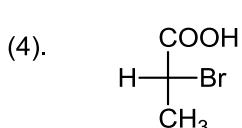
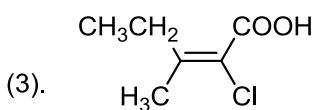
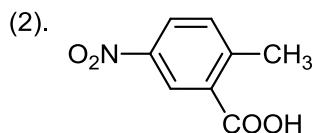
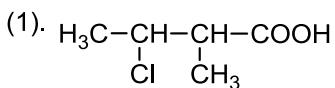


## 第十二章 羧酸

### 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 CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>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.

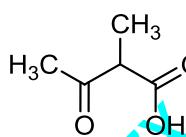
解答: (1). 硝基为强的吸电子集团, 对位的硝基由于其吸电子诱导和吸电子共轭效应, 使得羧基上质子更容易离去. (2). 两个结构中碘原子都有吸电子诱导, 碘原子在对位时, 其供电子的共轭效应通过苯环传递到羧基.

**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). 氯化亚砜, (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<sup>-1</sup> 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 CH<sub>3</sub>CO-, COOH, 故此, 还有两个其他的碳原子, 并且含有支链, 它的结构为:

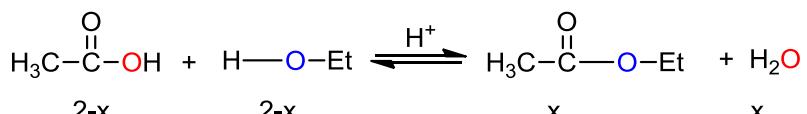


**问题 12-9** 为什么二氯醋酸与甲醇酯化速率比乙酸快?

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 的乙酸酯化时, 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:



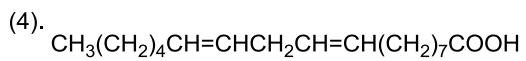
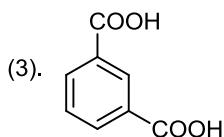
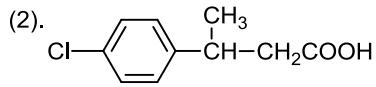
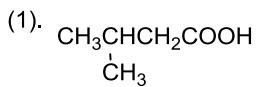
$$\frac{x^2}{(2-x)(1-x)} = 4$$

$x=84.52\%$

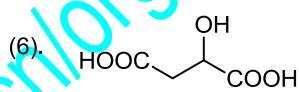
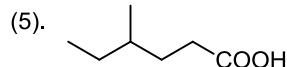
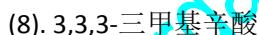
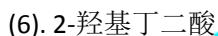
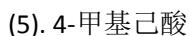
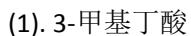
所以，平衡时乙酸乙酯的最高产率是 84.52%。根据平衡反应原理，增加某一反应物的浓度可提高产率。此反应中醇和酸由等物质的量到乙酸的浓度增加一倍时，产率由 66% 提高到 84.52%。

### 课本习题:

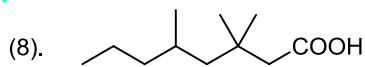
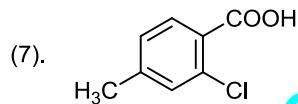
1. 命名下列化合物或写出结构式:



解答:



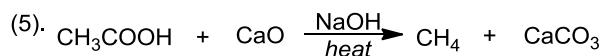
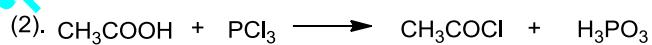
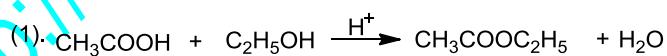
or: 2-hydroxysuccinic acid



2. 试以方程式表示乙酸与下列试剂的反应:



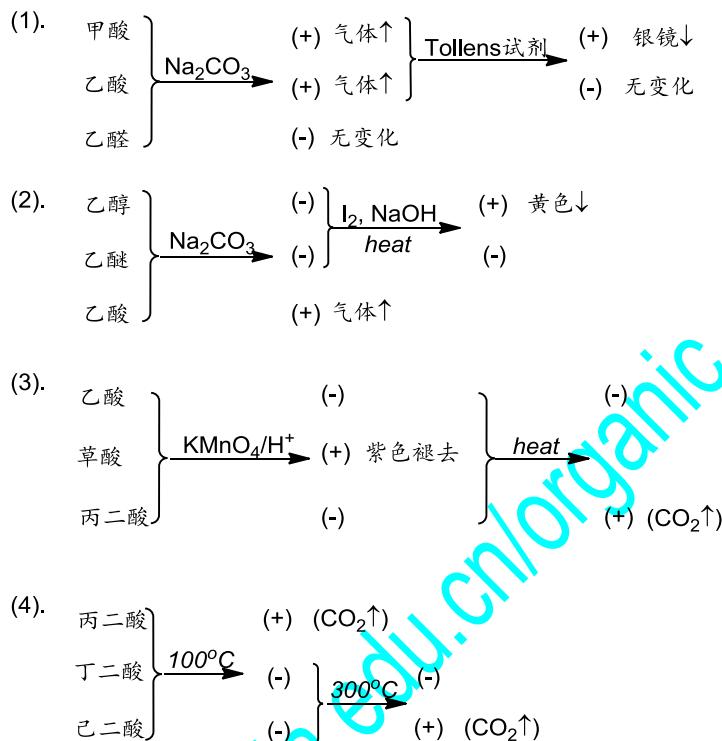
解答:



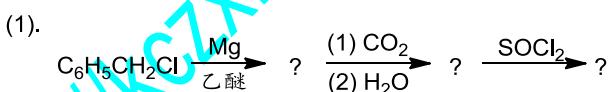
3. 区别下列各组化合物:

- (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

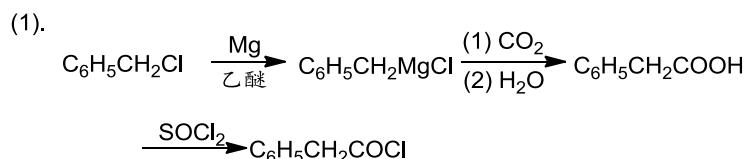
解答：

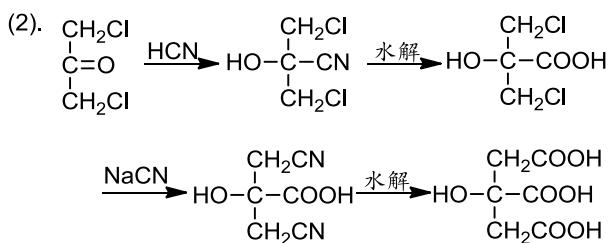


4. 指出下列反应的主要产物：

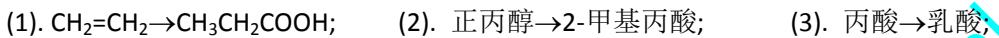


解答：

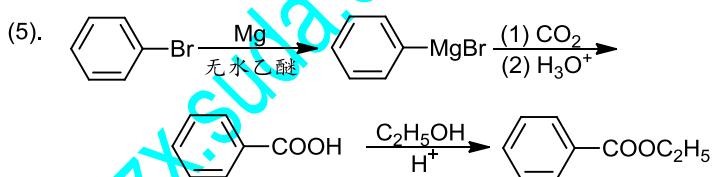
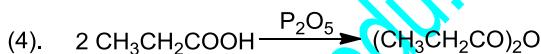
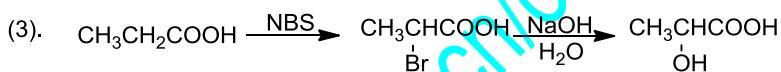
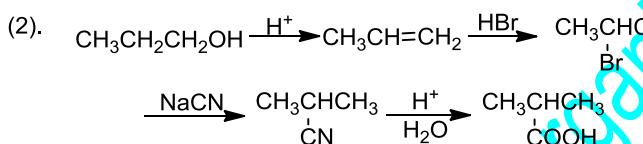




5. 完成下列转变:



解答:

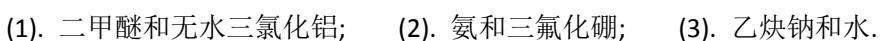


6. 化合物甲、乙、丙的分子式都是  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ , 甲与碳酸钠作用放出二氧化碳, 乙和丙不能, 但在氢氧化钠溶液中加热后可水解, 在乙的水解液蒸馏出的液体有碘仿反应, 试推测甲、乙、丙的结构.

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.



解答:

- (1).  $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{AlCl}_3 \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{O} \rightarrow \text{AlCl}_3$   
*Lewis base*      *Lewis acid*
  
- (2).  $\text{NH}_3 + \text{BF}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3$   
*Lewis base*      *Lewis acid*
  
- (3).  $\text{HC}\equiv\text{CNa} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HC}\equiv\text{CH} + \text{NaOH}$   
*Lewis base*      *Lewis acid*

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

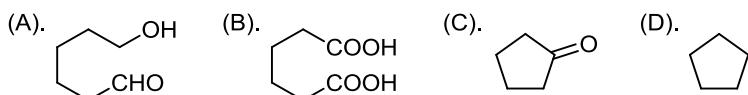
解答:

- 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  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ , 写出(A), (B), (C), (D)的构造式.

解答:

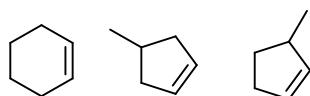
分子式为  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  的化合物 A 含有 1 个不饱和度, 而其氧化物 B 则含有 2 个不饱和度. 产物 D 的分子式为  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ , 也含有 1 个不饱和度.



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  $\text{KMnO}_4$  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( $m.p. 190^\circ\text{C}$ ), 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  $\text{HCl}$  回流, 得到两个晶体 D 和 E. D 微溶于水,  $m.p. 120^\circ\text{C}$ , 它的 IR 谱在  $3200\text{~}2300\text{cm}^{-1}$  有一个宽谱带, 在  $1680\text{ cm}^{-1}$  有一个强吸收峰, 在  $1600$ 、 $1500$ 、 $1400$ 、 $750$  和  $700\text{ cm}^{-1}$  有吸收峰. 以酚酞做指示剂用标准  $\text{NaOH}$  滴定得中和当量为  $121 \pm 1$ . D 不使  $\text{Br}_2$  的  $\text{CCl}_4$  溶液和  $\text{KMnO}_4$  溶液褪色. 但与  $\text{NaHCO}_3$  作用放出  $\text{CO}_2$ . E 溶于水, 用标准  $\text{NaOH}$  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  $\text{Br}_2$  的溶液,  $\text{KMnO}_4$  溶液以及  $\text{NaHCO}_3$  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:

