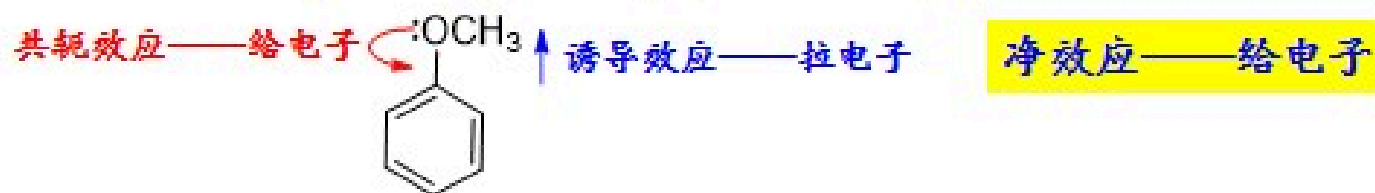


11. 羧酸和取代羧酸

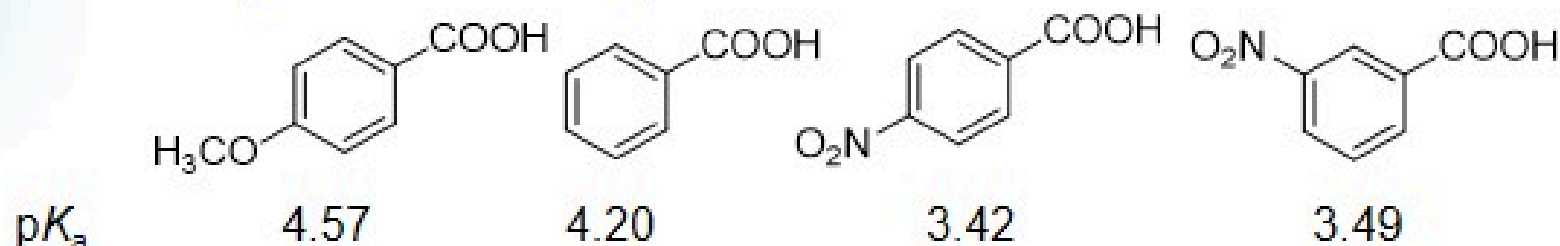
11.4 羧酸的化学性质

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 $-\text{OCH}_3$ 是给电子基团，使酸性减弱； $-\text{NO}_2$ 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。



11. 羧酸和取代羧酸

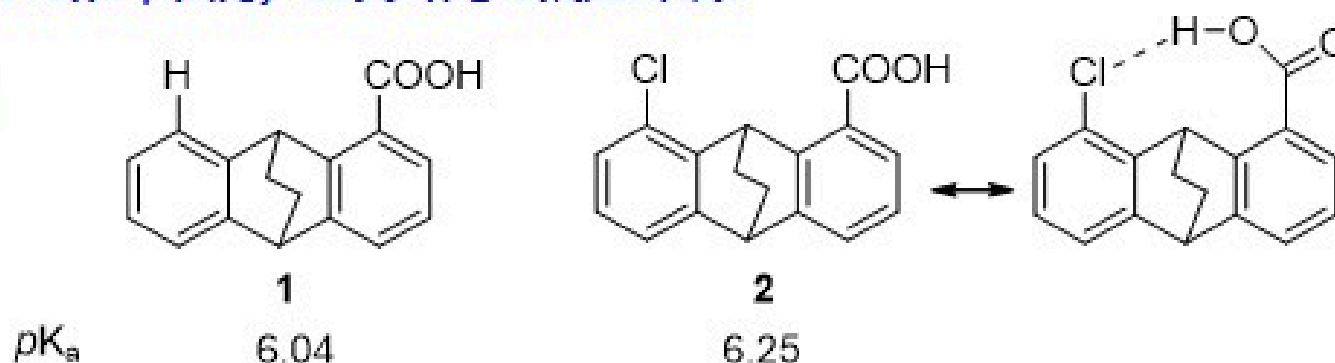
11.4 羧酸的化学性质

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：

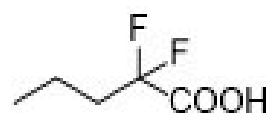
按一般诱导效应与酸性的关系判断，化合物2的酸性应该比1的强，但是实际结果却相反，这大约是场效应所致：



单选题 2分

下列化合物酸性最强的是 ()

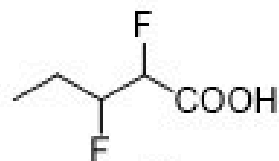
A



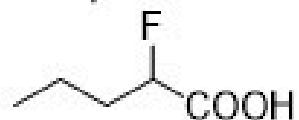
B



C



D



多选题 3分

下列化合物中酸性最强的是 () , 最弱的是 ()

- ☒ A 3-硝基苯甲酸
- ☐ B 4-氯苯甲酸
- ☐ C 4-甲基苯甲酸
- ☐ D 4-硝基苯甲酸
- ☒ E 4-甲氧基苯甲酸

11. 羧酸和取代羧酸

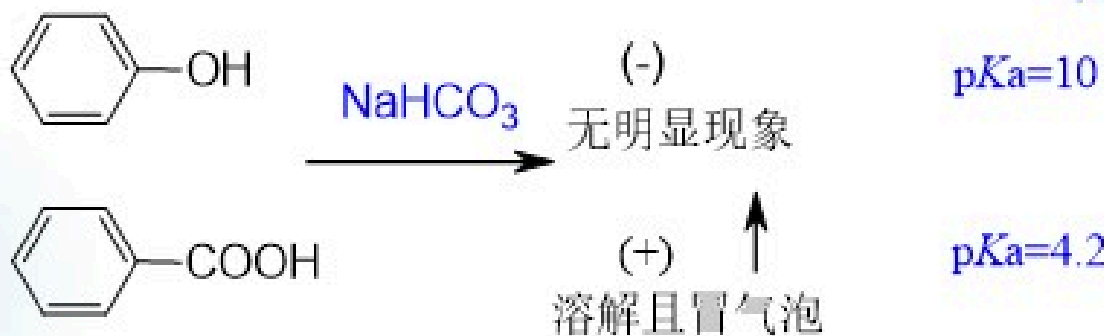
11.4 羧酸的化学性质

用化学方法区别下列化合物：苯酚和苯甲酸

解题思路：

(1) 寻找不同点；

(2) 规范表达。



11. 羧酸和取代羧酸

11.4 羧酸的化学性质

用化学方法区别下列化合物：乙炔、乙醇和乙酸



典型错误：第一步用Na鉴别——太危险!!!

鉴别反应的要求：安全、易操作；反应迅速、现象明显。

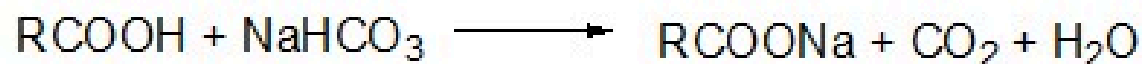
注意：鉴别题必需按照这一表达格式完成

11. 羧酸和取代羧酸

11.4 羧酸的化学性质

(4) 羧酸盐

羧酸既能与强碱也能与弱碱（如碳酸氢钠）反应生成羧酸盐：



当向羧酸盐溶液中加入无机强酸后，羧酸又可游离出来：



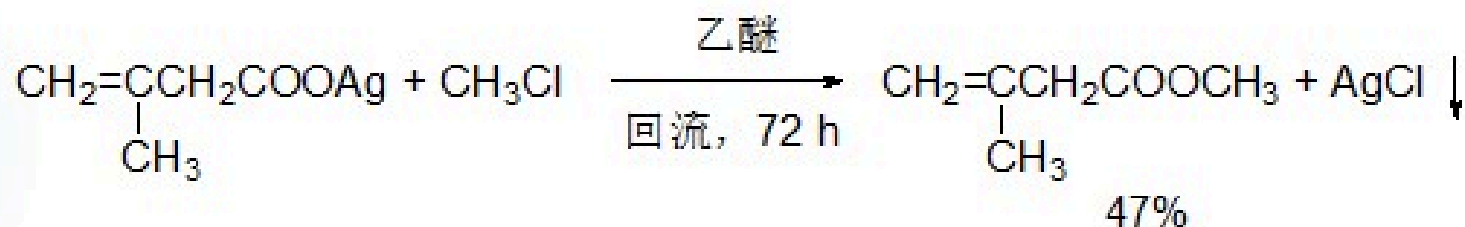
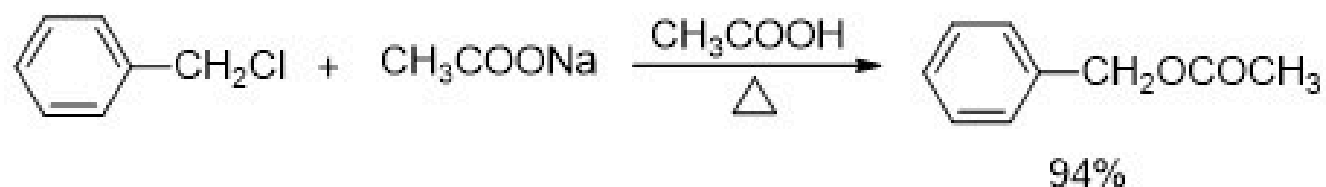
应用：

羧酸盐的水溶性明显好于相应羧酸的，这种特性常用于羧酸的分离与提纯。

11. 羧酸和取代羧酸

11.4 羧酸的化学性质

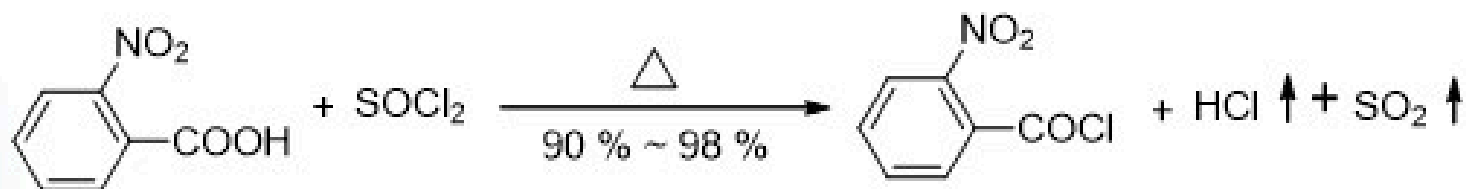
羧酸根负离子具有亲核性，可与伯卤代烃发生反应生成羧酸酯。



卤化银沉淀的生成会有利于酯的生成

11.4.2 羧基中羟基的取代反应

(1) 酰氯的生成

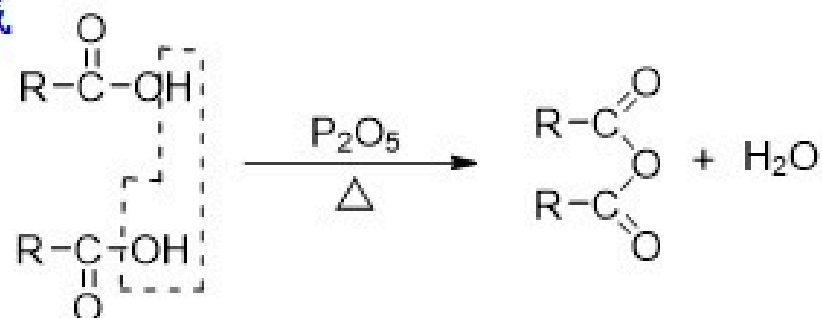


SOCl_2 是实验室制备酰氯最方便的试剂，因为它与羧酸作用生成酰氯时的副产物是氯化氢和二氧化硫都是气体，有利于分离，且生成酰氯的产率较高。

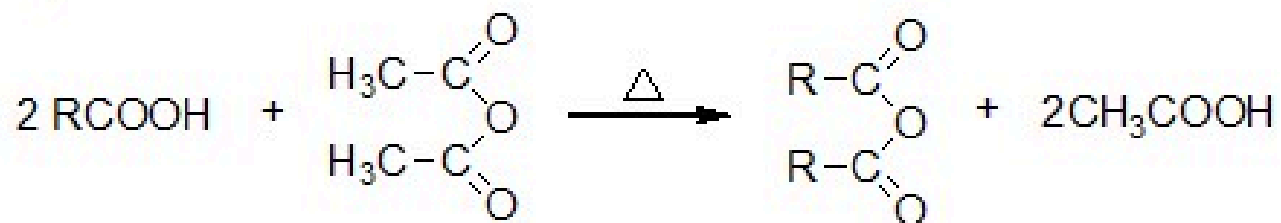
11. 羧酸和取代羧酸

11.4 羧酸的化学性质

(2) 酸酐的生成



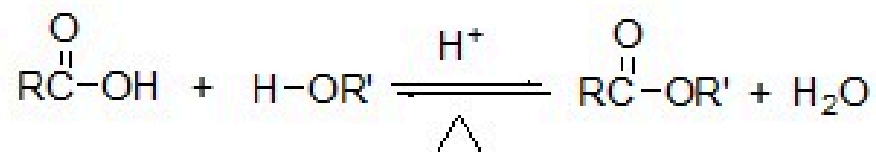
由于乙酸酐便宜，易吸水生成乙酸，也易除去，所以常用乙酸酐作脱水剂，将羧酸与其共热来制取较高级的羧酸酐：



11. 羧酸和取代羧酸

11.4 羧酸的化学性质

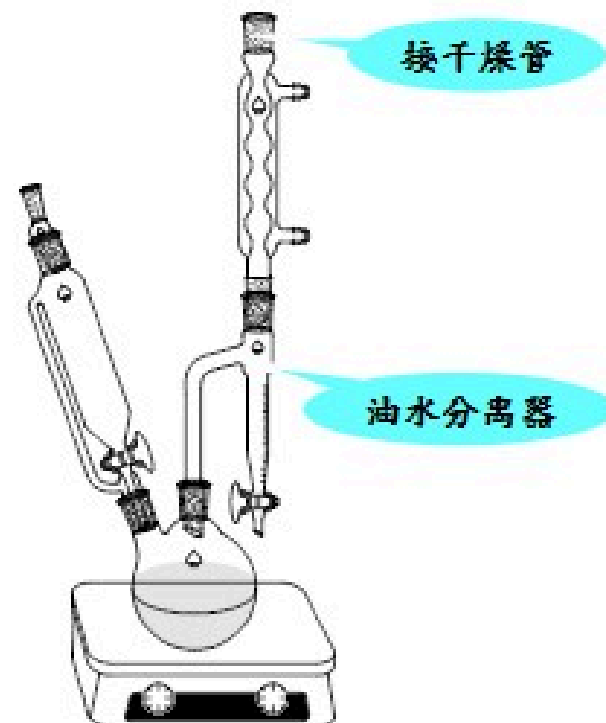
(3) 酯的生成



平衡常数K:
$$K = \frac{[\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}][\text{ROH}]}$$

反应特征：强酸催化，加热，可逆反应

促进反应进行：(1) 羧酸或者醇过量——哪个便宜；
(2) 除水

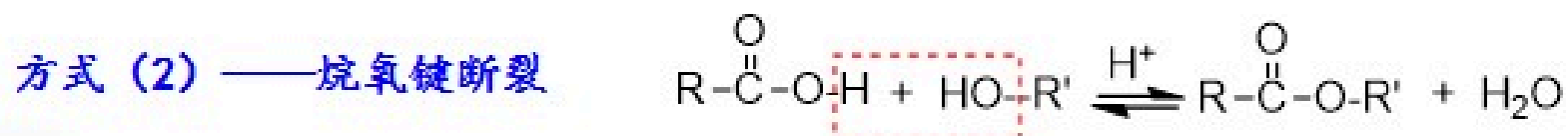


酸催化的羧酸与醇缩合生成酯的反应也被称为“**Fischer Esterification**”

11. 羧酸和取代羧酸

11.4 羧酸的化学性质

酯化反应的方式:



研究发现: 在大多数情况下反应是按方式(1)进行的。

1938年, Roberts Urey进行了同位素标记实验:

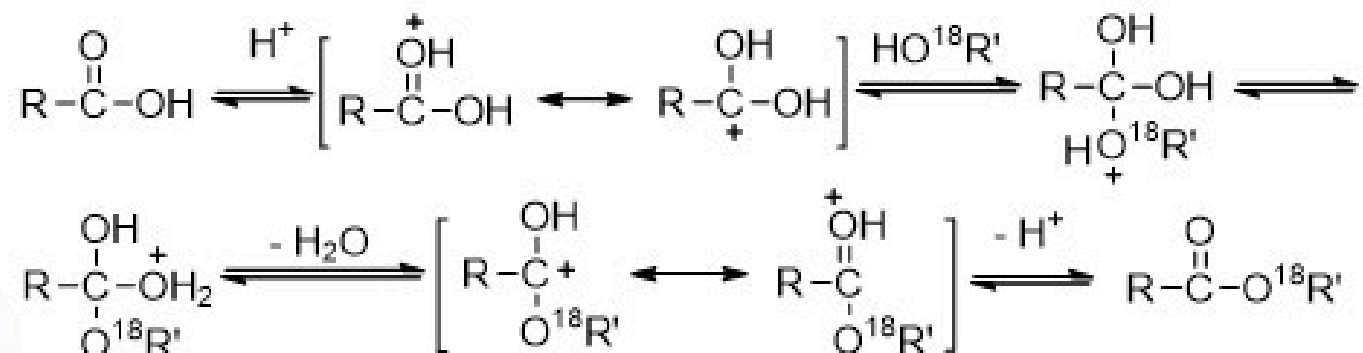


证据: ^{18}O 标记的醇参与反应时, 标记氧原子保留在酯。

11. 羧酸和取代羧酸

11.3 羧酸的化学性质

Fischer 酯化反应的机理:



这是一个亲核加成-消去过程，总的结果是羧基碳上的羟基被一个亲核试剂取代了，是羧基的亲核取代反应。

注意：书写酯化机理时，都用可逆箭头

11. 羧酸和取代羧酸

11.4 羧酸的化学性质

反应物对Fischer酯化反应的影响:

(1) 羧酸

羧酸中烃基结构越大（如具有支链），酯化反应速率越慢

	CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CCOOH}$
相对速率:	1	0.51	0.037	0.00016

原因: 空间位阻效应，如烃基在空间占有的体积会随支链增多而变大，以致阻碍了醇分子的进攻，从而导致酯化速率的减小。

注意: 在有机合成中，空间效应和电子效应一样，是一个很重要的影响因素。

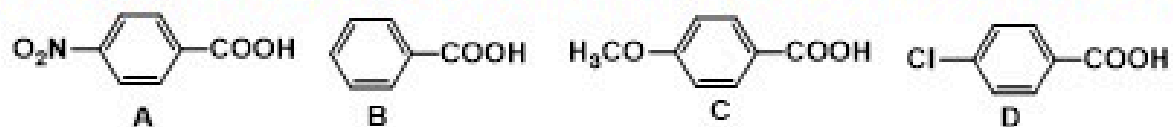
单选题 2分

下列羧酸与甲醇发生酯化反应时，相对速率最大的是（ ）

- ☒ A 乙酸
- ☐ B 丁酸
- ☐ C 2-甲基丁酸
- ☐ D 2, 2-二甲基丁酸

单选题 2分

下列羧酸与甲醇发生酯化反应时，相对速率排序正确的是（ ）



- ☒ A $A > D > B > C$
- ☐ B $A > C > D > B$
- ☐ C $C > B > D > A$
- ☐ D $A > D > C > B$

11. 羧酸和取代羧酸

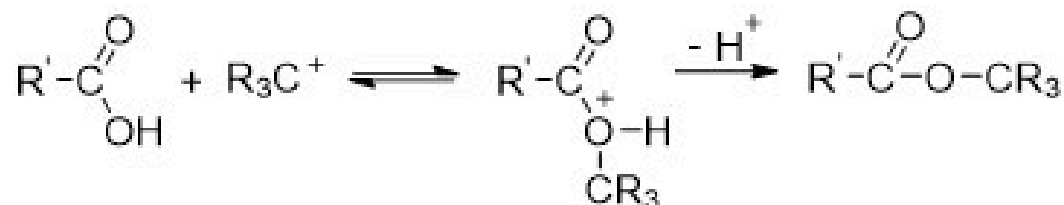
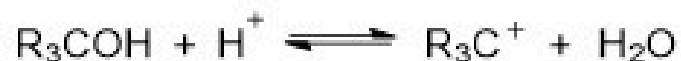
11.4 羧酸的化学性质

(2) 醇

醇空间位阻影响也大，相对活性： $\text{CH}_3\text{OH} > \text{伯醇} > \text{仲醇} > \text{叔醇}$

叔醇在酸催化下易生成碳正离子，会按方式 (2) 进行酯化：

叔醇这么难，
换个方式？



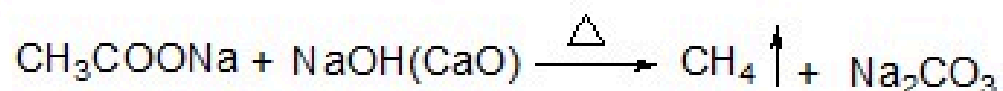
驱动力：叔碳正离子的稳定性

11. 羧酸和取代羧酸

11.4 羧酸的化学性质

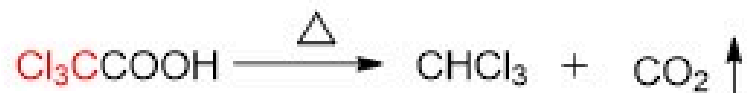
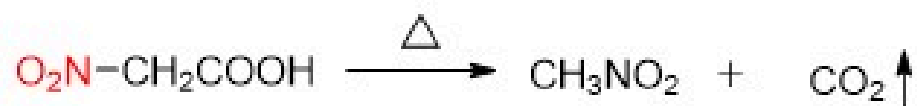
11.4.3 脱羧反应

羧酸或其盐脱去羧基（失去二氧化碳）的反应，称为脱羧反应(decarboxylation)。



实验室制取甲烷的方法

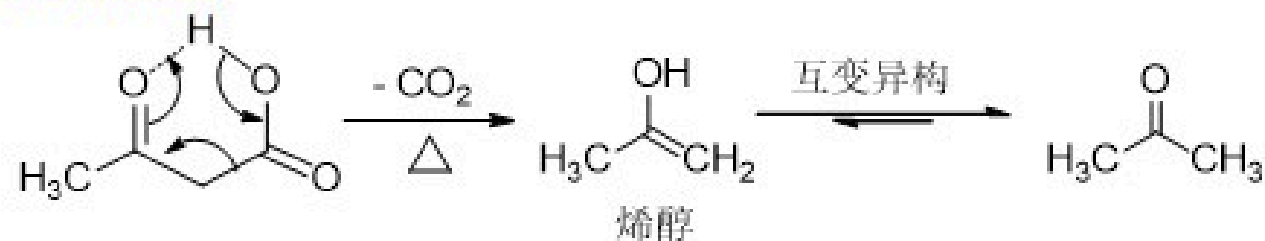
一元羧酸的 α -碳原子上有强吸电基团时，容易发生脱羧反应：



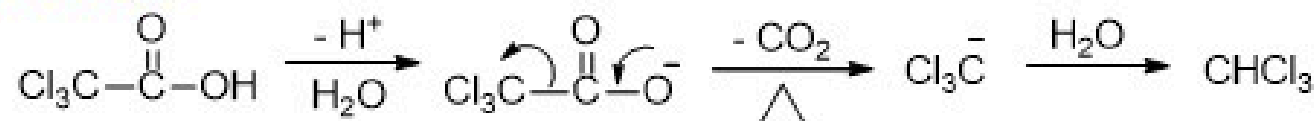
11. 羧酸和取代羧酸

11.4 羧酸的化学性质

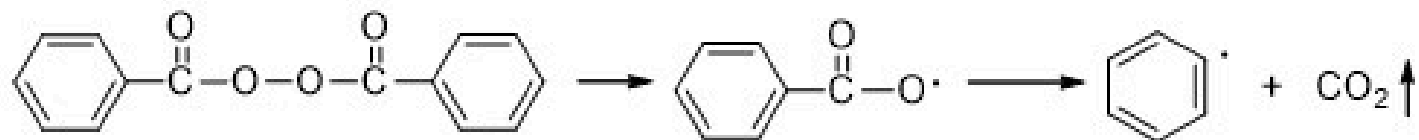
环状过渡态脱羧机理：



负离子脱羧机理：



自由基脱羧机理：



11. 羧酸和取代羧酸

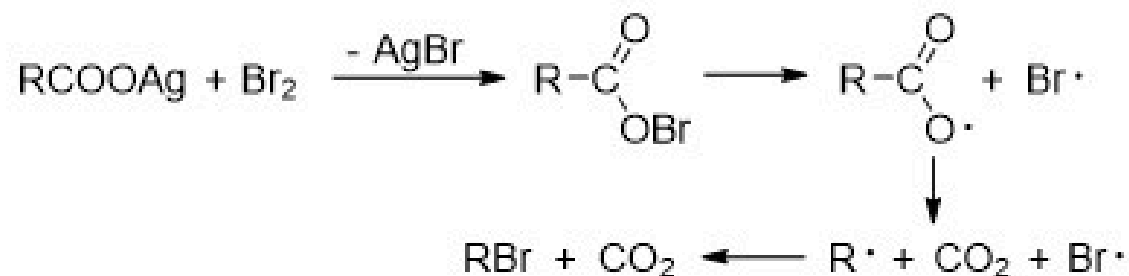
11.4 羧酸的化学性质

洪赛迪科尔 (Hunsdiecher) 反应



这个反应广泛地用于制备脂肪族卤代烃，以一级溴代烃的产率最高。

可能的反应机理：

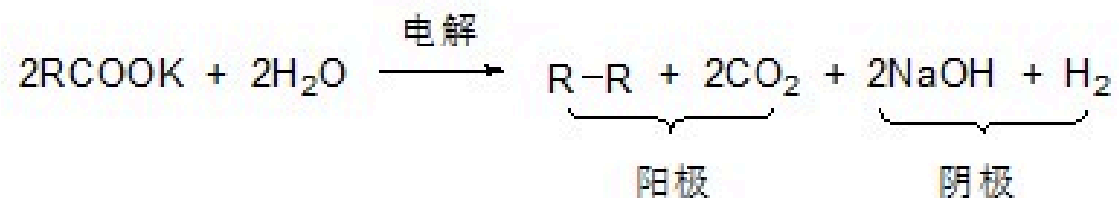


反应特点：制备减少一个碳原子的伯卤代烷烃

11. 羧酸和取代羧酸

11.4 羧酸的化学性质

柯尔贝反应



自由基脱羧机理:



11. 羧酸和取代羧酸

11.4 羧酸的化学性质

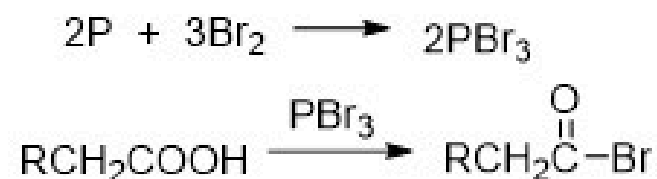
11.4.4 α -H的反应

羧基和羰基一样，能使 α -氢活化，但是羧基的致活作用比羰基小得多。

例如：赫尔-乌尔哈-泽林斯基 (Hell-volhard-Zelinsky) 反应



反应机理：

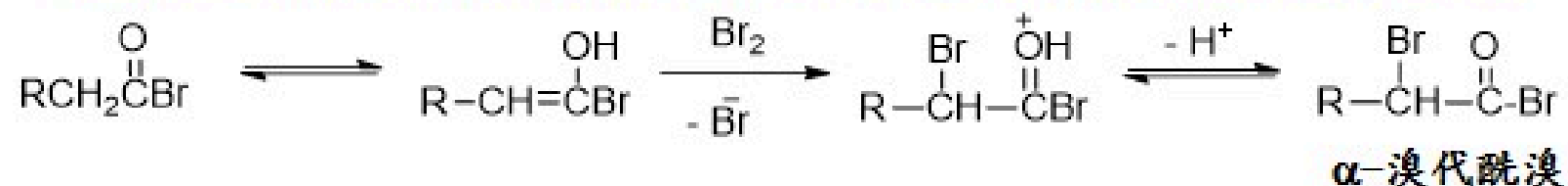


酰卤的 α -H比羧酸的活泼，可使相应的卤代也要比羧酸的容易得多。

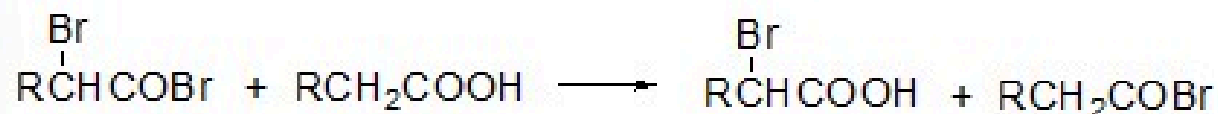
11. 羧酸和取代羧酸

11.4 羧酸的化学性质

生成的少量酰溴与其烯醇达成平衡，后者迅速与溴结合生成 α -溴代酰溴：



α -溴代酰溴随后与羧酸发生交换反应，生成 α -溴代酸与酰溴，酰溴可循环使用；

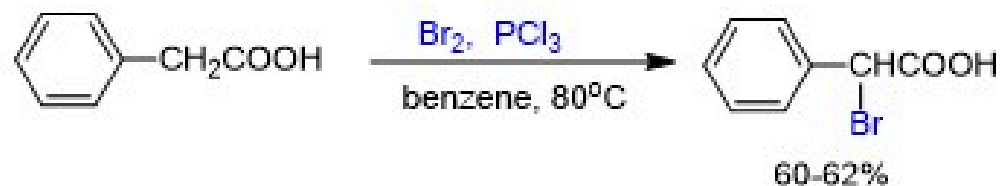


注意：P或者 PCl_3 是催化量的。

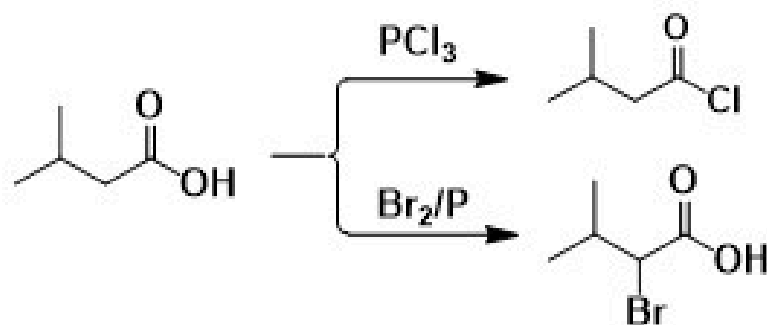
11. 羧酸和取代羧酸

11.4 羧酸的化学性质

例如:

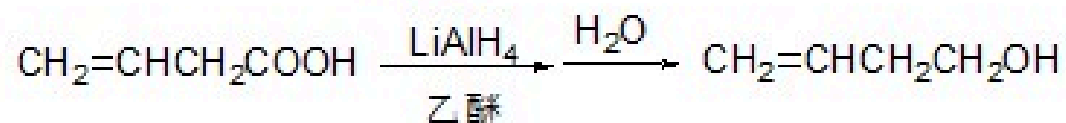
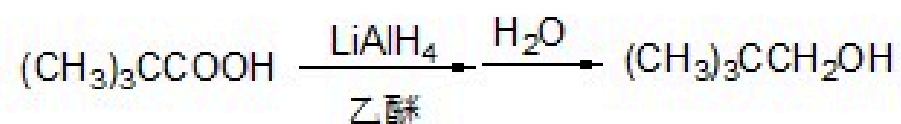


注意: P或者 PCl_3 的用量可以决定是生成酰氯或者 α -氯代羧酸。

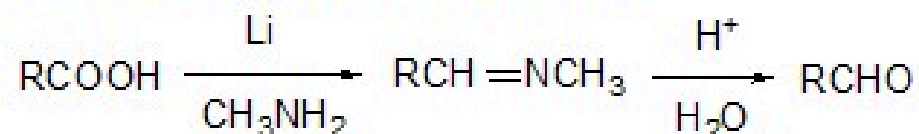


11.4.5 还原反应

羧酸很难用催化氢化法还原，但能被氢化铝锂顺利还原为一级醇。



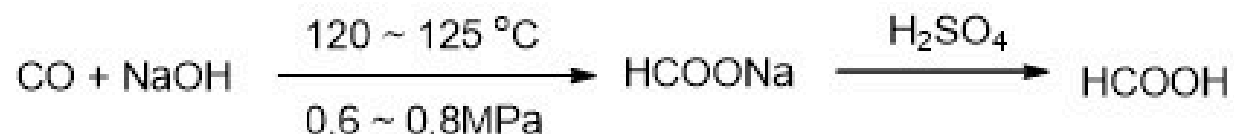
若用锂-甲胺还原羧酸，可得到醛：



11.5.1 甲酸

甲酸俗称蚁酸。

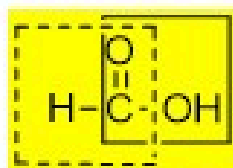
甲酸的工业制法是使一氧化碳和粉状苛性钠作用，经酸化处理后制得。



甲酸是无色有刺激性的液体，沸点 $100.7 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。它的刺激性很强，酸性也比其它的羧酸强，使用时要避免与皮肤接触。

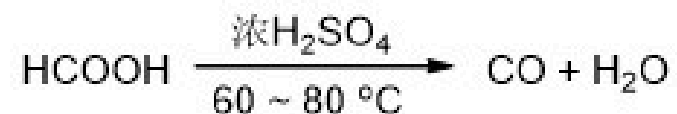
11. 羧酸和取代羧酸

11.5 重要的一元羧酸



甲酸的结构特殊，既具有羧基的结构，又有醛基的结构，具有还原性。

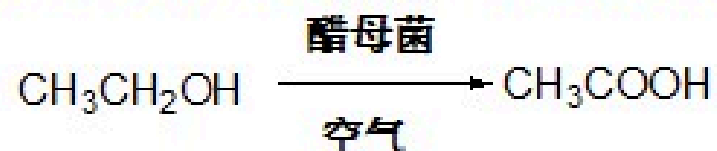
甲酸与浓硫酸等脱水剂共热分解生成一氧化碳和水：



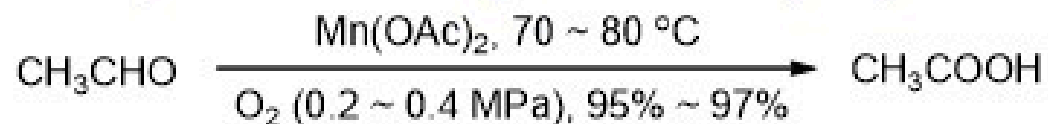
实验室中常用此法来制备少量纯的一氧化碳。

11.5.2 乙酸

乙酸俗名醋酸，经发酵产生的乙醇，可在醋母菌作用下进一步氧化转变为醋酸。



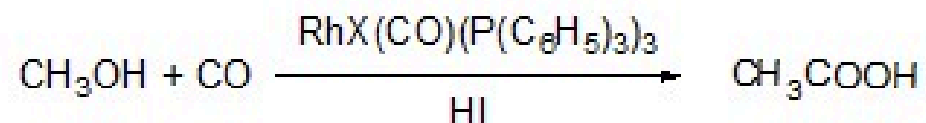
工业上，先由乙烯或电石合成乙醛，再由乙醛的催化氧化大量合成乙酸。



11. 羧酸和取代羧酸

11.5 重要的一元羧酸

目前，由甲醇和一氧化碳在常压下制取乙酸也已成功。



因为甲醇是由一氧化碳和氢气制得的，这意味着可用一氧化碳和氢气作为原料生产乙酸。

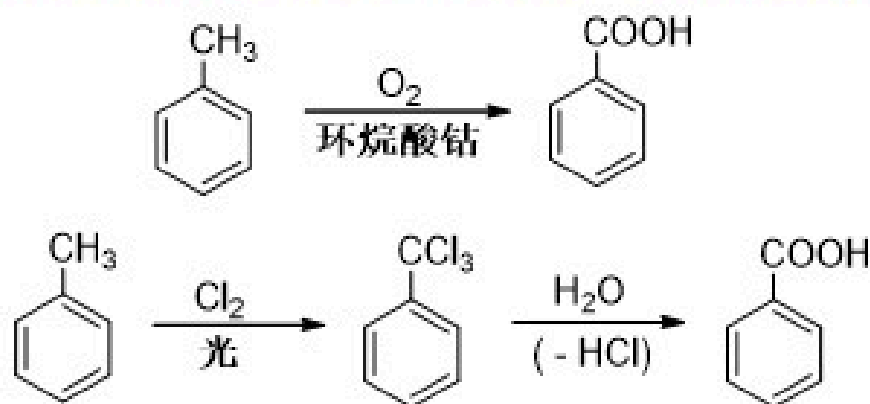
乙酸为无色有刺激性液体，熔点 16.6°C ，易冻结成冰状固体，故也称为冰醋酸。乙酸与水能按任何比例混溶，也溶于其他溶剂中。

11. 羧酸和取代羧酸

11.5 重要的一元羧酸

11.5.3 苯甲酸

苯甲酸俗名安息香酸。工业上合成苯甲酸是将甲苯氧化或氯代再水解成酸。



甲酸是白色结晶，微溶于水，易升华，能随水蒸气一起蒸出，其钠盐是温和的防腐剂。