

# 第十二章 羧 酸

二、概述



二、物理性质



三、化学性质



四、制备



五、二元羧酸



六、取代羧酸



七、酸碱理论



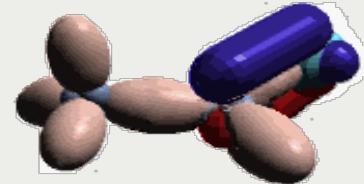
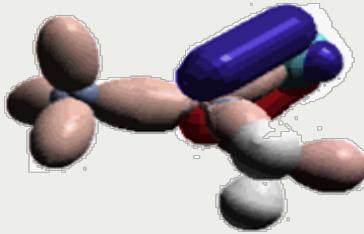
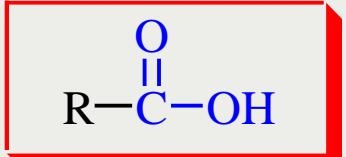
## 第十二章 羧 酸

### 一、概述

#### 1. 结构

#### 2. 分类和命名

## 1. 结构



	羧酸	醛酮
示性式	醛基 $(\text{H})\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$	$(\text{H})\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}(\text{H})$
结构特征	碳原子 $sp^2$ 杂化 $p-\pi$ 共轭效应	碳原子 $sp^2$ 杂化
性质特征	酸性 亲核试剂的进攻 $\alpha$ -H 的取代 还原反应	- 亲核试剂的进攻 $\alpha$ -H 的取代 氧化、还原反应



## 第十二章 羧 酸

### 一、概述

### 1、结构

### 2、分类和命名

## 2. 分类和命名

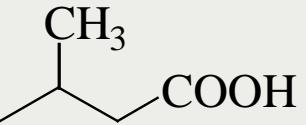
### ► 烃基的类型:

#### ☞ 脂肪族羧酸

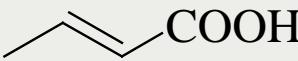


甲酸  
蚁酸

乙酸  
醋酸



3-甲基丁酸  
 $\beta$ -甲基丁酸

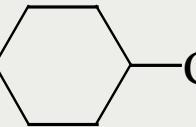


2-丁烯酸  
巴豆酸



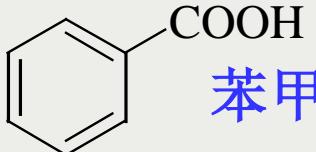
丙烯酸

#### ☞ 脂环族羧酸

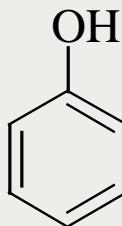


环己基甲酸

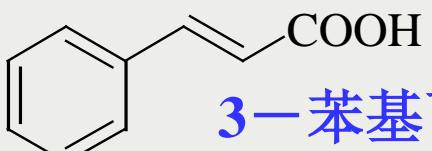
#### ☞ 芳香族羧酸



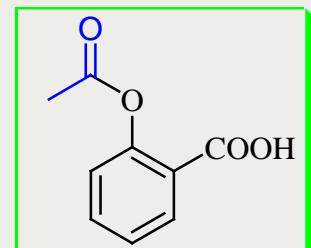
苯甲酸



邻羟基苯甲酸  
水杨酸



3-苯基丙烯酸  
肉桂酸



乙酰水杨酸  
阿司匹林

## 第十二章 羧 酸

### 一、概述

### 1、结构

### 2、分类和命名

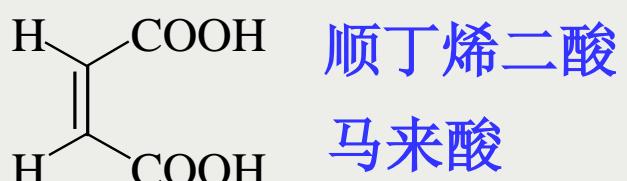
## 2. 分类和命名



羧基的数目：

☞ 一元酸：例见上

☞ 多元酸：





## 2. 分类和命名

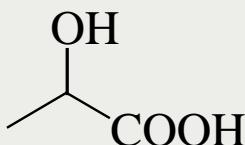
# 第十二章 羧酸

一、概述

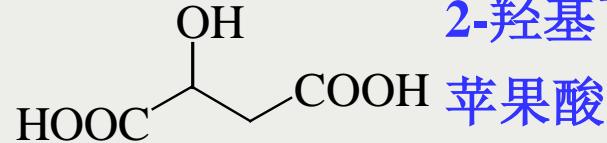
1、结构

2、分类和命名

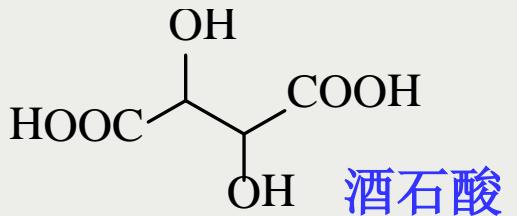
练习：命名下列羧酸：



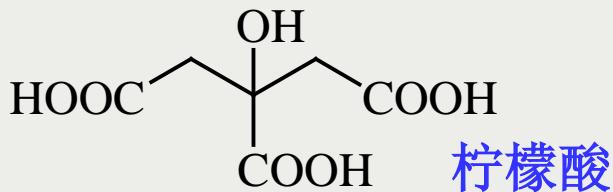
2-羟基丙酸  
乳酸



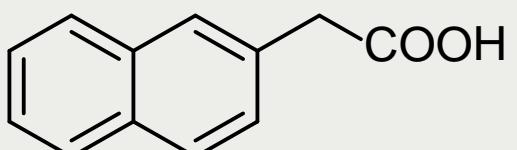
2-羟基丁二酸  
苹果酸



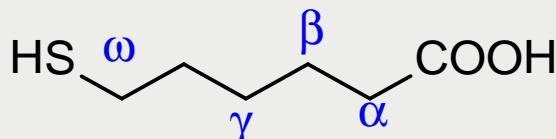
2,3-二羟基丁二酸



3-羟基-3-羧基戊二酸



$\beta$ -萘乙酸



$\omega$ -巯基己酸

## 第十二章 羧 酸

### 二、物理性质

1、沸点

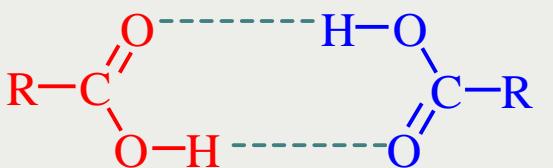
2、熔点

3、水溶性

4、光谱性质

### 1、沸点

分子间的氢键的作用：

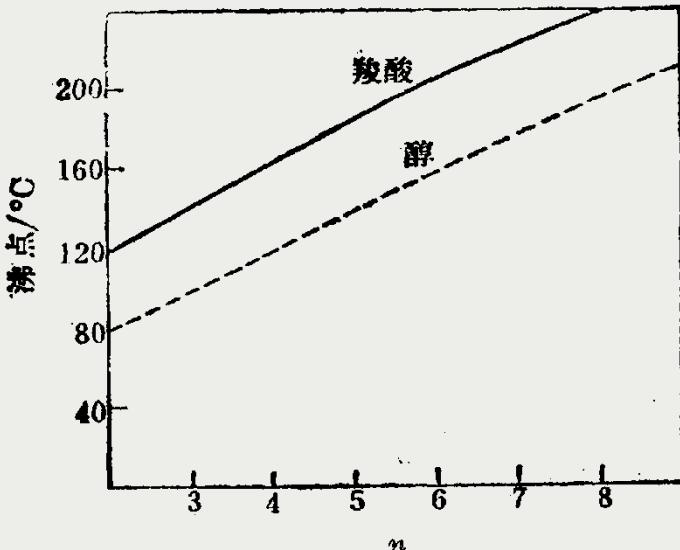


- 即使在气相中，一些低级羧酸也是以二聚体存在；
- 沸点比相应的醇高。

练习题：不查数据，比较下列化合物的沸点：

- ①乙烷、②乙醛、③乙醇、④乙酸。

$$\textcircled{1} < \textcircled{2} < \textcircled{3} < \textcircled{4}$$



## 第十二章 羧 酸

### 二、物理性质

1、沸点

2、熔点

3、水溶性

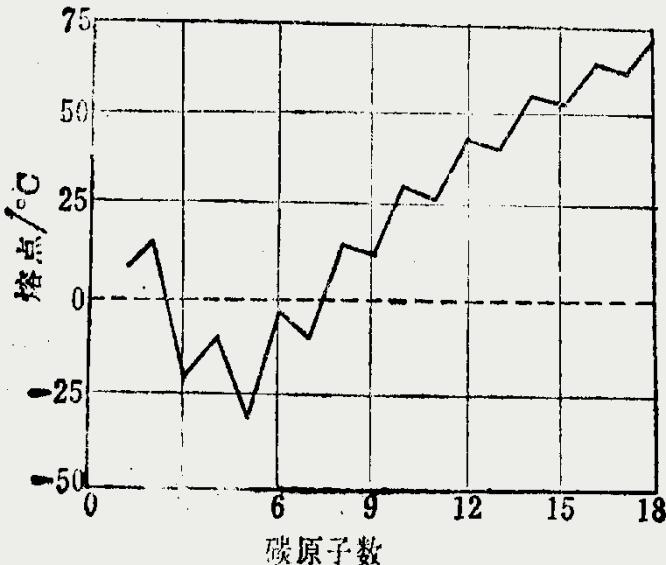
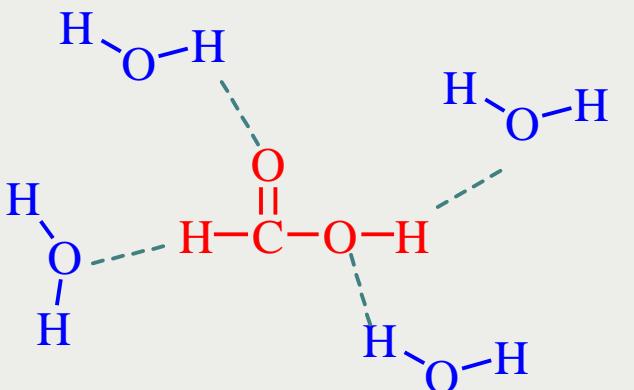
4、光谱性质

### 2. 熔点

偶数碳原子比奇数碳原子高，因为对称性较好，分子之间晶格能较大。

### 3. 水溶性

与水分子形成氢键：



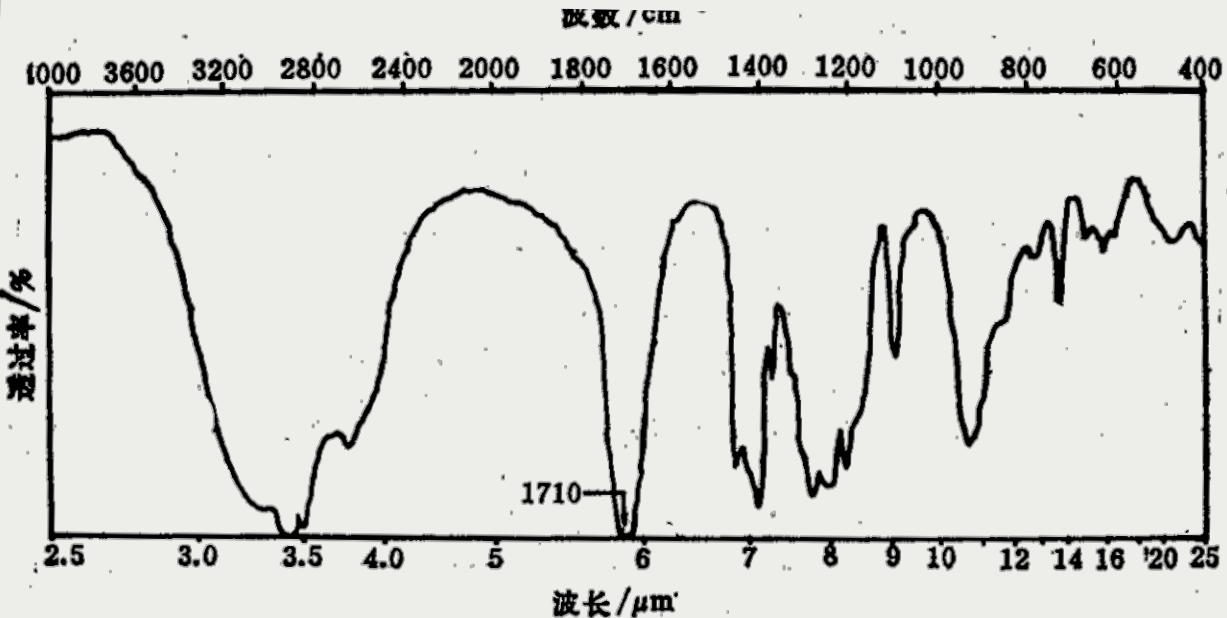
(a) 脂肪族饱和一元羧酸的熔点

羧酸水溶性较好，R基团增大，水溶性降低。



## 4、光谱性质

► 红外光谱：  
正己酸



O—H 键的伸缩振动： $\sim 3500\text{cm}^{-1}$ ，宽强峰；

C=O 键的伸缩振动： $1725\sim 1700\text{cm}^{-1}$ ，尖强峰；

## 第十二章 羧 酸

### 二、物理性质

1、沸点

2、熔点

3、水溶性

4、光谱性质

## 第十二章 羧 酸

### 二、物理性质

1、沸点

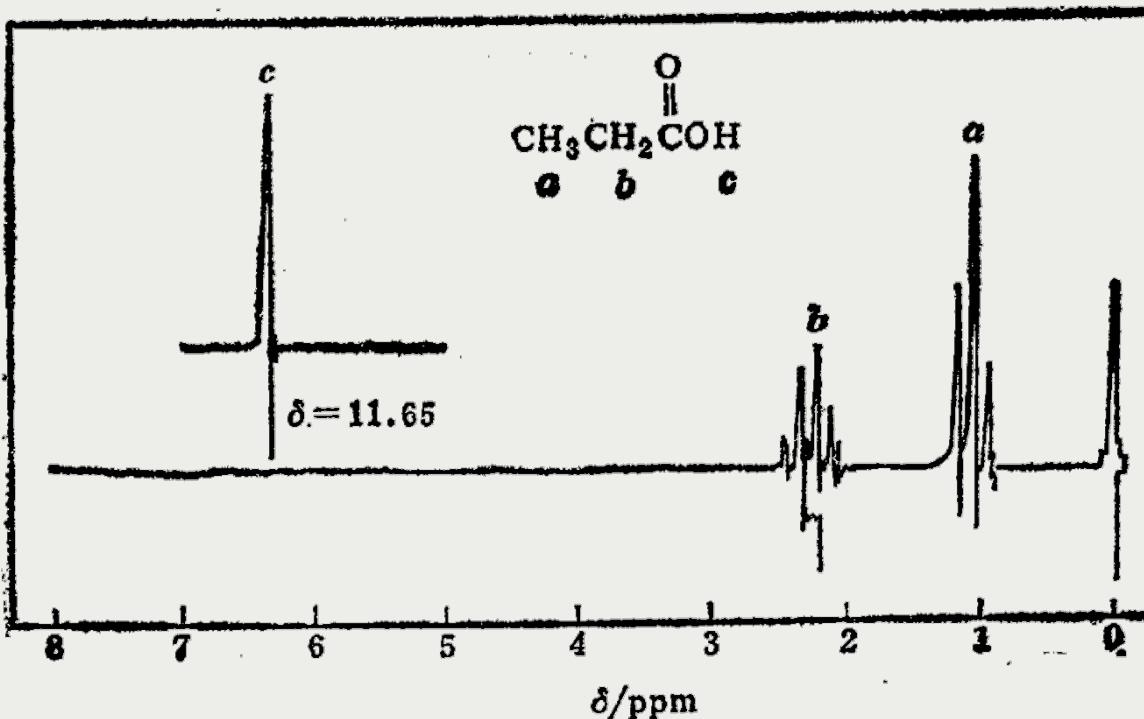
2、熔点

3、水溶性

4、光谱性质

## 4、光谱性质

### ➤ 核磁共振： $^1\text{H-NMR}$

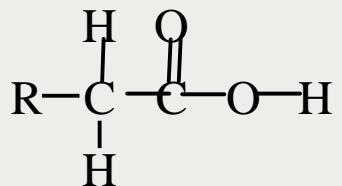


COOH 上氢原子的化学位移在 9.5~13ppm。

## 第十二章 羧 酸

### 三、化学性质

主要的反应类型：



- O—H 键的断裂，羧酸的酸性
- C—O 键的断裂，羧酸衍生物的生成
- C=O 键的断裂，亲核加成
- C—C 键的断裂，脱羧反应
- C—H 键的断裂， $\alpha$ -H的取代
- 还原反应、氧化反应（甲酸）



## 1、酸性

# 第十二章 羧 酸

### 三、化学性质

#### 1、酸性

#### 2、衍生物的生成

##### 2.1、酰氯的合成

##### 2.2、酸酐的合成

##### 2.3、酯的合成

##### 2.4、酰胺的合成

#### 3、脱羧反应

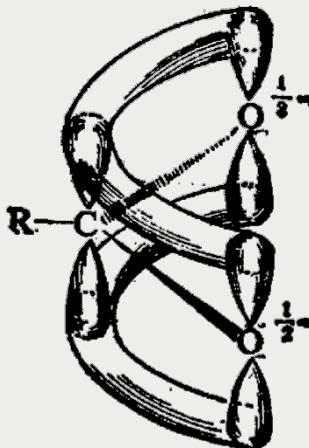
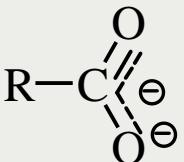
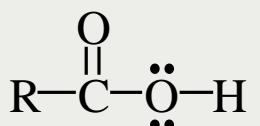
#### 4、 $\alpha$ -卤代反应

#### 5、氧化和还原

➤ 实验事实: (比苯酚的酸性强)



➤ 理论解释:



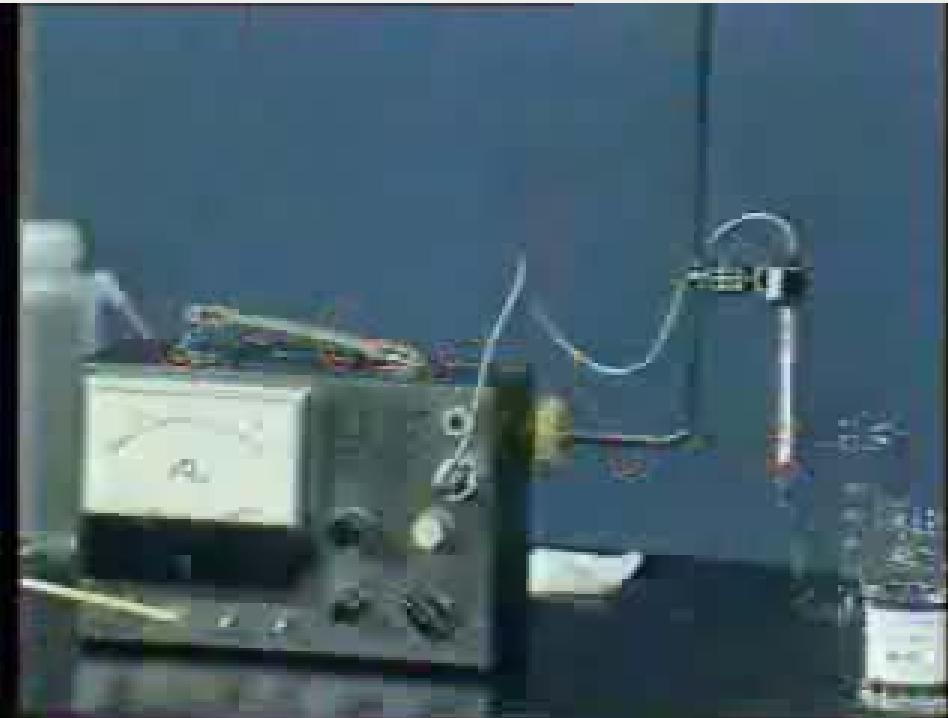
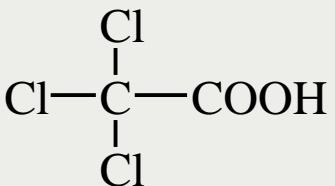
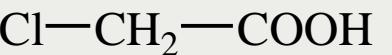
羧酸根负离子轨道图

- ☞ 羧基p-π共轭效应, O—H键被削弱, H<sup>+</sup>易于离去;
- ☞ 羧酸根负离子负电荷离域化, 电荷分散, 比较稳定。



## 1、酸性

比较下列化合物的酸性：



## 第十二章 羧 酸

### 三、化学性质

1、酸性

2、衍生物的生成

2.1、酰氯的合成

2.2、酸酐的合成

2.3、酯的合成

2.4、酰胺的合成

3、脱羧反应

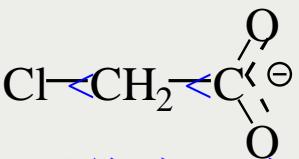
4、 $\alpha$ -卤代反应

5、氧化和还原



## 1、酸性

➤ 诱导效应的影响:

$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\ddot{\text{O}}-\text{H}$ 


吸电子基的诱导效应使得O-H键上的电子更偏向于氧原子，O-H将更容易断裂。

氢离子离去后的负离子由于吸电子基的诱导效应更趋于稳定。

例: pKa值的比较:

	$\text{CCl}_3\text{COOH}$	$\text{CHCl}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$
$\text{pK}_a$	0.64	1.26	2.86	4.76
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	
$\text{pK}_a$	2.84	4.06	4.52	

➤ 一种吸电子基时: 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。

## 第十二章 羧 酸

### 三、化学性质

1、酸性

2、衍生物的生成

2.1、酰氯的合成

2.2、酸酐的合成

2.3、酯的合成

2.4、酰胺的合成

3、脱羧反应

4、 $\alpha$ -卤代反应

5、氧化和还原



## 1、酸性

➤ 诱导效应的影响:



诱导效应: (与H相比)

☞ 吸电子诱导效应 ( $-I$ ):  $\text{+NR}_3 > \text{+NH}_3 > \text{NO}_2 > \text{CN} > \text{COOH} > \text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{OAr} > \text{COOR} > \text{OR} > \text{COR} > \text{SH} > \text{OH} > \text{Ph} > \text{CH=CH}_2 > \text{H}$

☞ 不同吸电子基时: 吸电子基吸电子性越强, 羧酸的酸性越强。

☞ 供电子诱导效应 ( $+I$ ):  $\text{O}^- > \text{COO}^- > (\text{CH}_3)_3\text{C} > (\text{CH}_3)_2\text{CH} > \text{CH}_3\text{CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{H}$

☞ 供电子基时: 供电子基供电子性越强, 羧酸的酸性越弱。

## 第十二章 羧 酸

### 三、化学性质

1、酸性

2、衍生物的生成

2.1、酰氯的合成

2.2、酸酐的合成

2.3、酯的合成

2.4、酰胺的合成

3、脱羧反应

4、 $\alpha$ -卤代反应

5、氧化和还原

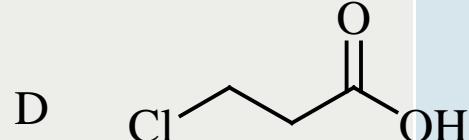
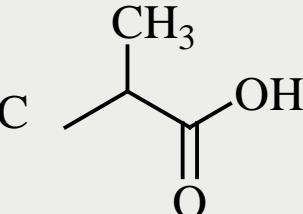
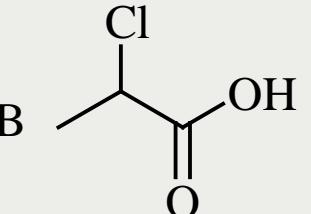
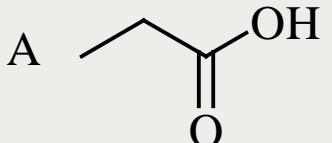


## 1、酸性

➤ 诱导效应的影响:

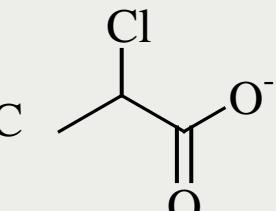
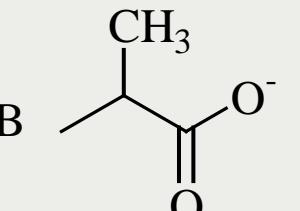
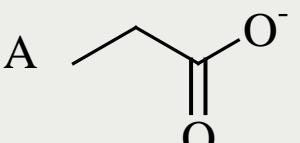


例: 将下列化合物的酸性由强到弱排列成序:



*bdac*

例: 将下列离子的碱性由强到弱排列成序:



*bac*

羧酸盐碱性的比较: 共轭酸的酸性越强其共轭碱的碱性越弱。

## 第十二章 羧 酸

### 三、化学性质

1、酸性

2、衍生物的生成

2.1、酰氯的合成

2.2、酸酐的合成

2.3、酯的合成

2.4、酰胺的合成

3、脱羧反应

4、 $\alpha$ -卤代反应

5、氧化和还原



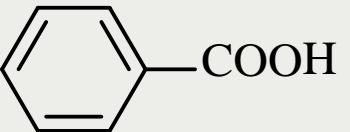
## 1. 酸性

➤ 共轭效应的影响:



pKa

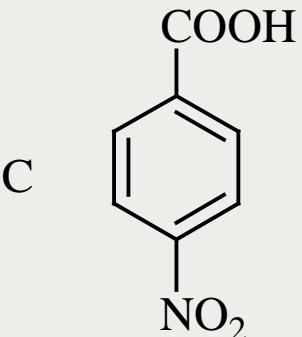
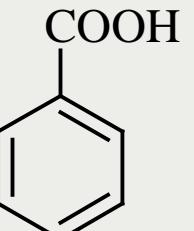
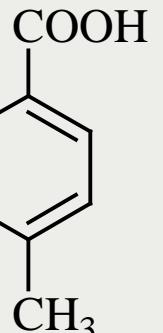
4.76



4.20

苯环的共轭效应使得苯甲酸的酸性增强。

例: 将下列化合物的酸性由强到弱排列成序:

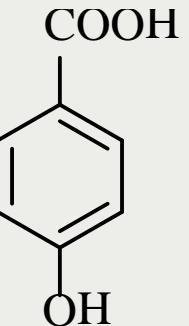


cba



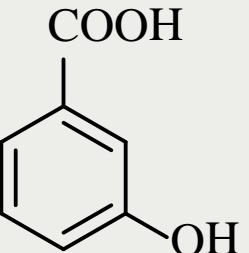
## 1、酸性

➤ 共轭效应的影响:



pKa

4.57

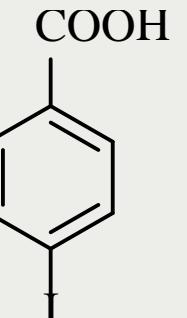


4.08

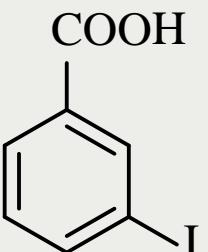
邻羟基: 给电子的共轭大于吸电子的诱导效应;

间羟基: 吸电子的诱导, 羟基的给电子共轭不能直接传递到羧基。

例: 比较下列化合物的酸性:



<

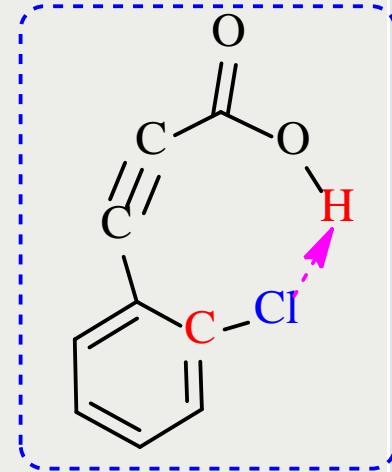
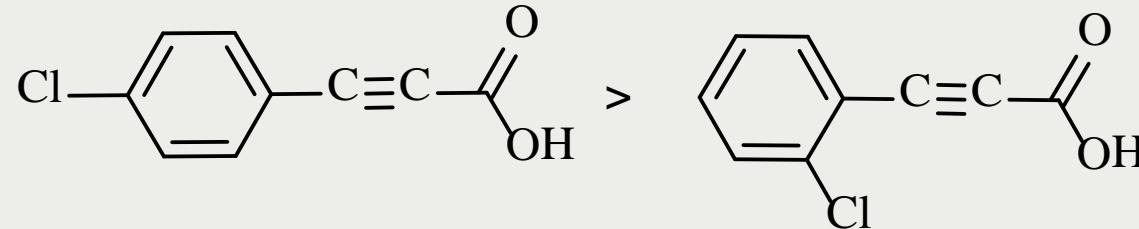




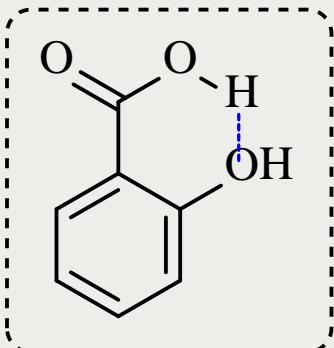
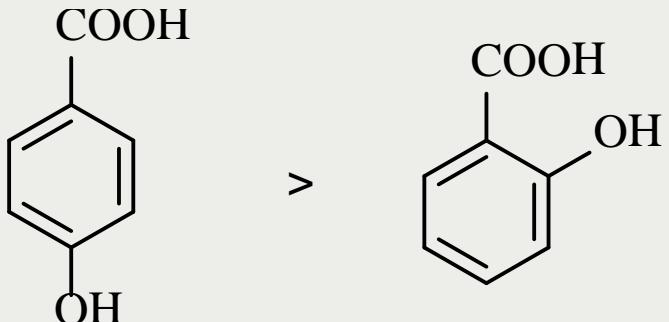
## 1、酸性

➤ 场效应的影响:

例1：比较下列化合物的酸性：



例2：比较下列化合物的酸性：



## 第十二章 羧 酸

### 三、化学性质

1、酸性

2、衍生物的生成

2.1、酰氯的合成

2.2、酸酐的合成

2.3、酯的合成

2.4、酰胺的合成

3、脱羧反应

4、 $\alpha$ -卤代反应

5、氧化和还原

## 第十二章 羧 酸

### 三、化学性质

1、酸性

2、衍生物的生成

2.1、酰氯的合成

2.2、酸酐的合成

2.3、酯的合成

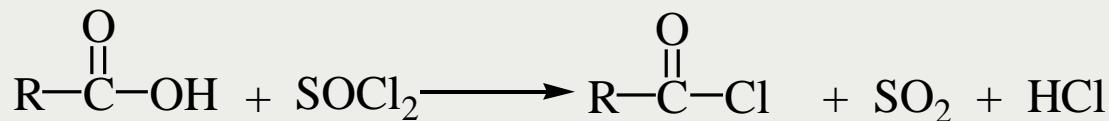
2.4、酰胺的合成

3、脱羧反应

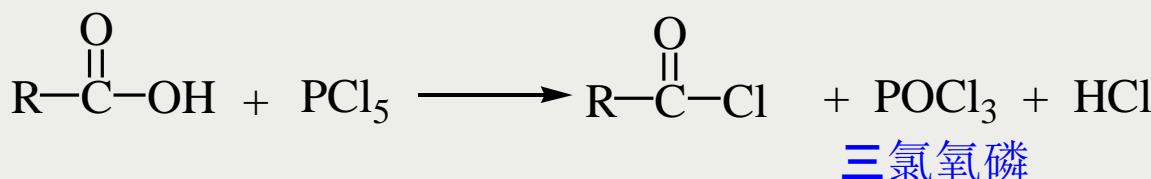
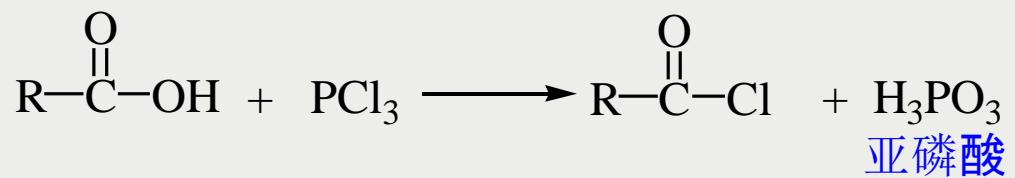
4、 $\alpha$ -卤代反应

5、氧化和还原

## 2、衍生物的生成: 酰氯的合成



副产物易于除去，易氧化的物质不能使用。



三氯氧磷为液体，如产物是固体，易于提纯。适于小批量制备。

## 第十二章 羧 酸

### 三、化学性质

#### 1、酸性

#### 2、衍生物的生成

##### 2.1、酰氯的合成

##### 2.2、酸酐的合成

##### 2.3、酯的合成

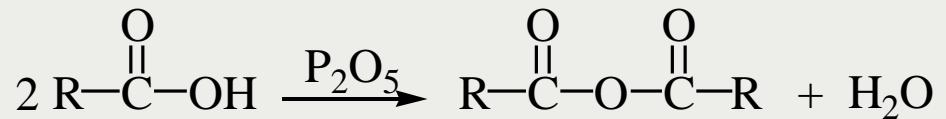
##### 2.4、酰胺的合成

### 3、脱羧反应

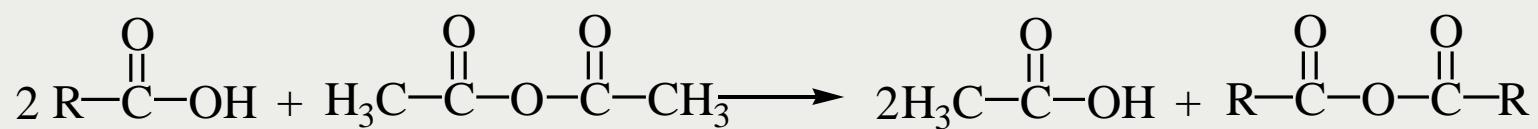
### 4、 $\alpha$ -卤代反应

### 5、氧化和还原

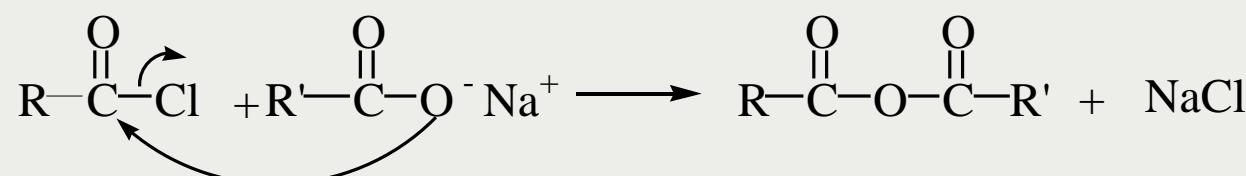
## 2、衍生物的生成：酸酐的合成



大多数酸酐的制备方法。



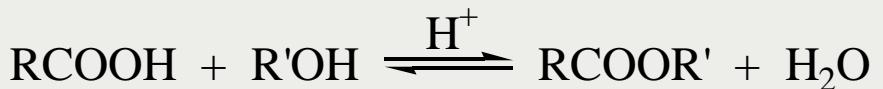
用廉价的醋酸酐制备价格较高的羧酸酐。



合成混酐的方法。



## 2. 衍生物的生成: 酯的合成



➤ **酯化反应:** 羧酸、醇在催化剂的作用下生成酯。

☞ 特点: 平衡反应。

☞ 使反应向正方向进行的方法:

A、加入过量的便宜的醇;

B、除去反应过程中生成的水。

## 第十二章 羧 酸

### 三、化学性质

1、酸性

2、衍生物的生成

2.1、酰氯的合成

2.2、酸酐的合成

2.3、酯的合成

2.4、酰胺的合成

3、脱羧反应

4、 $\alpha$ -卤代反应

5、氧化和还原

## 第十二章 羧 酸

### 三、化学性质

## 1、酸性

## 2、衍生物的生成

## 2.1、酰氯的合成

## 2.2、酸酐的合成

## 2.3、酯的合成

## 2.4、酰胺的合成

### 3、脱羧反应

## 4、 $\alpha$ -卤代反应

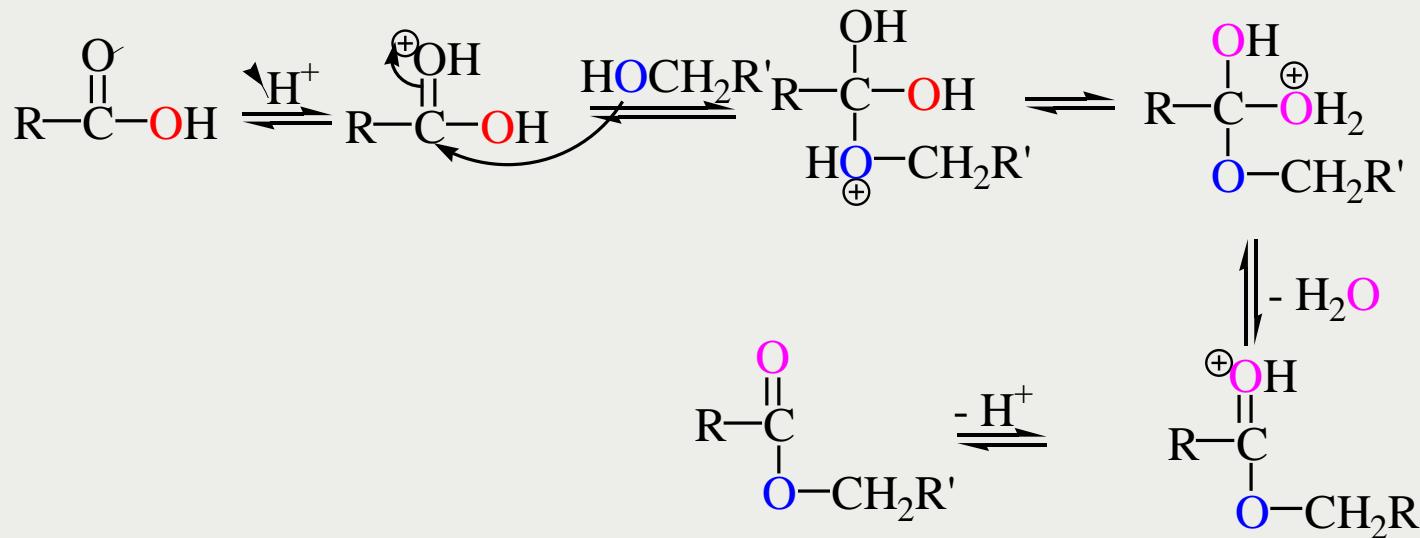
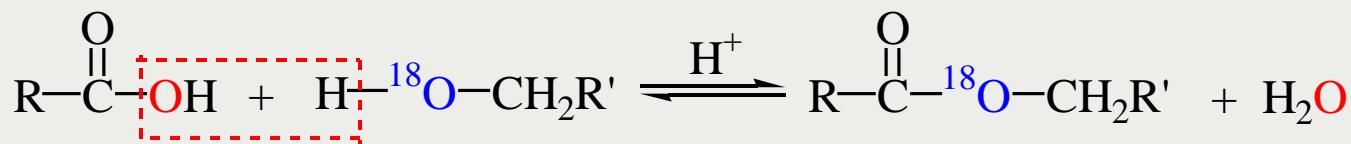
## 5. 氧化和还原

## 2、衍生物的生成:酯的合成



## ➤ 反应历程

→ 羧酸和大多数醇（伯醇等）：酸脱羟基醇脱氢



## 第十二章 羧 酸

### 三、化学性质

#### 1、酸性

#### 2、衍生物的生成

##### 2.1、酰氯的合成

##### 2.2、酸酐的合成

##### 2.3、酯的合成

##### 2.4、酰胺的合成

##### 3、脱羧反应

##### 4、 $\alpha$ -卤代反应

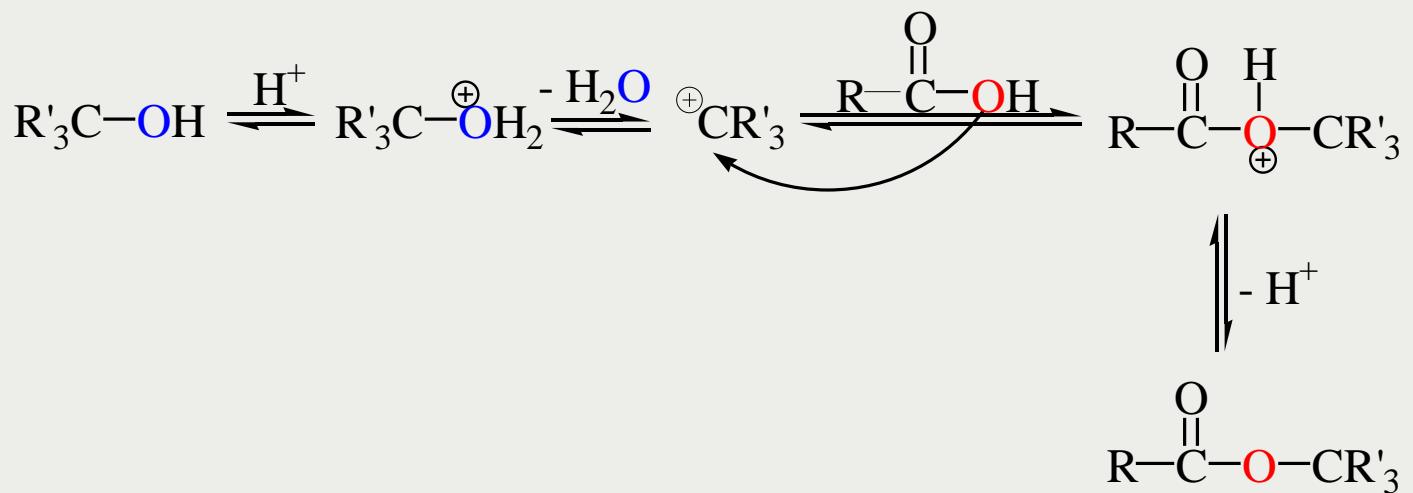
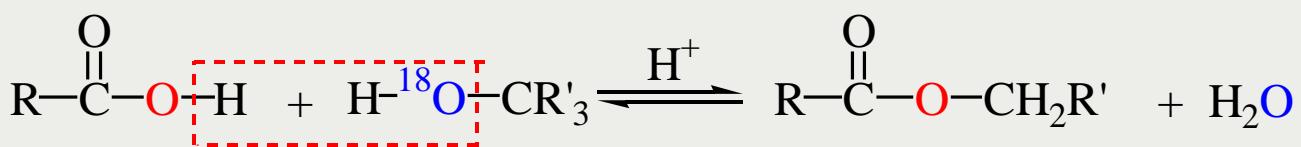
##### 5、氧化和还原

## 2. 衍生物的生成: 酯的合成



### ► 反应历程

☞ 羧酸和少数醇（如叔醇）：醇脱羟基酸脱氢

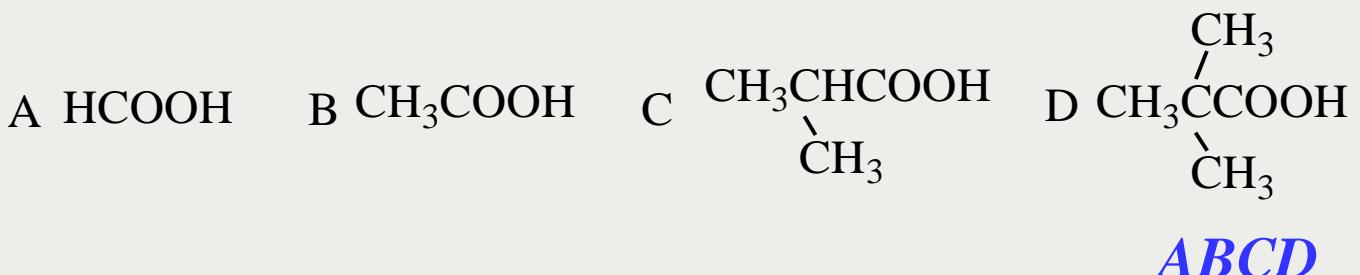




## 2. 衍生物的生成: 酯的合成

### ► 酯化反应的速率

例题一：将下列化合物与丁醇进行酯化反应的活性由大到小排列成序，并简要说明理由：



例题二：将下列化合物与苯甲酸进行酯化反应的活性由大到小排列成序，并简要说明理由：



**ACB**

## 第十二章 羧 酸

### 三、化学性质

#### 1、酸性

#### 2、衍生物的生成

##### 2.1、酰氯的合成

##### 2.2、酸酐的合成

##### 2.3、酯的合成

##### 2.4、酰胺的合成

### 3、脱羧反应

### 4、 $\alpha$ -卤代反应

### 5、氧化和还原



## 2. 衍生物的生成: 酯的合成

### 第十二章 羧酸

#### 三、化学性质

##### 1、酸性

##### 2、衍生物的生成

##### 2.1、酰氯的合成

##### 2.2、酸酐的合成

##### 2.3、酯的合成

##### 2.4、酰胺的合成

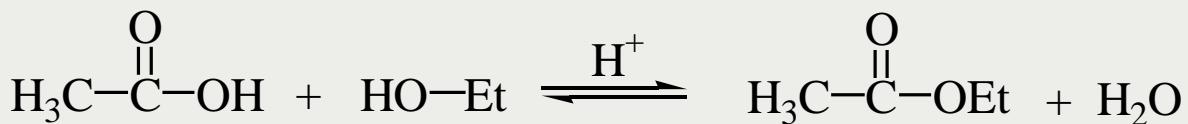
##### 3、脱羧反应

##### 4、 $\alpha$ -卤代反应

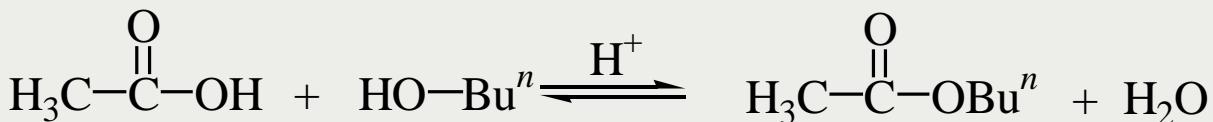
##### 5、氧化和还原

#### ► 酯化反应实例

☞ 加入过量的醇:



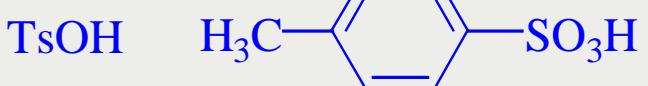
☞ 油水分离器除去反应中生成的水:



☞ 羟基酸的成酯合成内酯:



易成五、六元环的内酯。



## 第十二章 羧 酸

### 三、化学性质

#### 1、酸性

#### 2、衍生物的生成

##### 2.1、酰氯的合成

##### 2.2、酸酐的合成

##### 2.3、酯的合成

##### 2.4、酰胺的合成

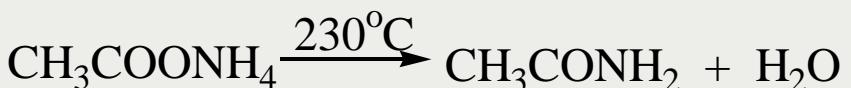
### 3、脱羧反应

### 4、 $\alpha$ -卤代反应

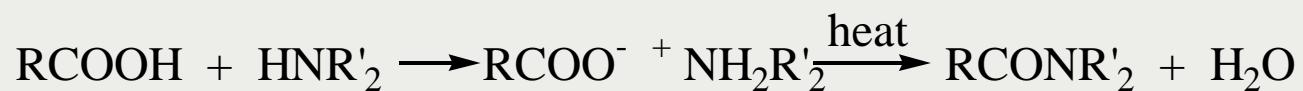
### 5、氧化和还原

## 2、衍生物的生成：酰胺的合成

### 铵盐脱水



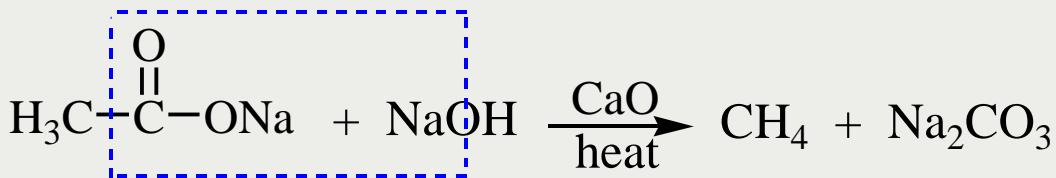
### N—取代酰胺的制备：



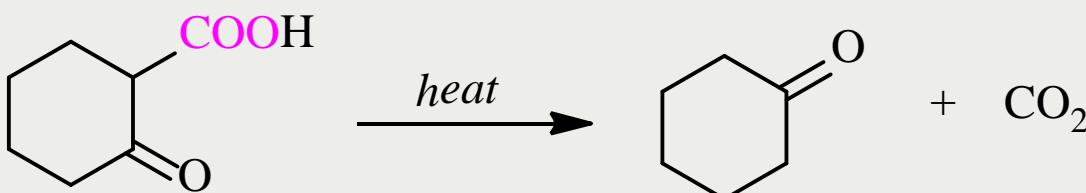


### 3. 脱羧反应

#### ► 一元羧酸的脱羧



#### ► 含强吸电子基团羧酸的脱羧



## 第十二章 羧 酸

### 三、化学性质

#### 1、酸性

#### 2、衍生物的生成

##### 2.1、酰氯的合成

##### 2.2、酸酐的合成

##### 2.3、酯的合成

##### 2.4、酰胺的合成

#### 3、脱羧反应

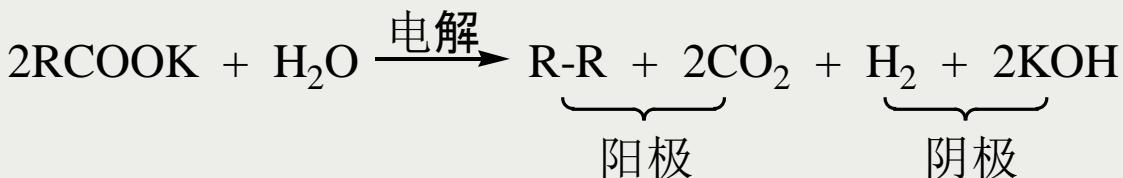
#### 4、 $\alpha$ -卤代反应

#### 5、氧化和还原

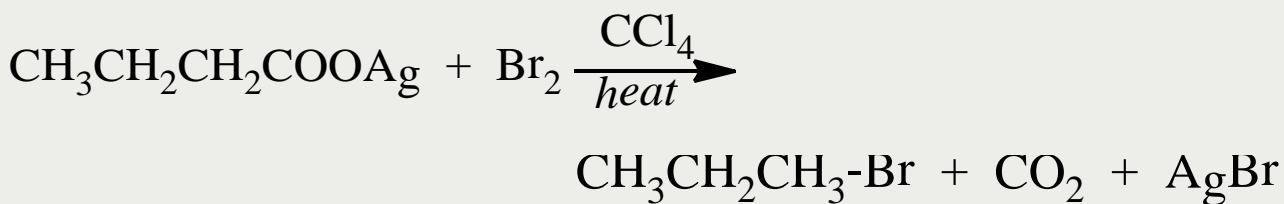


### 3. 脱羧反应

► 羧酸钾盐的电解脱羧（Kolbe电解）：



► Hunsdiecker反应：



## 第十二章 羧 酸

### 三、化学性质

1、酸性

2、衍生物的生成

2.1、酰氯的合成

2.2、酸酐的合成

2.3、酯的合成

2.4、酰胺的合成

3、脱羧反应

4、 $\alpha$ -卤代反应

5、氧化和还原

## 第十二章 羧 酸

### 三、化学性质

#### 1、酸性

#### 2、衍生物的生成

##### 2.1、酰氯的合成

##### 2.2、酸酐的合成

##### 2.3、酯的合成

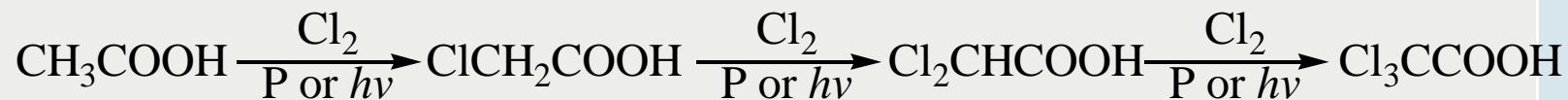
##### 2.4、酰胺的合成

#### 3、脱羧反应

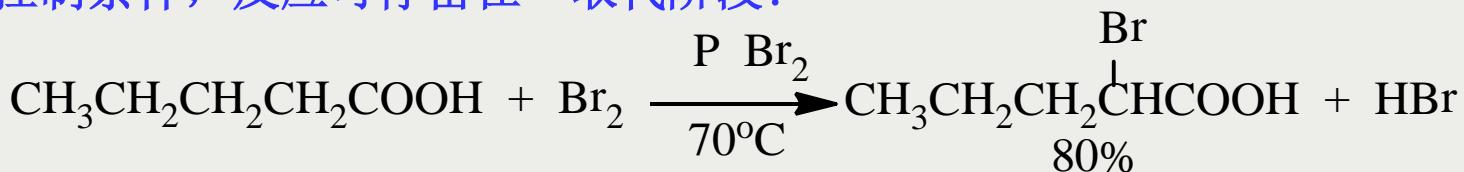
#### 4、 $\alpha$ -卤代反应

#### 5、氧化和还原

## 4、 $\alpha$ -卤代反应



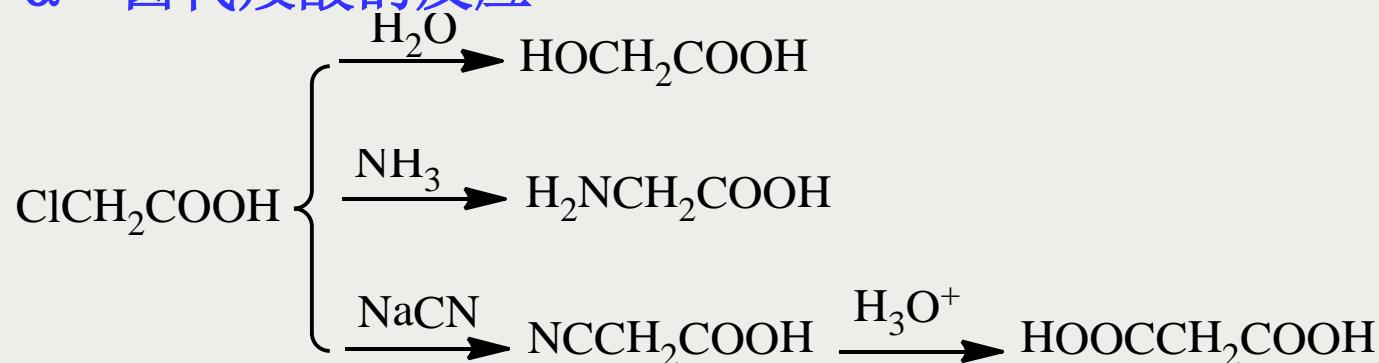
➤ 控制条件，反应可停留在一取代阶段：



➤ 反应机理：  $\text{RCH}_2\text{COOH} \xrightarrow{\text{PBr}_3} \text{RCH}_2\text{COBr} \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{RCH}(\text{Br})\text{COBr}$



➤  $\alpha$ -卤代羧酸的反应



## 第十二章 羧 酸

### 三、化学性质

1、酸性

2、衍生物的生成

2.1、酰氯的合成

2.2、酸酐的合成

2.3、酯的合成

2.4、酰胺的合成

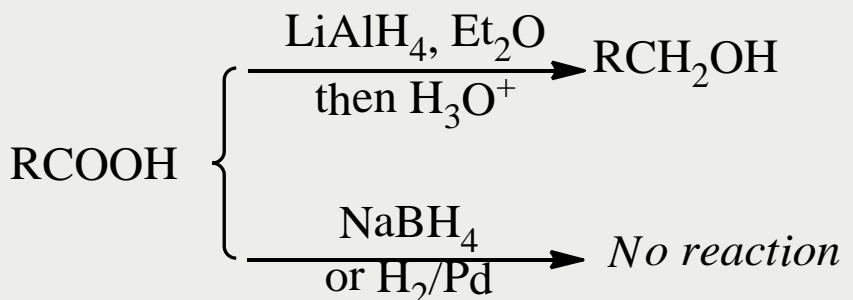
3、脱羧反应

4、 $\alpha$ -卤代反应

5、氧化和还原

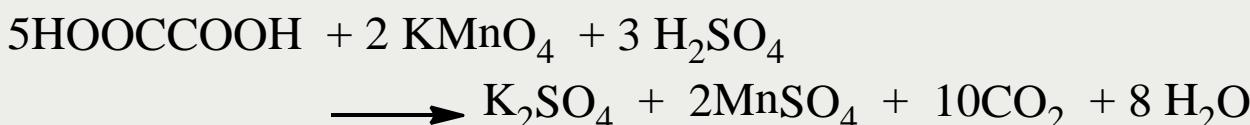
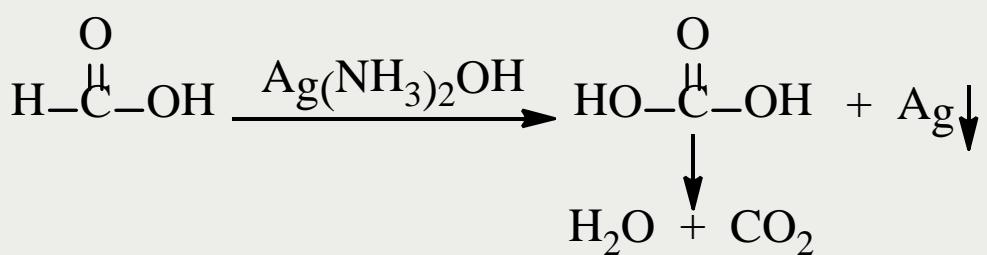
## 5、氧化和还原反应

➤ 还原反应      金属氢化物还原，双键不受影响。



➤ 氧化反应

(羧基的氧化态加高，一般不能再被氧化，氧化反应局限于少数几种羧酸)：

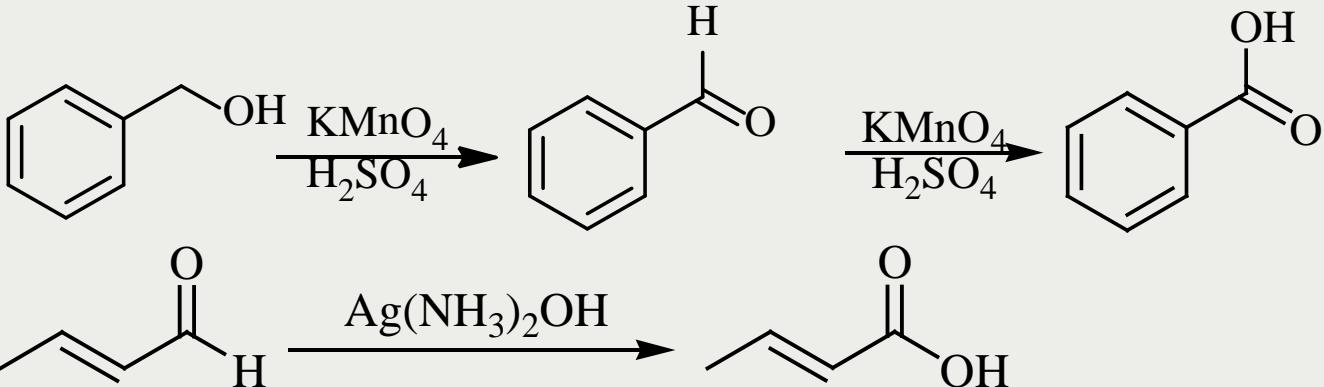


实验室测定高锰酸钾浓度的滴定反应。

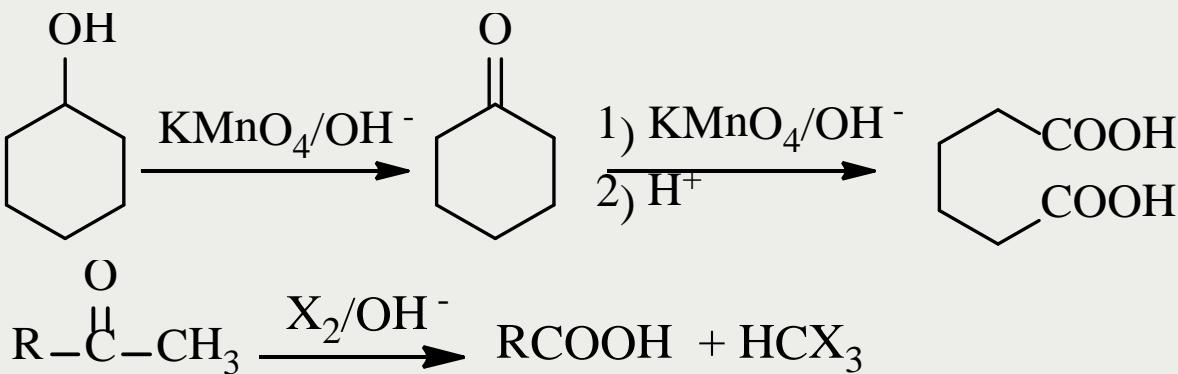


## 1、醇或醛的氧化

➢ 伯醇、醛



➢ 仲醇、酮（几个特例）



## 第十二章 羧酸

### 四、羧酸的制备

1、醇或醛的氧化

2、烷烃的氧化

3、腈的水解

4、 $\text{RMgX}$ 与 $\text{CO}_2$ 反应

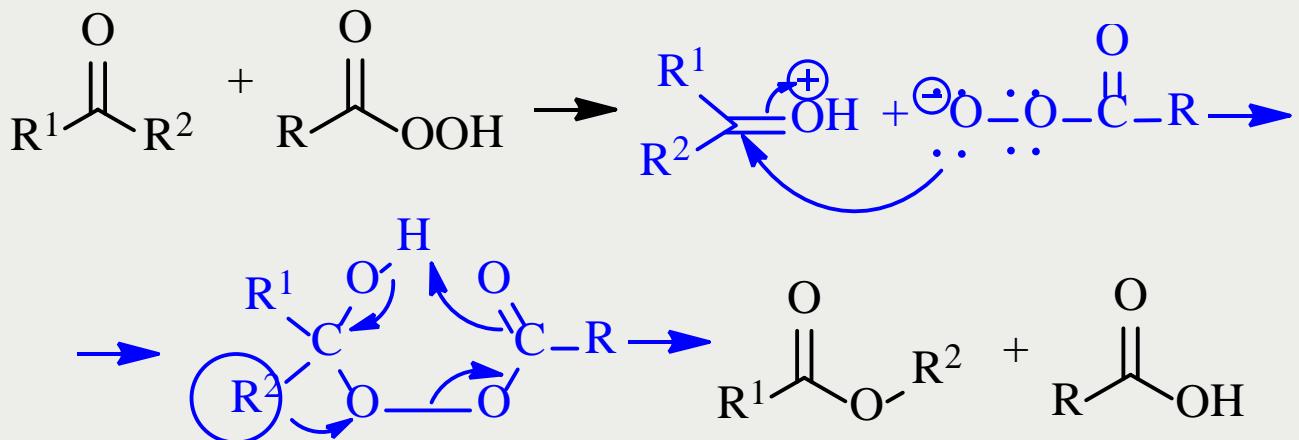
5、衍生物的水解



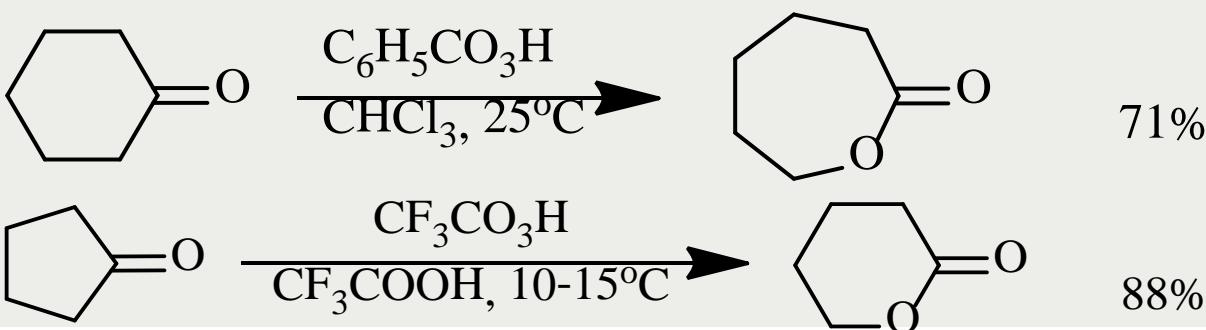
## 1、醇或醛的氧化

### ► Baeyer-Villiger氧化

☞ 酮类化合物在酸性条件下与过氧酸作用可经Baeyer-Villiger氧化生成酯。



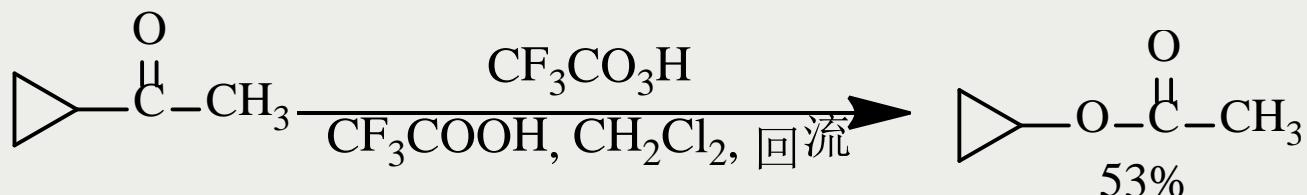
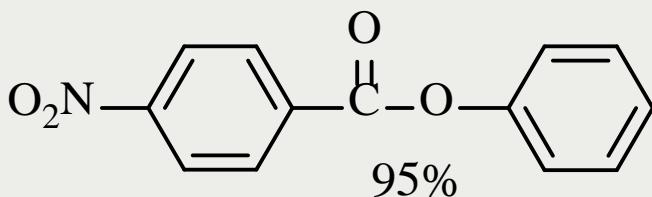
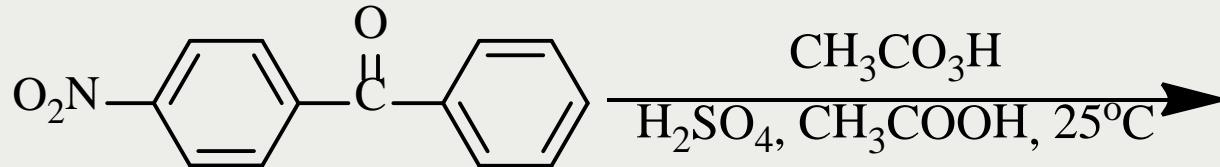
☞ 环酮用过氧酸氧化常用于制备内酯。





## 1、醇或醛的氧化

### ► Baeyer-Villiger 氧化



☞ 混酮的氧化反应中，不同基团重排的易难次序为： p-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> > p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> > p-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> > 3°-R > 2°-R > 1°-R > CH<sub>3</sub>。

☞ 若重排基团为手性基团，它的构型在重排中保持。

## 第十二章 羧酸

### 四、羧酸的制备

#### 1、醇或醛的氧化

#### 2、烷烃的氧化

#### 3、腈的水解

#### 4、RMgX与CO<sub>2</sub>反应

#### 5、衍生物的水解

## 第十二章 羧酸

### 四、羧酸的制备

1、醇或醛的氧化

2、烷烃的氧化

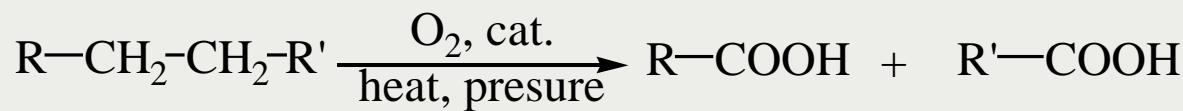
3、腈的水解

4、 $R\text{MgX}$ 与 $\text{CO}_2$ 反应

5、衍生物的水解

## 2. 烷烃的氧化

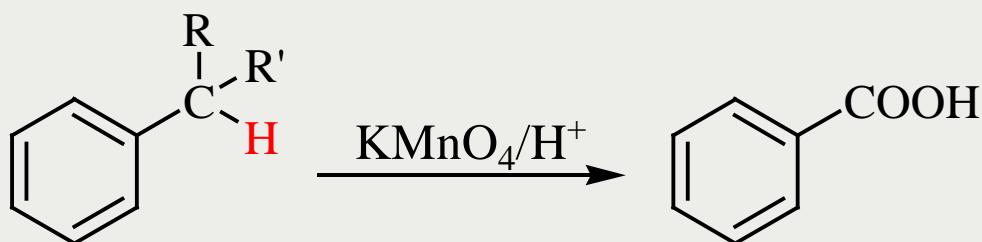
➤ 高级烷烃的氧化（工业、不同断裂的混合物）：



➤ 烯烃的氧化



➤ 芳烃侧链的氧化



## 第十二章 羧酸

### 四、羧酸的制备

1、醇或醛的氧化

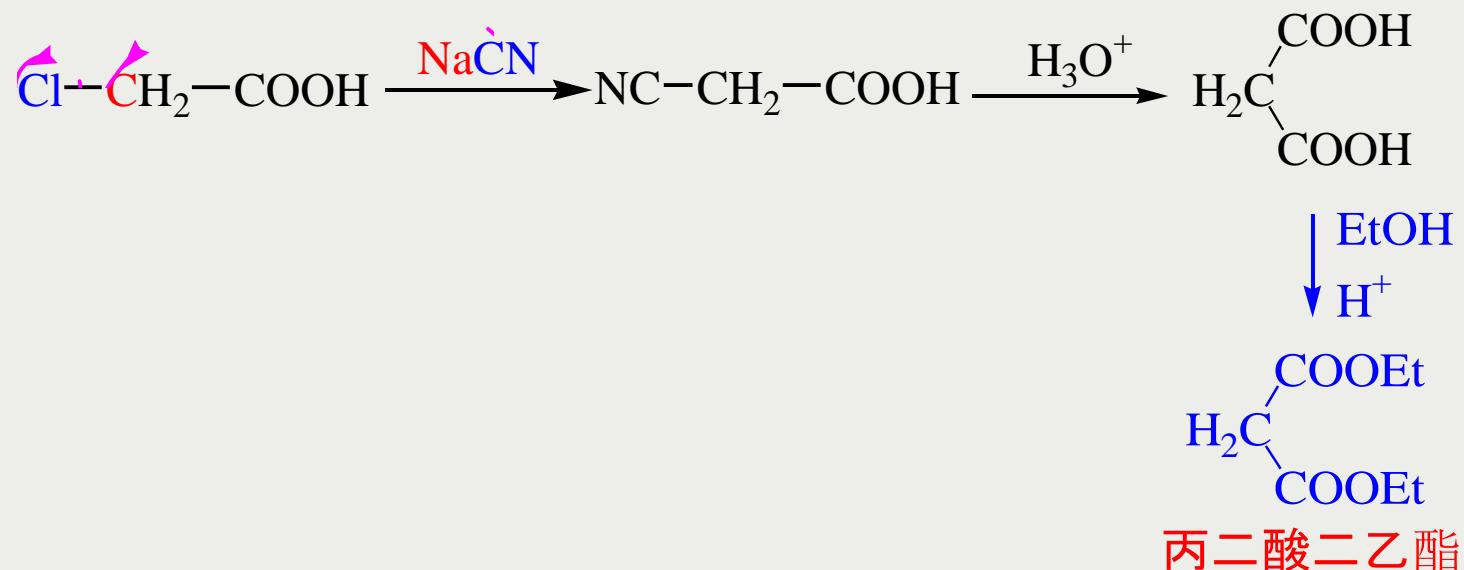
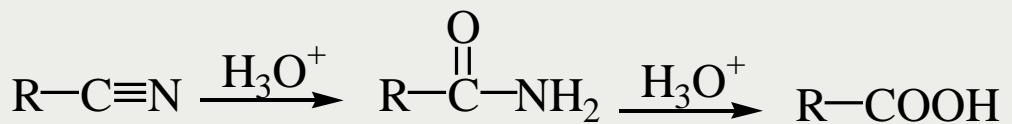
2、烷烃的氧化

3、腈的水解

4、 $RMgX$ 与 $CO_2$ 反应

5、衍生物的水解

### 3、腈的水解



## 第十二章 羧酸

### 四、羧酸的制备

1、醇或醛的氧化

2、烷烃的氧化

3、腈的水解

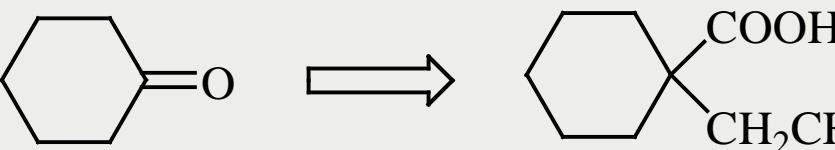
4、 $R\text{MgX}$ 与 $\text{CO}_2$ 反应

5、衍生物的水解

## 4. 格氏试剂与二氧化碳的反应

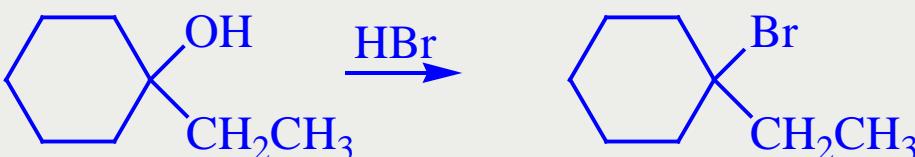


例：

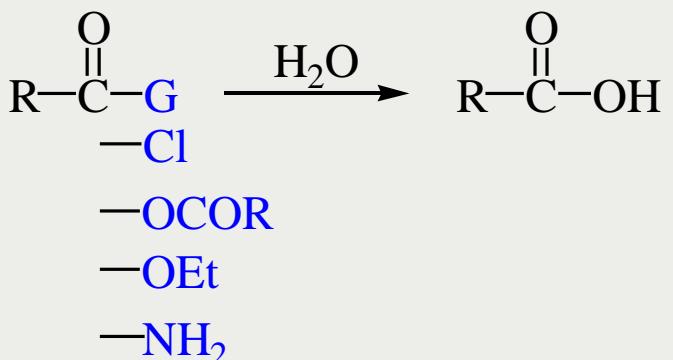


↓  
1)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$   
2)  $\text{H}_3\text{O}^+$

↑  
1)  $\text{Mg, Et}_2\text{O}; \text{CO}_2$   
2)  $\text{H}_3\text{O}^+$



## 5. 羧酸衍生物的水解



## 第十二章 羧酸

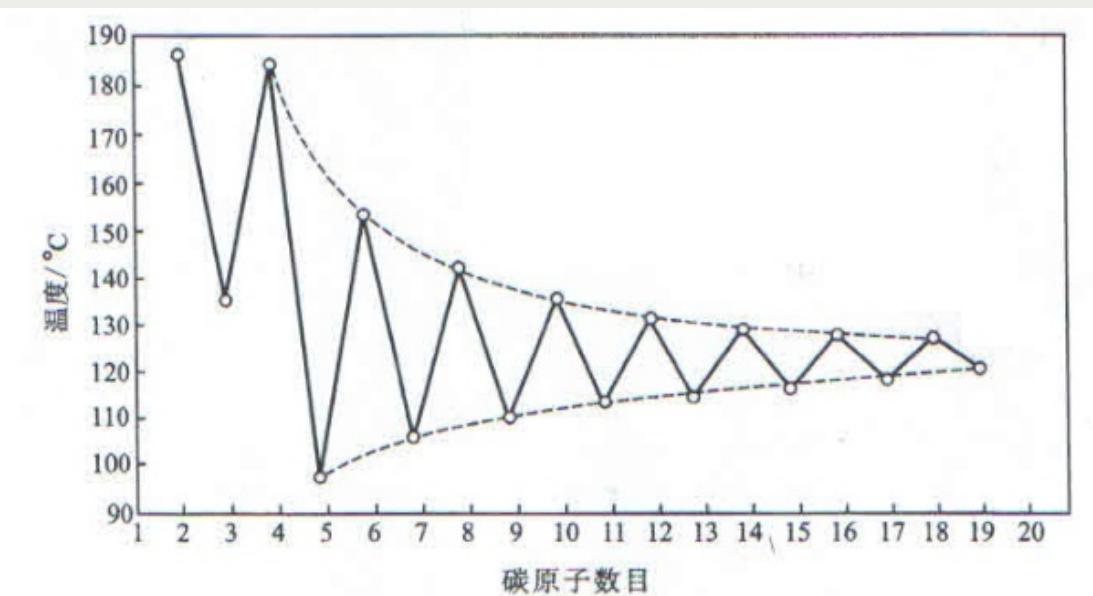
### 五、二元羧酸

#### 1. 物理特性

#### 2. 化学性质

## 1. 物理特性

➤ 物理状态：二元羧酸都是固态晶体，熔点比相近分子量的一元羧酸高得多。

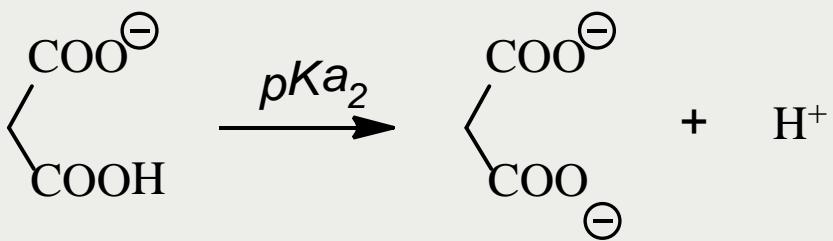
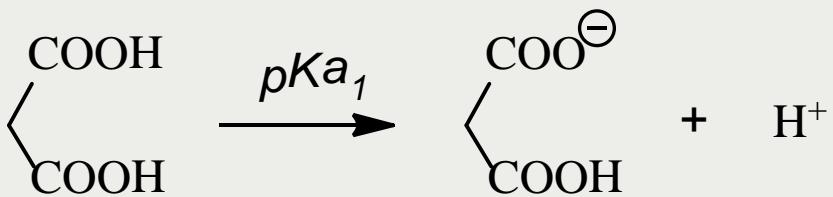


➤ 溶解度：比相应的一元酸大，易溶于乙醇，难溶于其他有机溶剂。



## 2. 化学性质

➤ 酸 性:



酸性:

$$pK_{a_1} > pK_{a_2}$$

## 第十二章 羧 酸

五、二元羧酸

1、物理特性

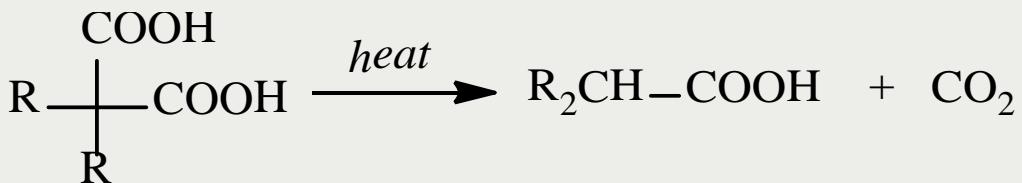
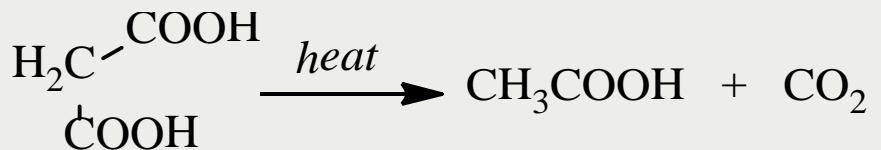
2、化学性质



## 2. 化学性质

➤ 受热反应的规律：

☞ 乙二酸、丙二酸受热脱羧生成一元酸



## 第十二章 羧 酸

五、二元羧酸

1、物理特性

2、化学性质



## 2. 化学性质

### 第十二章 羧 酸

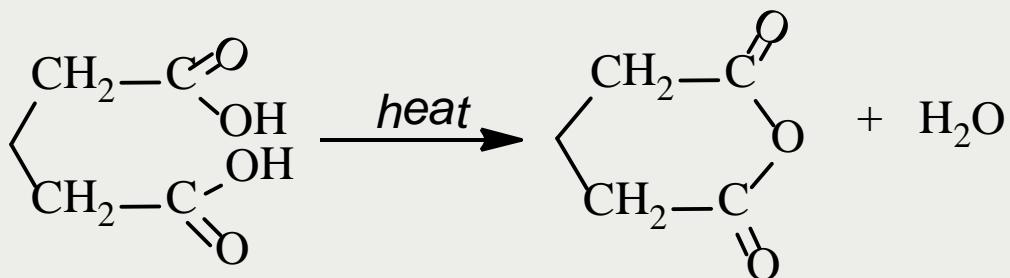
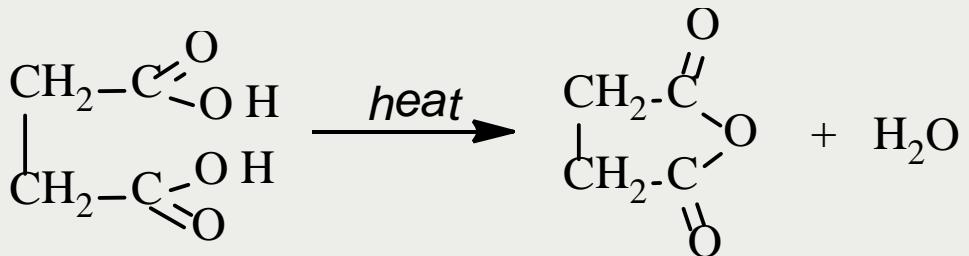
#### 五、二元羧酸

#### 1. 物理特性

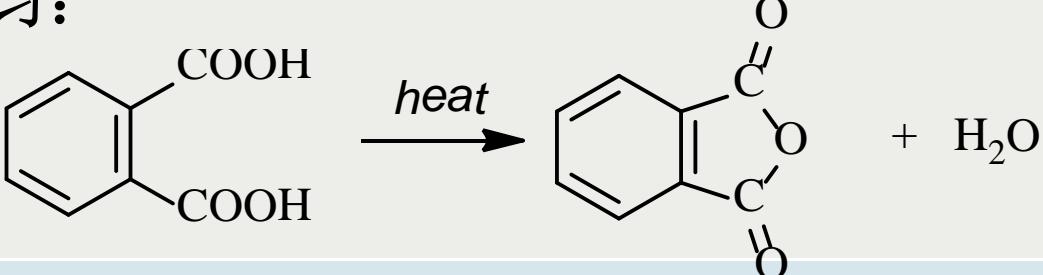
#### 2. 化学性质

➤ 受热反应的规律：

☞ 丁二酸、戊二酸受热脱水（不脱羧）生成环状酸酐



练习：





## 2. 化学性质

### 第十二章 羧 酸

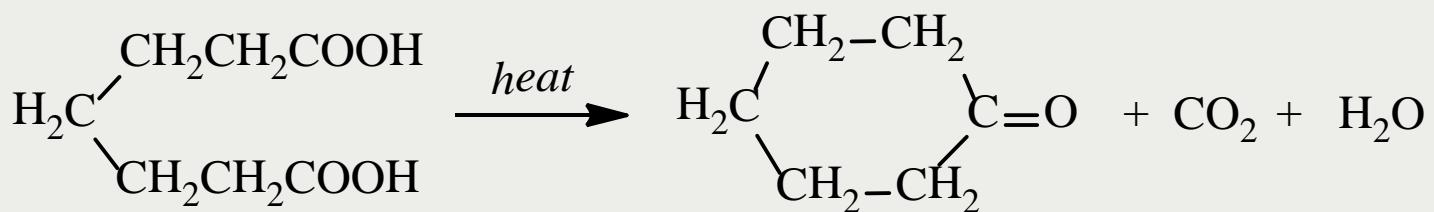
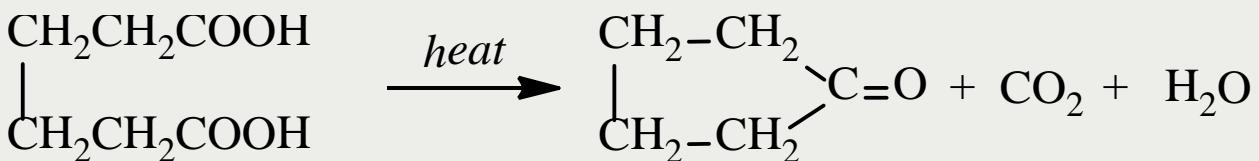
#### 五、二元羧酸

#### 1. 物理特性

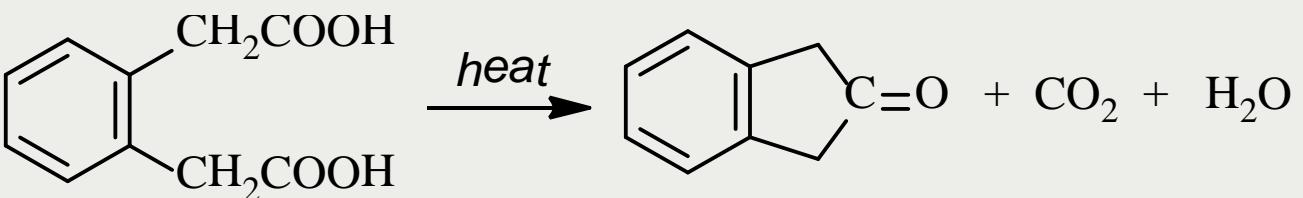
#### 2. 化学性质

➤ 受热反应的规律：

☞ 己二酸、庚二酸受热既脱水又脱羧生成环酮



练习：



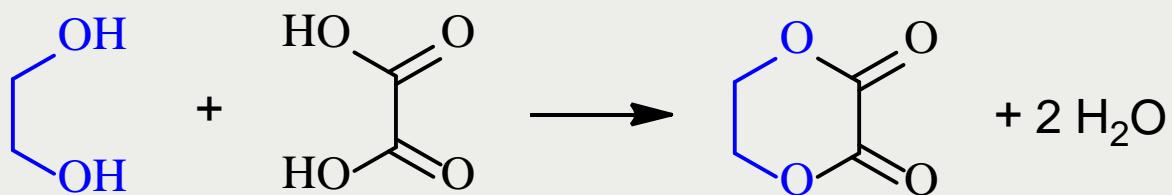


## 2. 化学性质

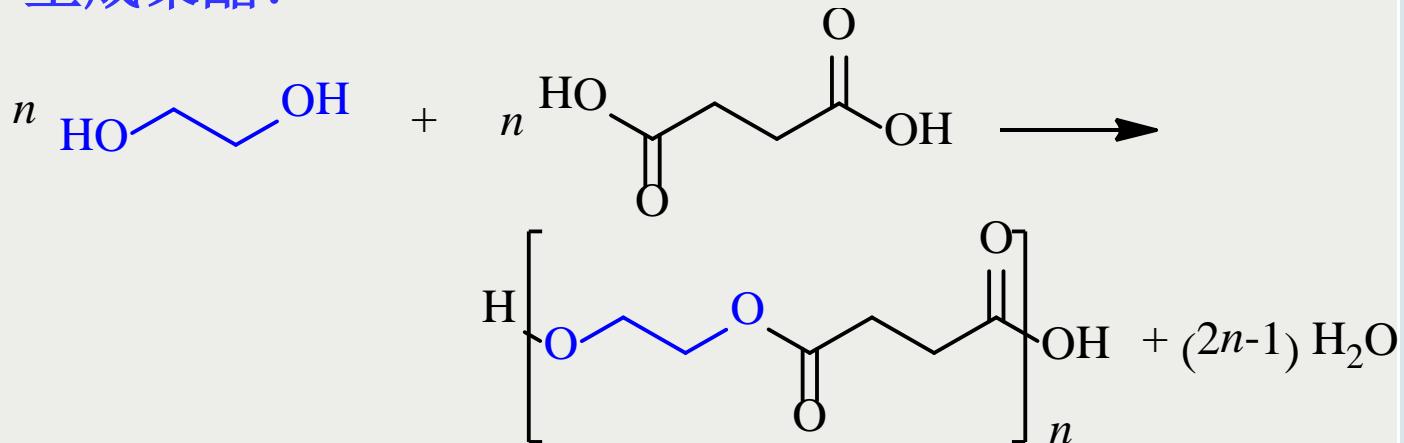
➤ 受热反应的规律:

☞ 二元酸与二元醇反应

生成环酯 (仅限于五元环或六元环):



生成聚酯:



## 第十二章 羧 酸

### 五、二元羧酸

#### 1. 物理特性

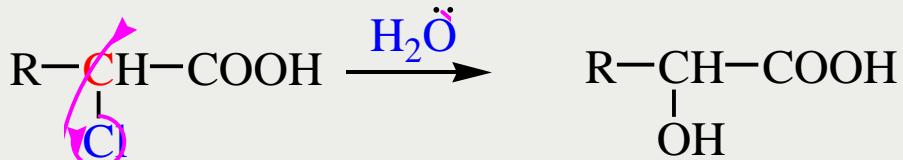
#### 2. 化学性质



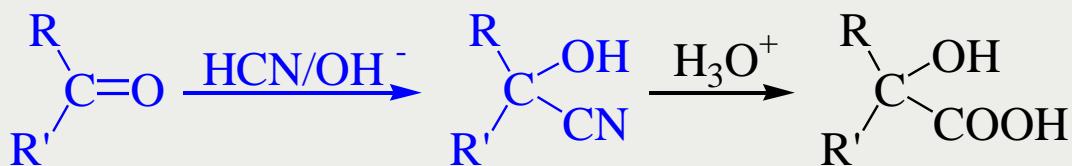
## 1、羟基酸

➤ 制备:

☞ 卤代羧酸的水解



☞ 羟腈的水解



## 第十二章 羧 酸

### 六、取代羧酸

#### 1、羟基酸

#### 2、羰基酸



## 1、羟基酸

# 第十二章 羧酸

## 六、取代羧酸

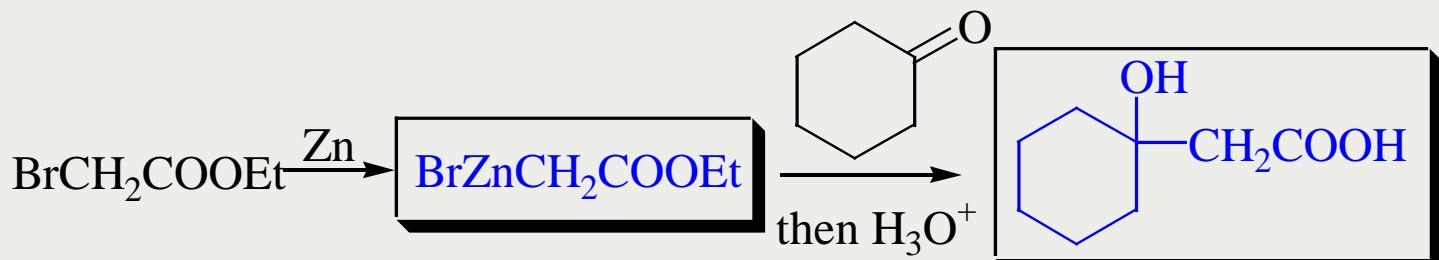
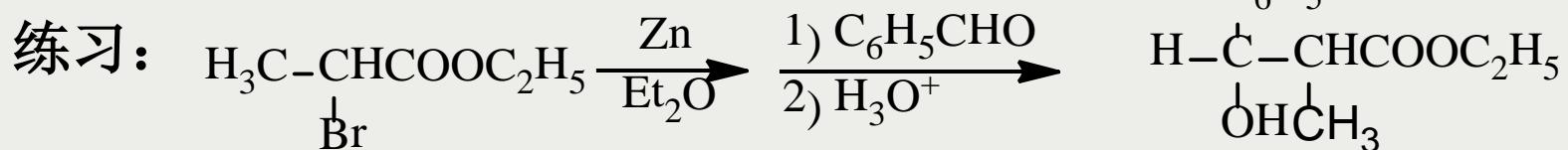
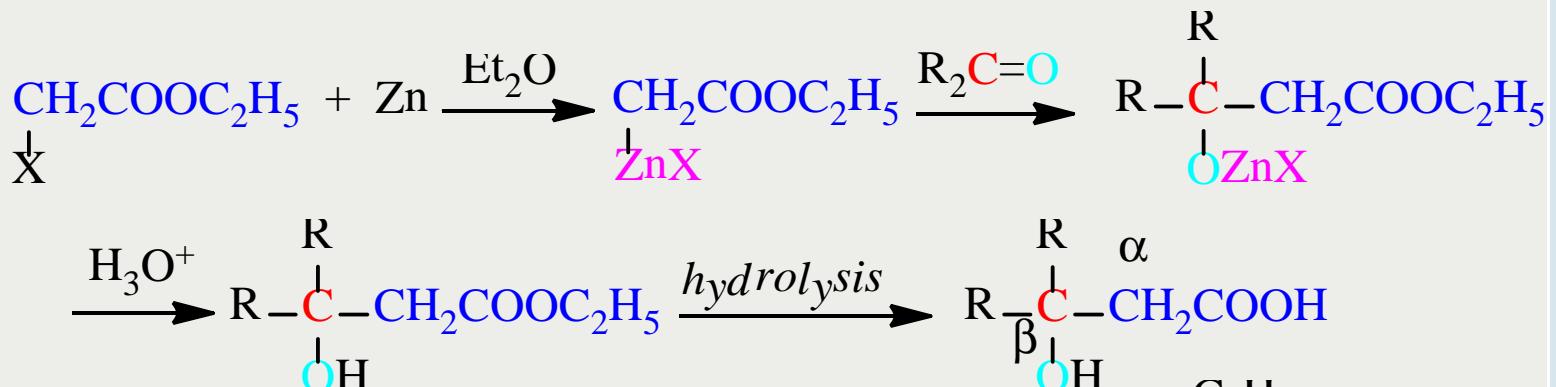
### 1、羟基酸

### 2、羰基酸

#### ➤ 制备:

##### ☞ Reformatsky 反应

##### 制备 $\beta$ -羟基酸的方法





## 1. 羟基酸

# 第十二章 羧酸

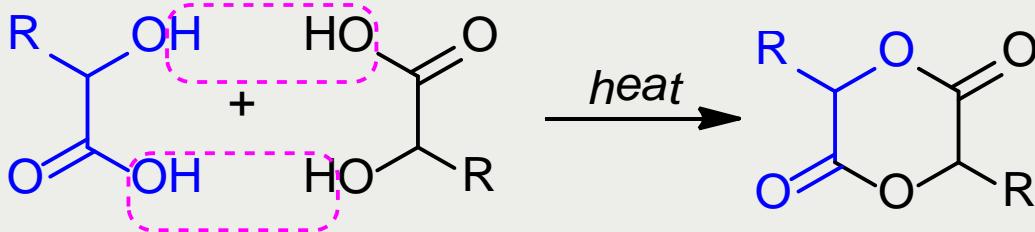
## 六、取代羧酸

### 1. 羟基酸

### 2. 羰基酸

#### ➤ 性质：

☞  $\alpha$ -羟基酸受热生成交酯



☞  $\beta$ -羟基酸受热生成 $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和羧酸





## 1、羟基酸

# 第十二章 羧 酸

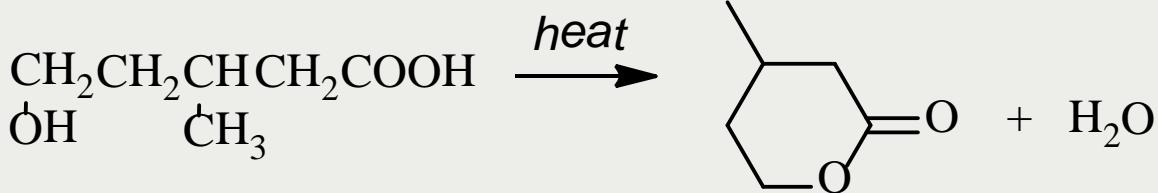
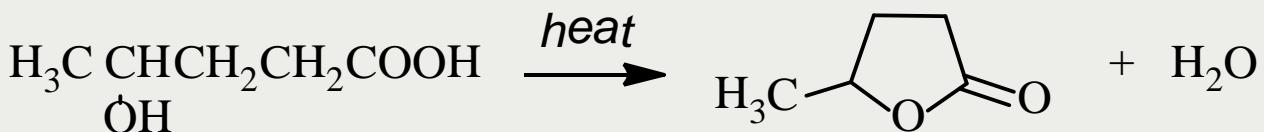
## 六、取代羧酸

### 1、羟基酸

### 2、羰基酸

#### ➤ 性质：

☞  $\gamma$ -和 $\delta$ -羟基酸受热，生成五元和六元环内酯



☞ 羟基与羧基间的距离大于四个碳原子时，受热则生成长链的高分子聚酯。

p24

☞ 羟基酸氧化生成羰基酸。

## 第十二章 羧酸

### 六、取代羧酸

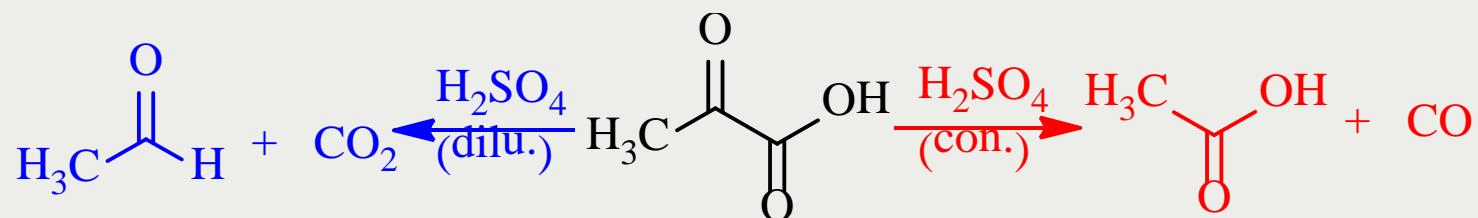
#### 1、羟基酸

#### 2、羰基酸

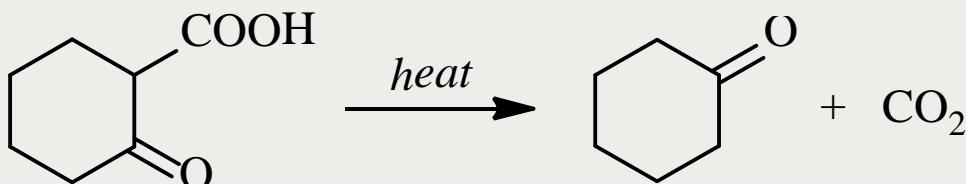
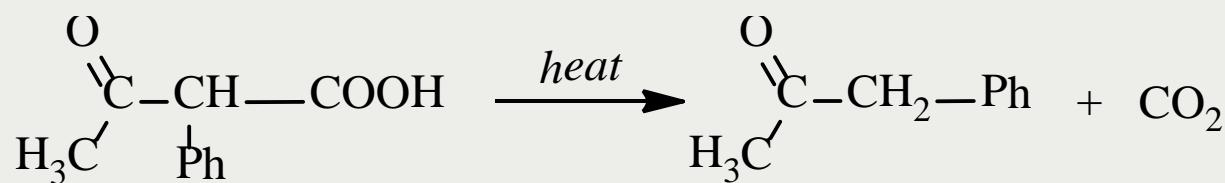
## 2. 羰基酸 (酮酸)

➤ 性质：具有羰基和羧酸的典型反应

☞  $\alpha$ -羰基酸在硫酸作用下的分解



☞  $\beta$ -酮酸受热易脱羧生成酮





## 1、Brönsted酸碱理论

### ➤ 定义:

- ☞ 凡是能释放质子的任何分子或离子都是酸;
- ☞ 碱就是能与质子化合的分子或离子。

### 共轭酸 共轭碱



### ➤ 强度表示:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1.7 \times 10^{-5} \quad pK_a = 4.6$$

## 第十二章 羧 酸

### 七、酸碱理论

#### 1、Brönsted酸碱理论

#### 2、Lewis酸碱理论



## 1、Brönsted酸碱理论

### 第十二章 羧 酸

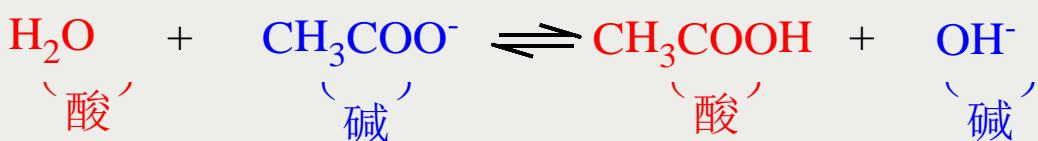
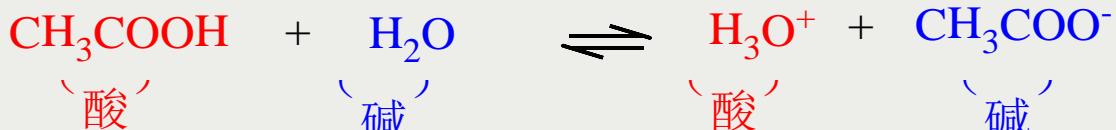
#### 七、酸碱理论

##### 1、Brönsted酸碱理论

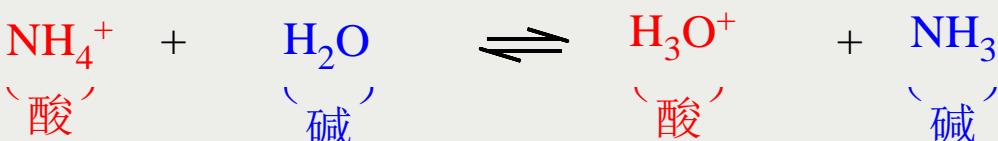
##### 2、Lewis酸碱理论

➤ 布伦斯特酸碱是相对而言的的

☞ 水对CH<sub>3</sub>COOH来说是碱，但水对CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>来说是酸。



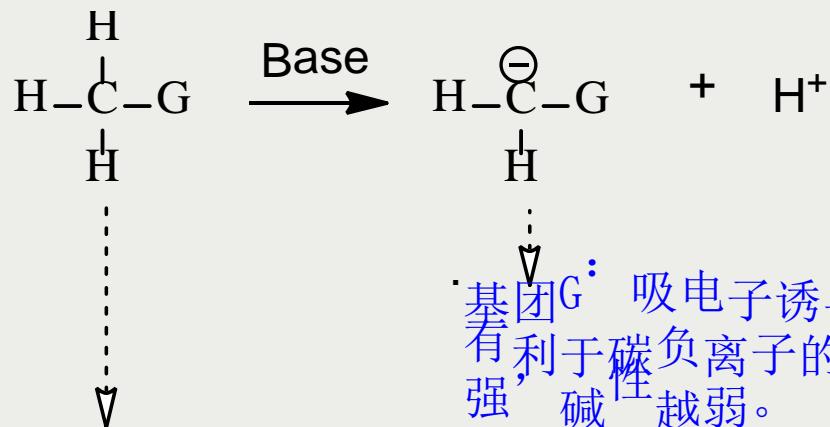
☞ 水对NH<sub>4</sub><sup>+</sup>来说是碱，水对NH<sub>3</sub>来说是酸。





## 1、Brönsted酸碱理论

► 有机化合物的酸碱性：



基团G：吸电子诱导效应越强， $\text{H}^+$ 越容易离去，酸性越强。

## 第十二章 羧 酸

### 七、酸碱理论

1、Brönsted酸碱理论

2、Lewis酸碱理论



## 第十二章 羧 酸

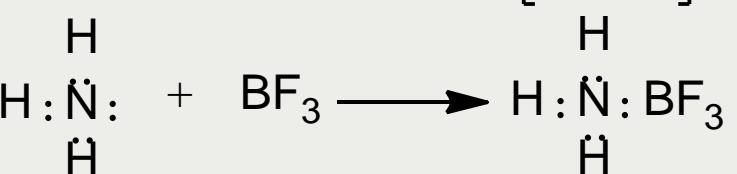
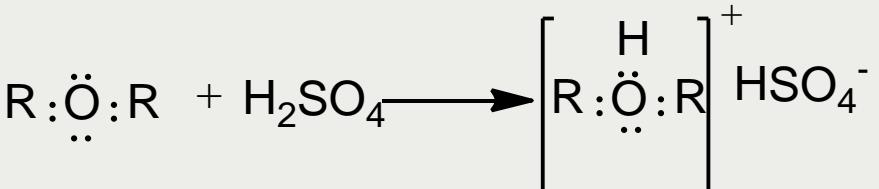
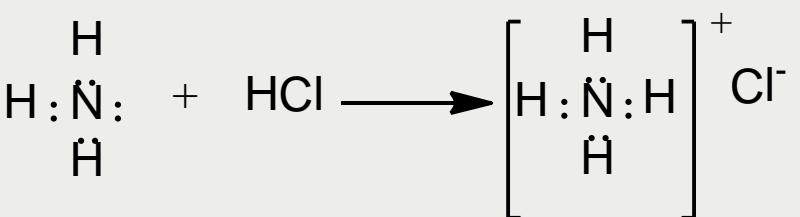
### 七、酸碱理论

#### 1、Brönsted酸碱理论

#### 2、Lewis酸碱理论

## 2、Lewis酸碱理论

➤ 定义：酸是可以接受外来电子对的任何分子、基团或离子，所以路易斯酸又称电子对的接受体。碱是含有可以给予电子对的分子、基团或离子，所以路易斯碱又称电子对的给予体。





## 2. Lewis酸碱理论

### 第十二章 羧 酸

#### 七、酸碱理论

##### 1. Brönsted酸碱理论

##### 2. Lewis酸碱理论

#### 常见的Lewis酸:

- ☞ 质子酸 ( $\text{H}^+$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....)；
- ☞ 具有可以接受电子对的空轨道的分子 ( $\text{BF}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ .....)；
- ☞ 以及正离子 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ .....)。

#### 常见的Lewis碱:

- ☞ 包括阴离子 ( $\text{HO}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{O}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、.....)；
- ☞ 中性具有未共用电子对的分子 ( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{R}_2\text{O}$ 、 $\text{RNH}_2$ .....)；
- ☞ 具有 $\pi$ 电子的不饱和烃和芳烃。

