 1600 、 1500 、 1400 、 750 和 700cm^{-1} 有吸收峰. 以酚酞做指示剂用标准 NaOH 滴定得中和当量为 121 ± 1 . D 不使 Br_2 的 CCl_4 溶液和 KMnO_4 溶液褪色. 但与 NaHCO_3 作用放出 CO_2 . E 溶于水, 用标准 NaOH 滴定时, 分子中有酸性和碱性基团, 元素分析含 N, 相对分子质量为 75, 求马尿酸的结构.

解答:

由马尿酸的分子式 $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$ 可以算出其分子内含有 5 个不饱和度. 由 IR 数据可知, D 分子内含有羧基和一个单取代苯环. 由于 D 的相对分子质量为 122. 所以其结构式应为: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

这一点从 D 与 Br_2 的溶液, KMnO_4 溶液以及 NaHCO_3 溶液中的反应行为可以进一步得到验证.

E 溶于水, 分子内含 N, 且酸性和碱性基团, 说明含氨基和羧基. 考虑到 E 的相对分子质量为 75, 其结构式可能为: $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

从化合物 D 和 E 的结构式可以推出马尿酸的结构式为:

