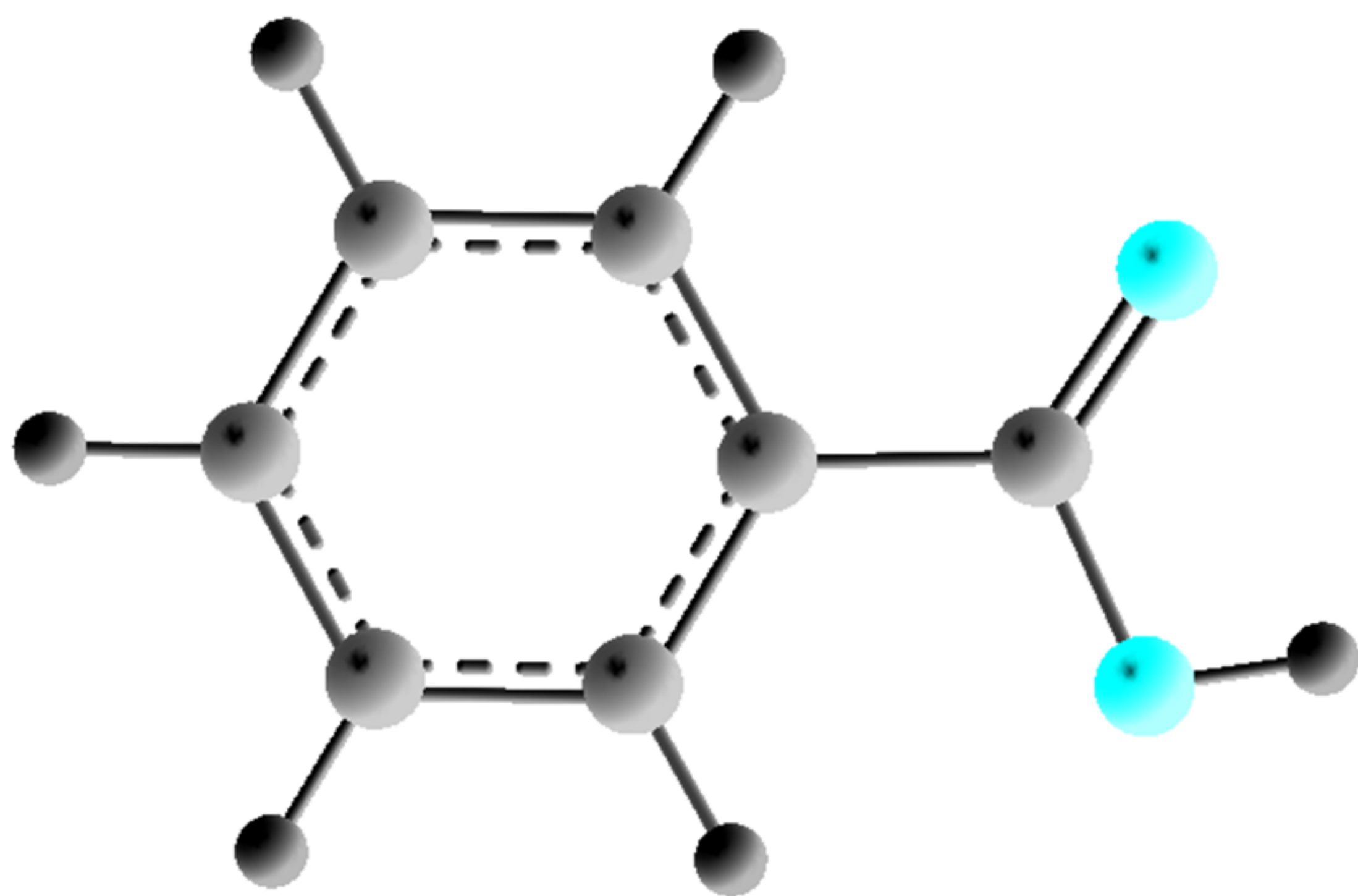
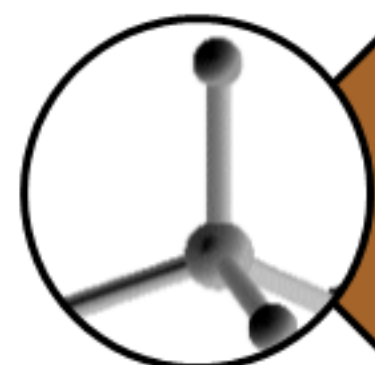


有机化学

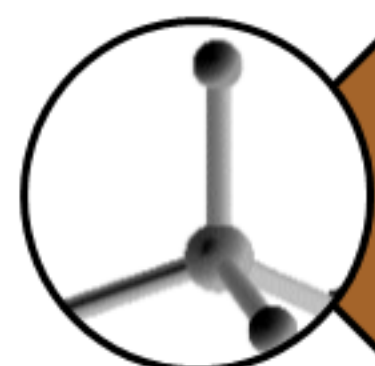


白若鹏
重庆大学化学化工学院
理科楼LC220
ruopeng@cqu.edu.cn

第十二章 羧酸



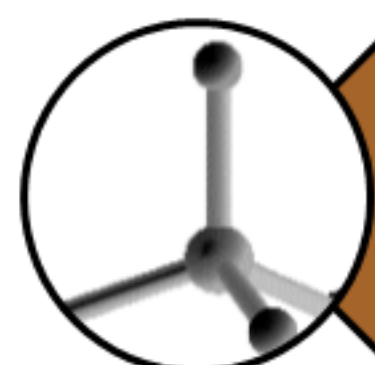
羧酸的结构与命名



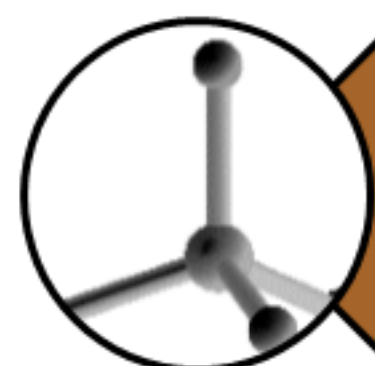
物理性质与光谱性质



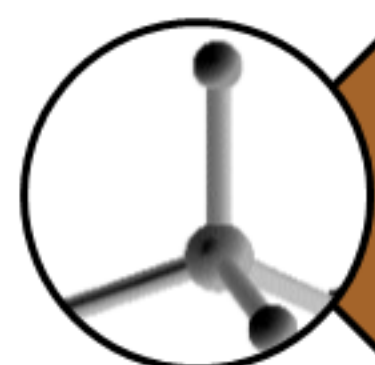
羧酸的酸性



羧酸上羟基的取代与酯化反应的机理



羧酸 α 位的卤代

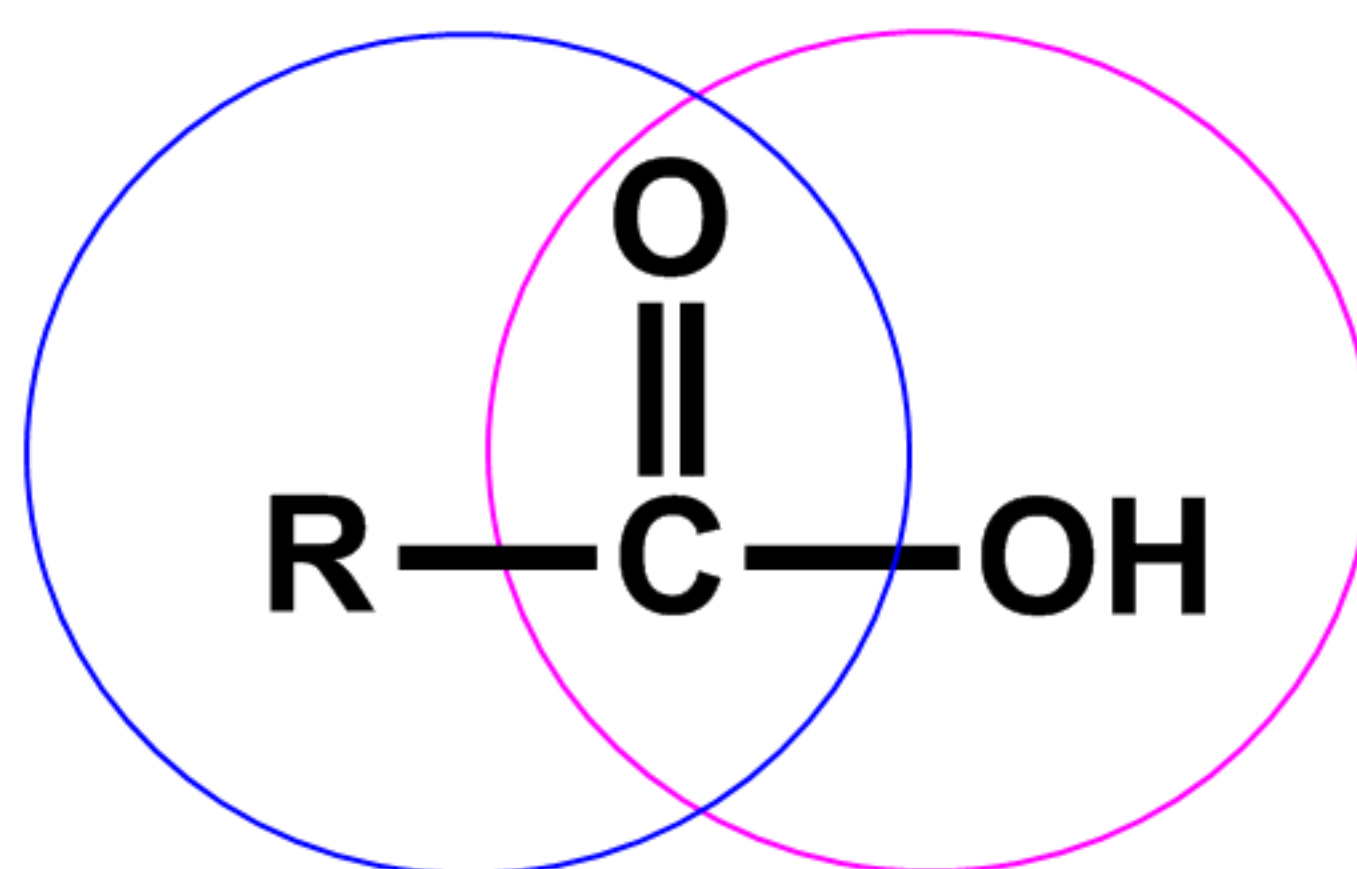


羧酸的制备

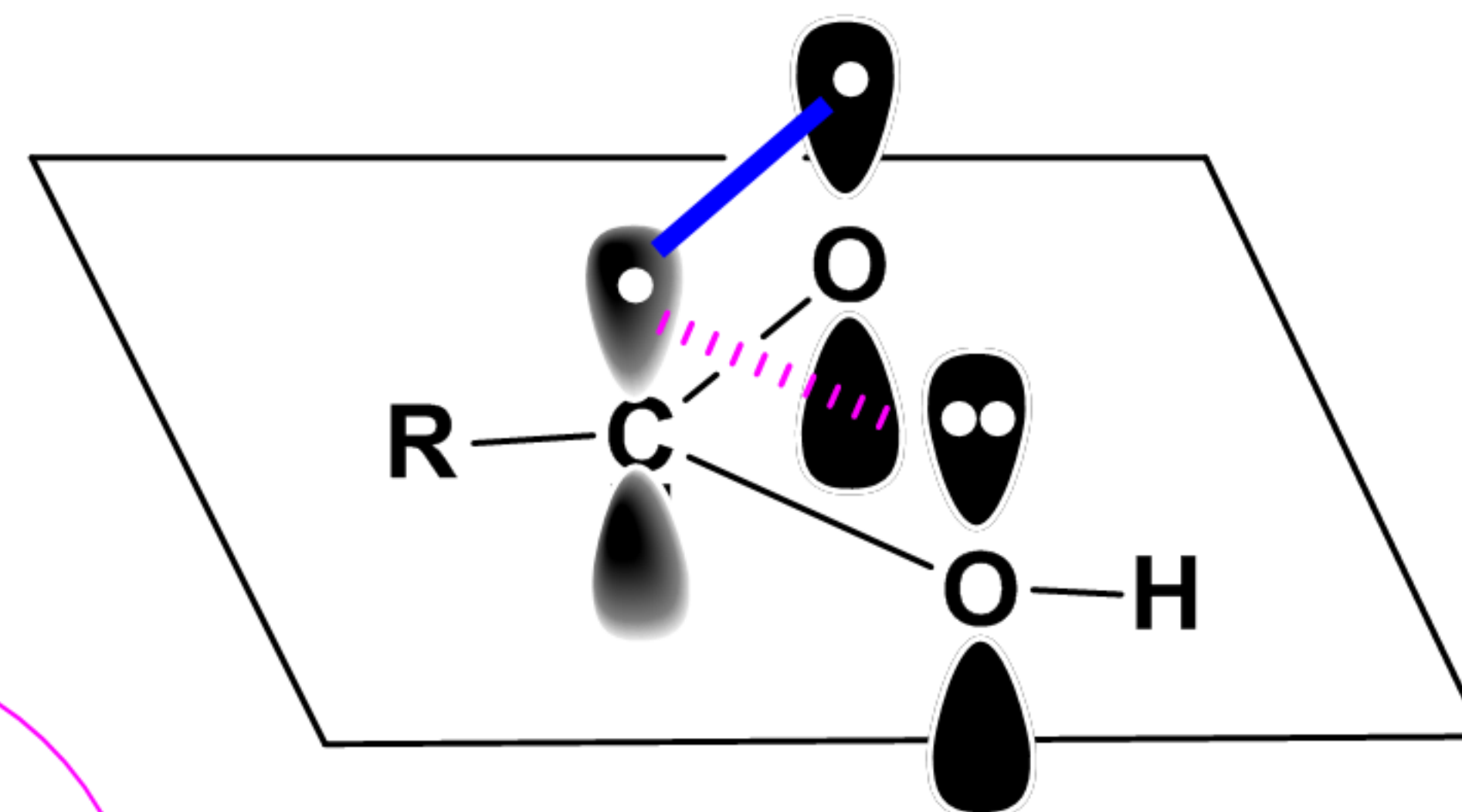
羧酸的结构

➤ 羧酸的结构

酰基 (acyl)



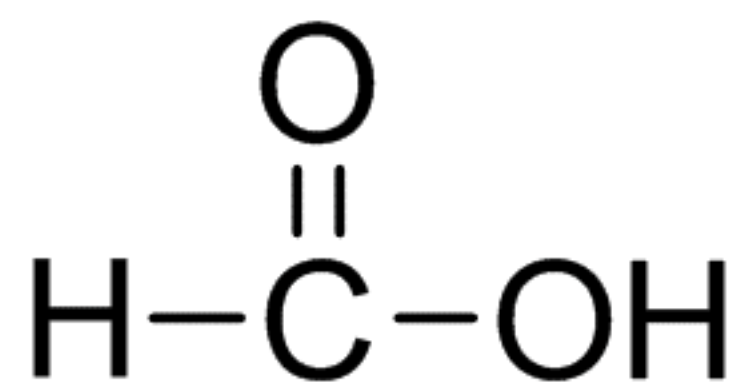
羧基 (carboxyl)



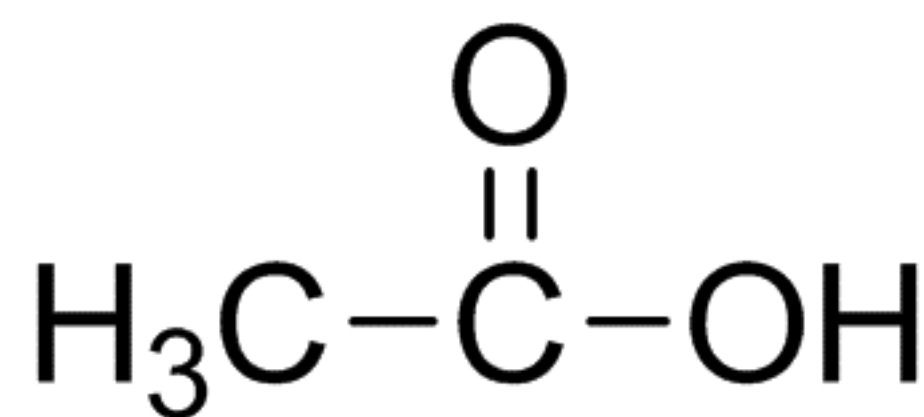
- $-\text{OH}$ 的氧原子的p轨道上的孤对电子与 $\text{C}=\text{O}$ 的 π 键共轭，形成 π_3^4 大 π 键，使 $\text{C}=\text{O}$ 中C原子正电性下降，使 $-\text{OH}$ 氧原子的负电性下降；
- $-\text{COOH}$ 中的 $\text{C}=\text{O}$ 的亲核加成活性低得多， COOH 中的 $-\text{OH}$ 的亲核性低得多；
- O^- 的负电荷可以向羧基上分散，所以 $-\text{COOH}$ 中 $-\text{OH}$ 的酸性强得多。

羧酸的命名

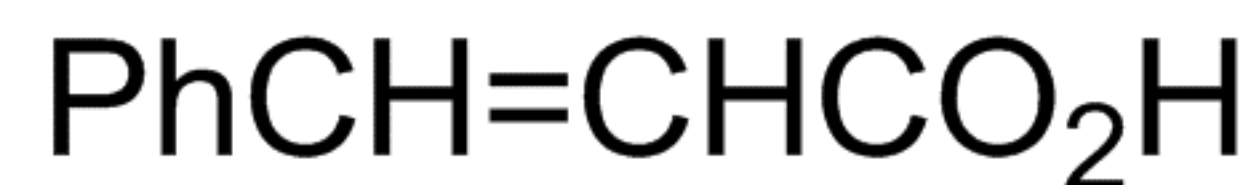
➤ 习惯命名



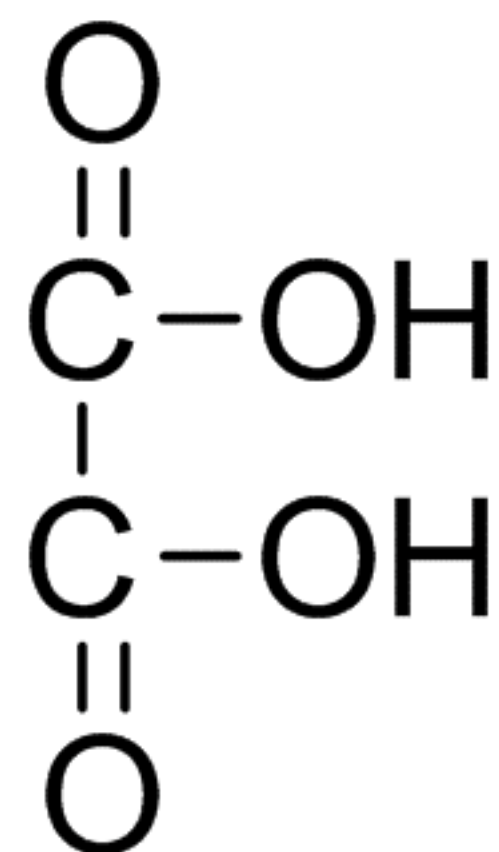
甲酸（蚁酸）



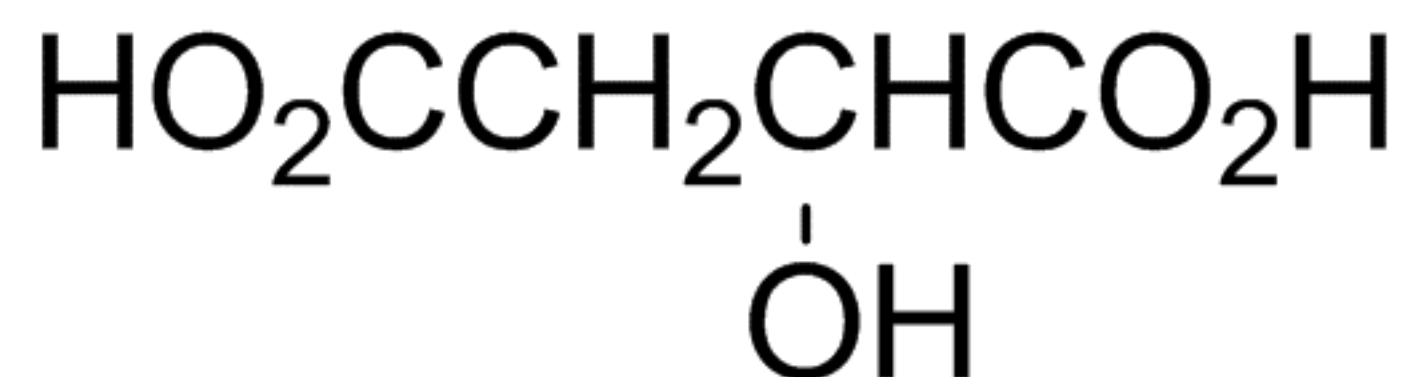
乙酸（醋酸）



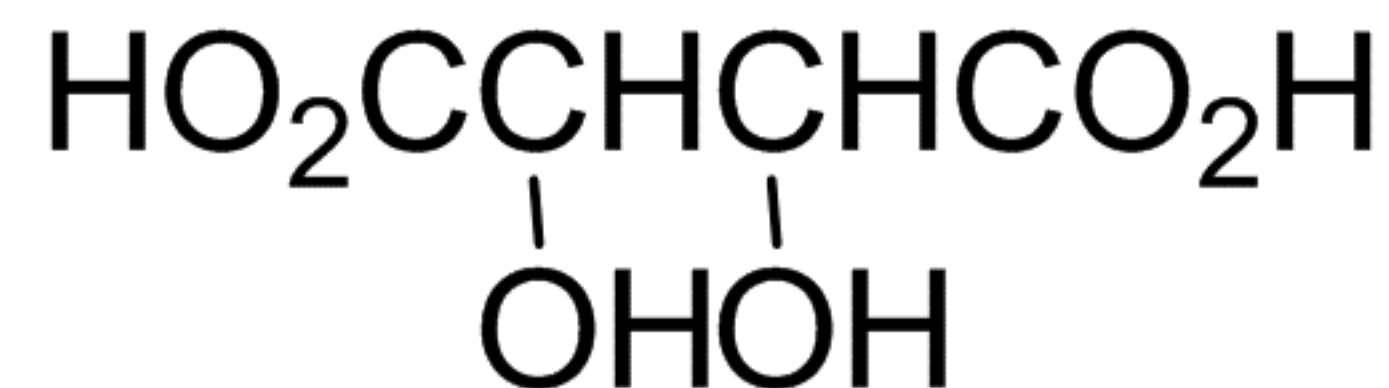
肉桂酸



草酸（乙二酸）



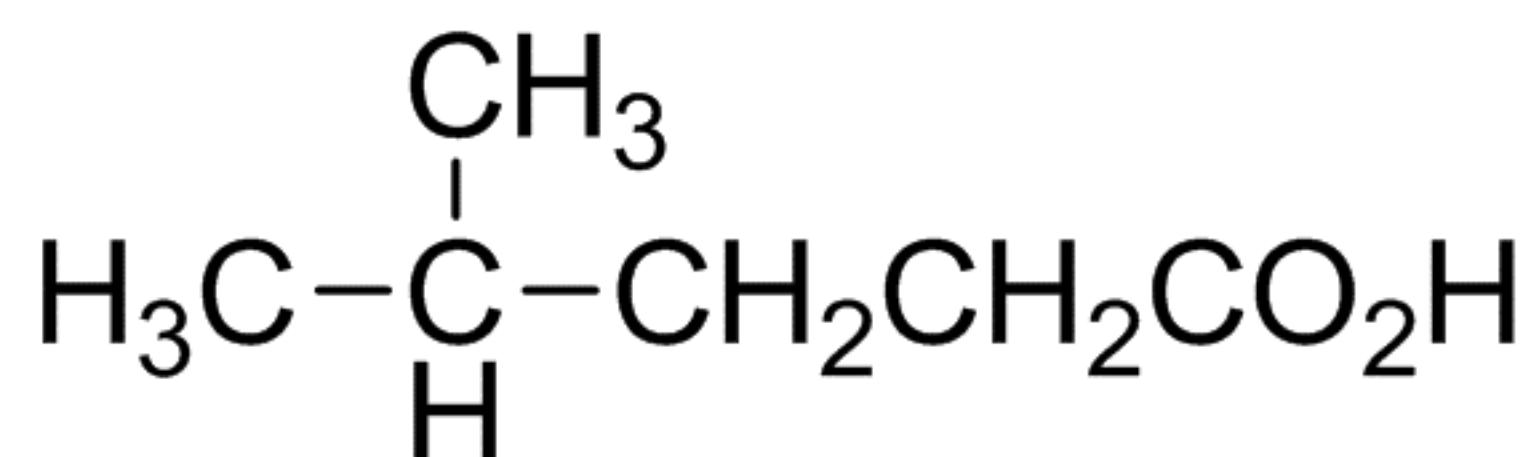
苹果酸



酒石酸

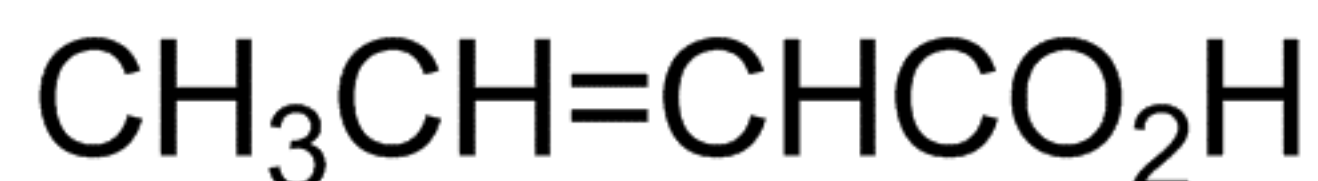
➤ 系统命名

原则：选择含羧基的最长碳链为主链，羧基的编号为1

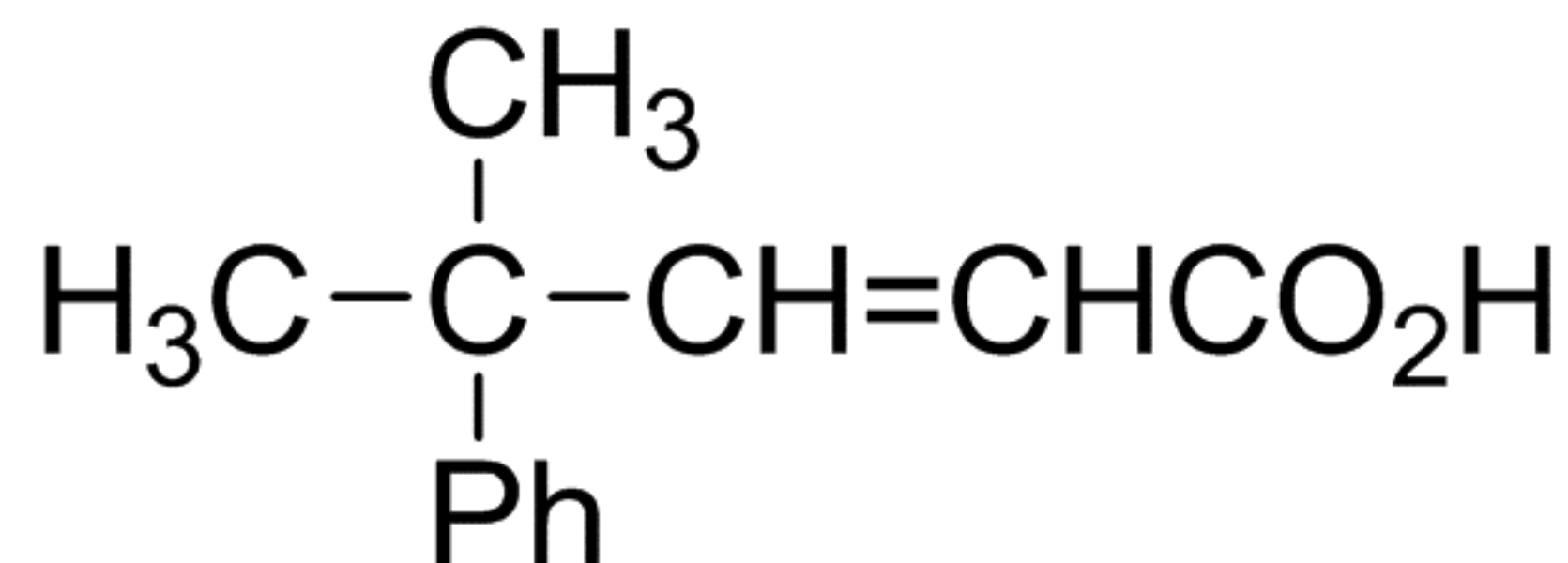


4-甲基戊酸

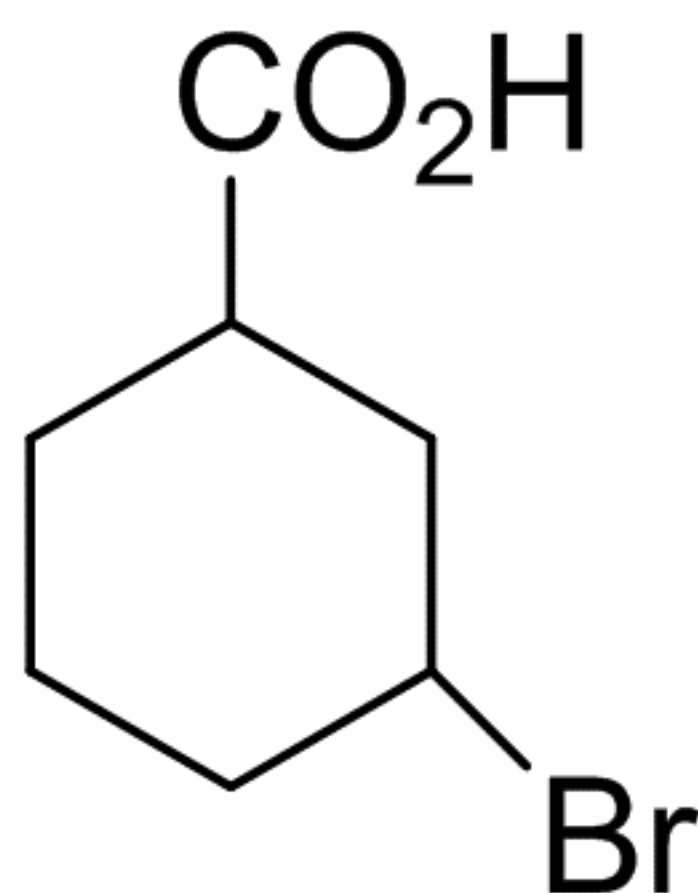
γ -甲基戊酸



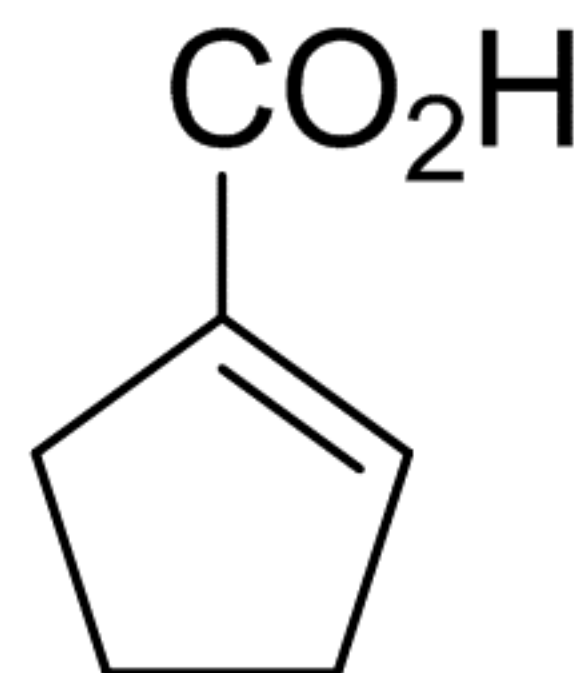
2-丁烯酸（巴豆酸）



4-甲基-4-苯基-2-戊烯酸



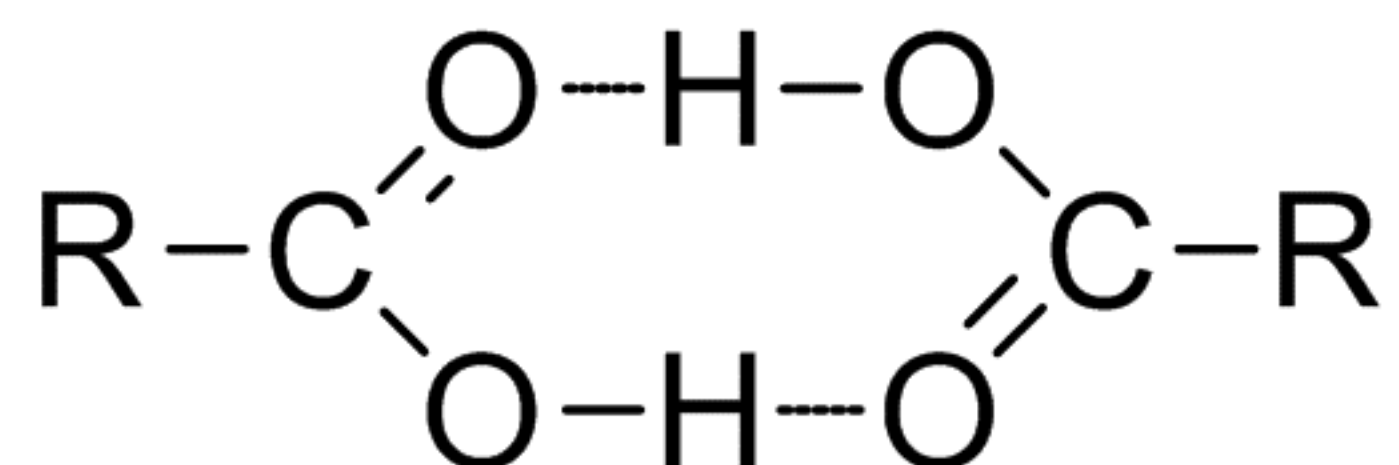
3-溴环己烷酸



1-环戊烯酸

物理性质

➤ 沸点



由于-COOH可以通过氢键形成二聚体，所以沸点比相近分子量的醇要高。

➤ 溶解度

C1-C4的脂肪酸溶于水，C5-C10的脂肪酸部分溶于水，C11以上的脂肪酸不溶于水；芳香族羧酸微溶于水。

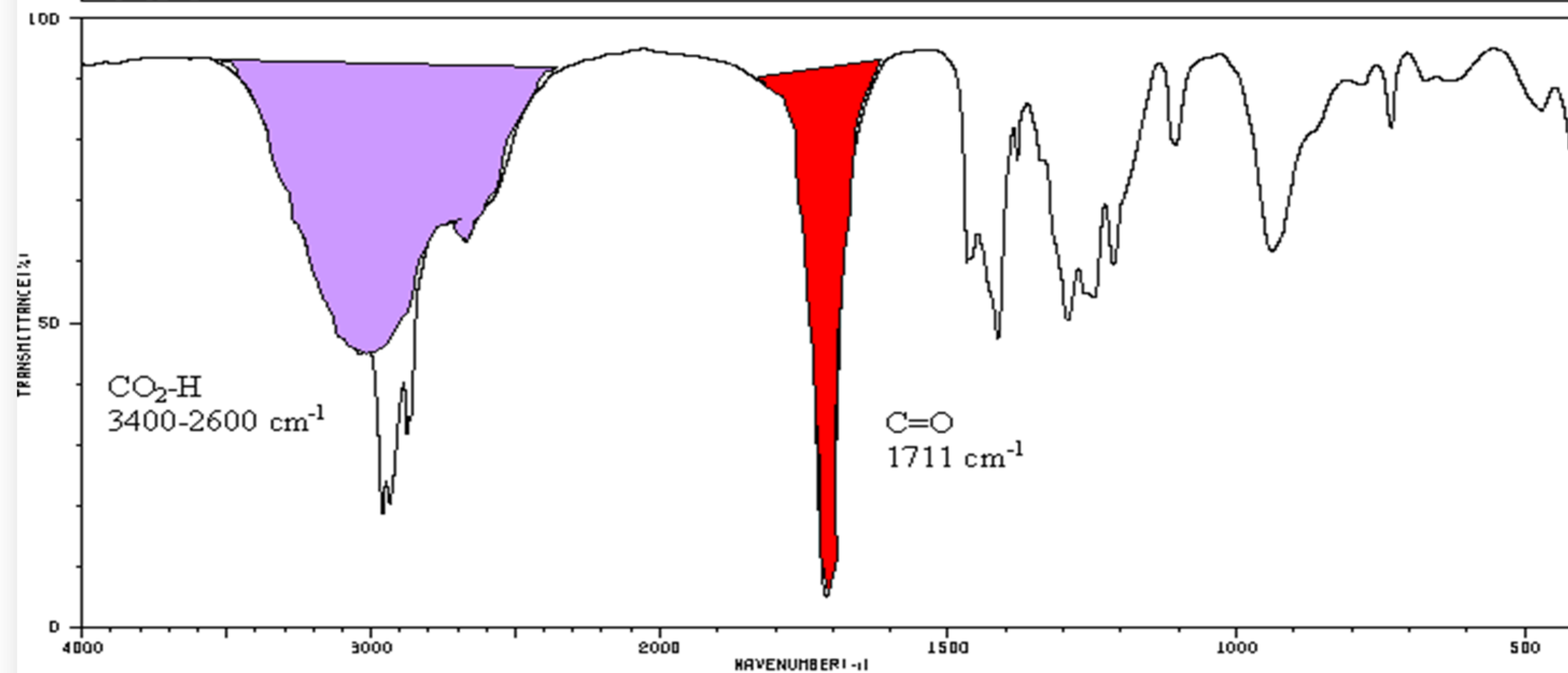
光谱性质

- IR
- | | | |
|---------------------|-----------------------------|-------------|
| $\text{C}=\text{O}$ | $1700-1725 \text{ cm}^{-1}$ | |
| $\text{O}-\text{H}$ | $2500-3000 \text{ cm}^{-1}$ | 缔合, 宽、移向低波数 |
- ^1H -NMR
- | | | |
|---|--------------------------------|---------------------|
| $-\text{C}\text{OO}\underline{\text{H}}$ | $\delta \ 10.5-12 \text{ ppm}$ | |
| $-\text{C}\underline{\text{H}}_2-\text{COOH}$ | $\delta \ 2.0-2.5 \text{ ppm}$ | $\text{O}-\text{H}$ |
- MS
- | | |
|-------------------------|-----------------|
| $\text{R}-\text{COOH}$ | M^+ 较小 |
| $\text{Ar}-\text{COOH}$ | M^+ 较强 |

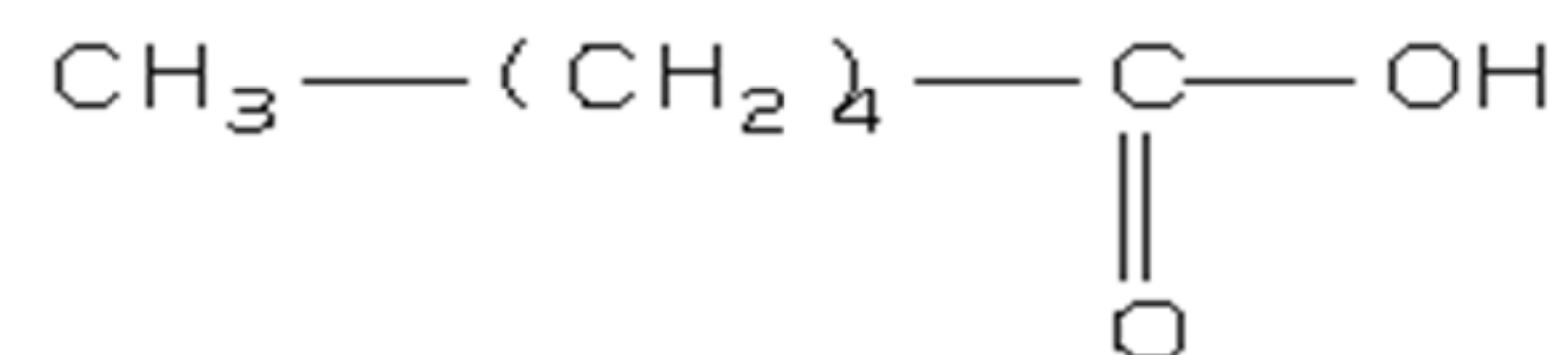
HIT-NO=1078	SCORE= ()	SDBS-NO=582	IR-NIDA-62185 : LIQUID FILM
-------------	------------	-------------	-----------------------------

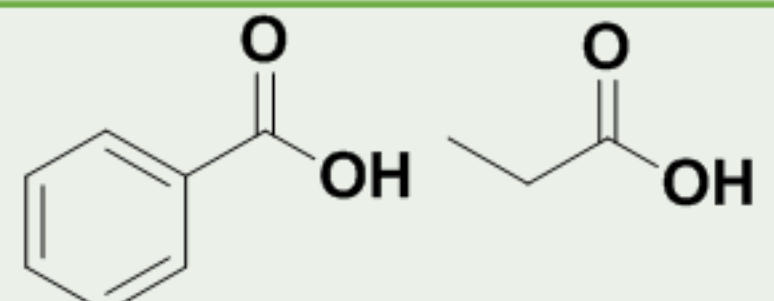
HEXANOIC ACID

$C_6H_{12}O_2$



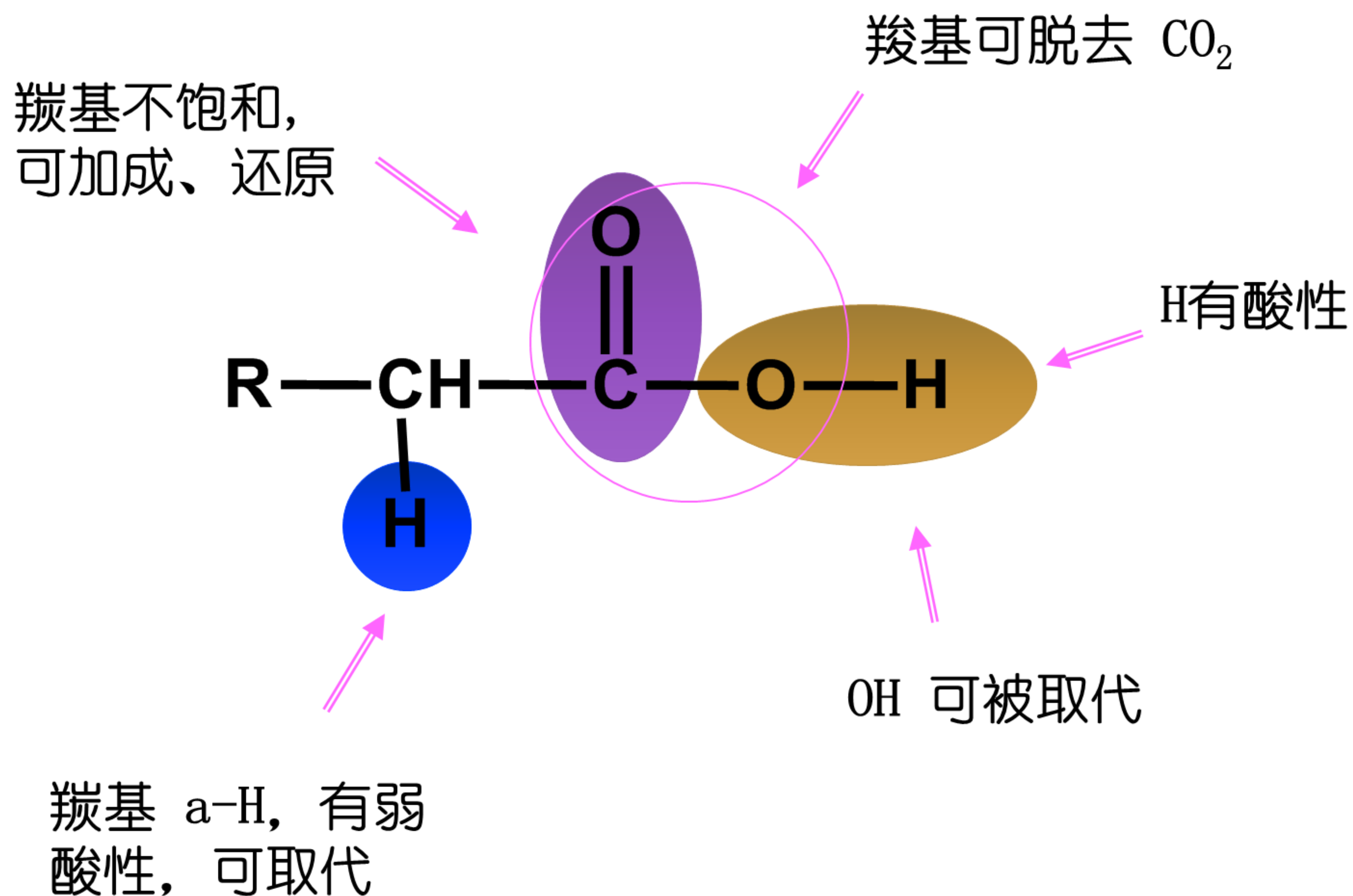
2959	17	1453	58	1213	67
2935	19	1414	46	1114	77
2875	30	1380	74	1107	77
2864	32	1293	49	937	68
2673	60	1262	52	732	79
1711	4	1255	52	472	81
1468	67	1247	62		



羰基类化合物	ppms 的范围	例子
醛	190-205 ppm	 $\delta = 192.0$ $\delta = 202.7$
酮	195-220 ppm	
羧酸	170-185 ppm	 $\delta = 172.6$ $\delta = 180.4$
酯	165-180 ppm	
酰胺	165-180 ppm	 $\delta = 169.7$ $\delta = 177.2$

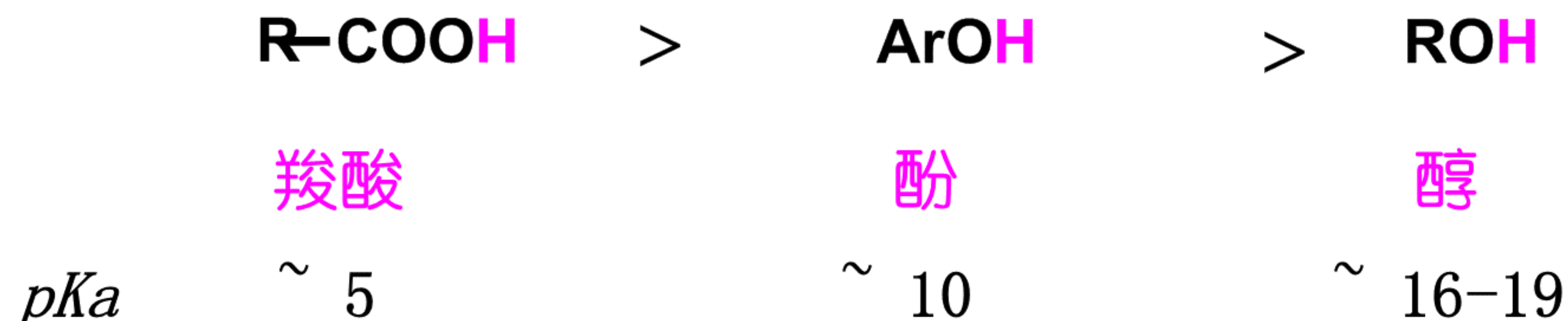
羧酸的化学性质

➤ 羧酸的结构及化学性质分析



羧酸的酸性

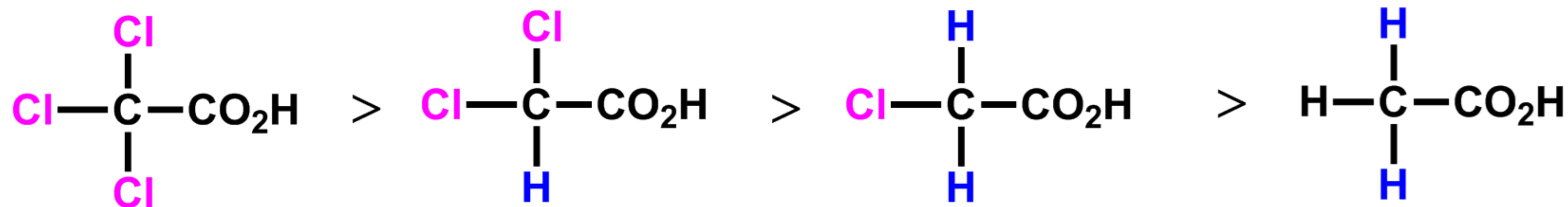
➤ 几种活泼氢的酸性比较



➤ 吸电子基对羧酸酸性的影响



吸电子基团有利于 $-\text{COO}^-$ 负电荷的分散，有利于酸性的增强，而推电子基团使酸性下降。



pKa 0.64 1.26 2.86 4.76



pKa 2.66 2.88 2.90 3.18



pKa 3.77 4.76 4.87 4.86 5.05



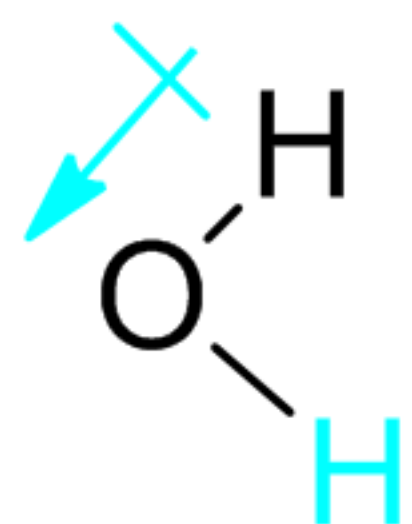
pKa 2.82 4.41 4.7 4.8

影响酸性强弱的因素

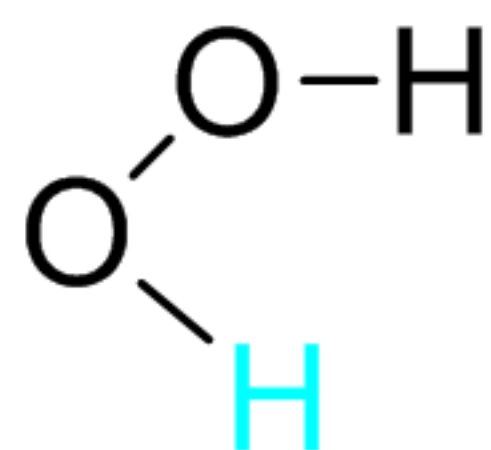
- 诱导效应 **Inductive effect**
- 场效应 **Field effect**
- 共轭效应 **Conjugation effect**

I. 诱导效应 Inductive effect

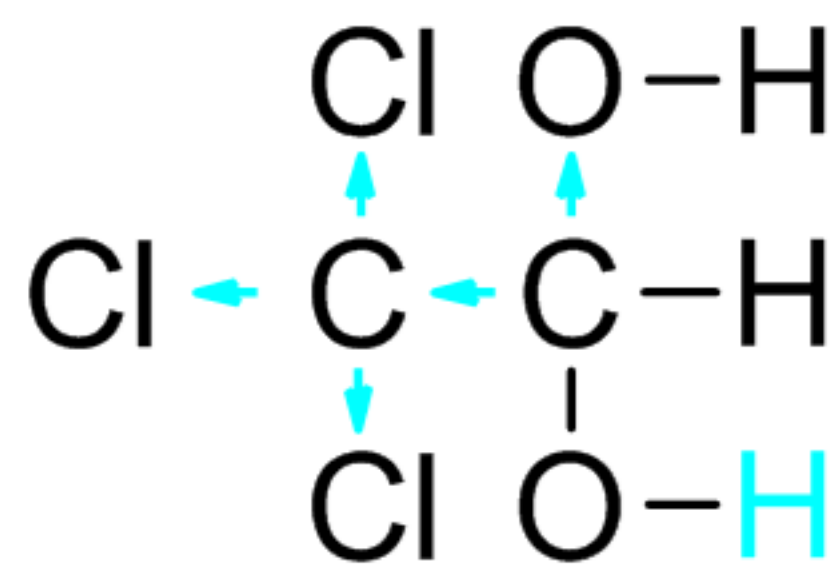
- 具有-I（吸电子）诱导效应的原子或基团将增强酸性；-I效应越强，酸性也越强。
- 二元羧酸，由于-COOH吸电子，使另-COOH酸性增强，两个羧酸距离越近，影响越大。



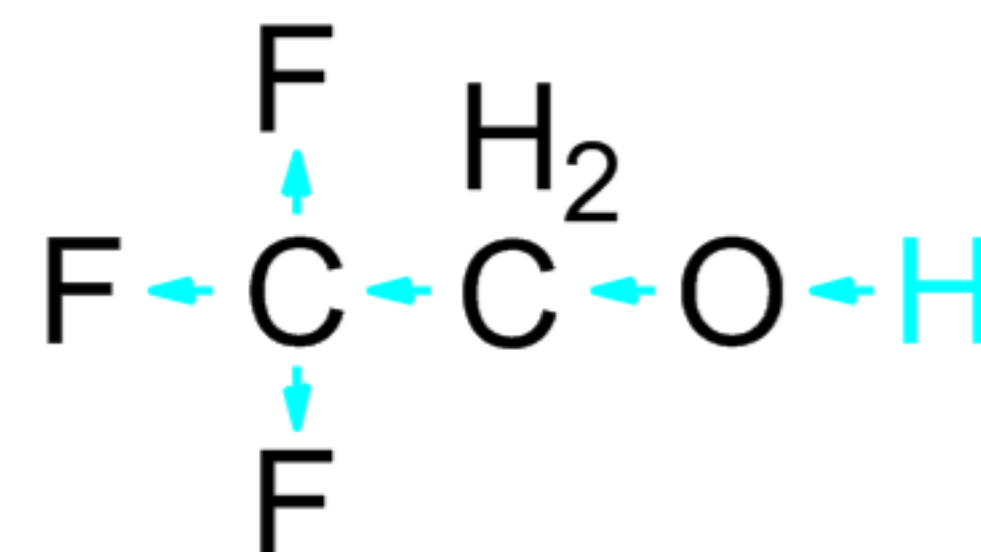
PKa 15.7



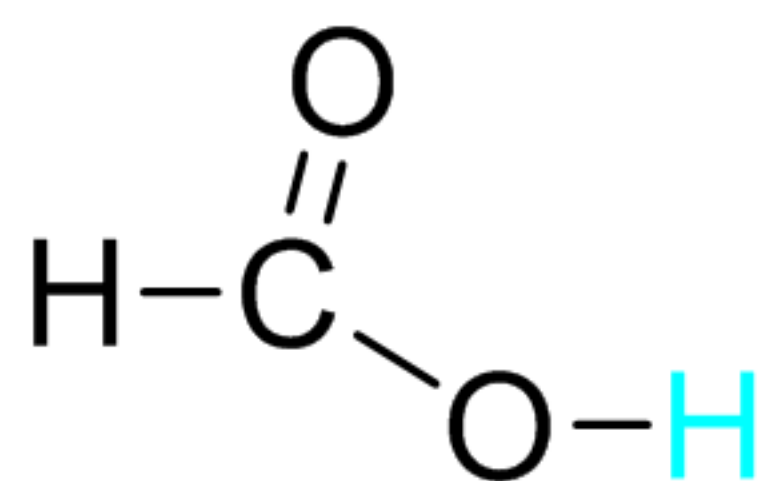
11.6



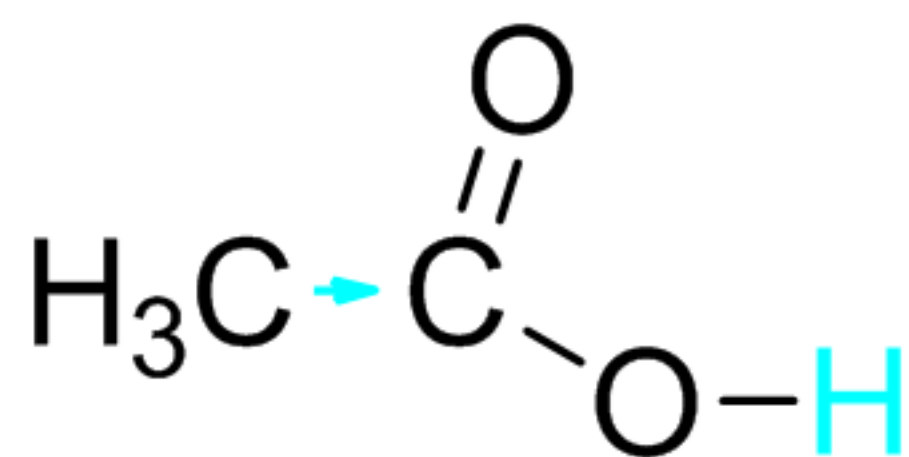
10.0



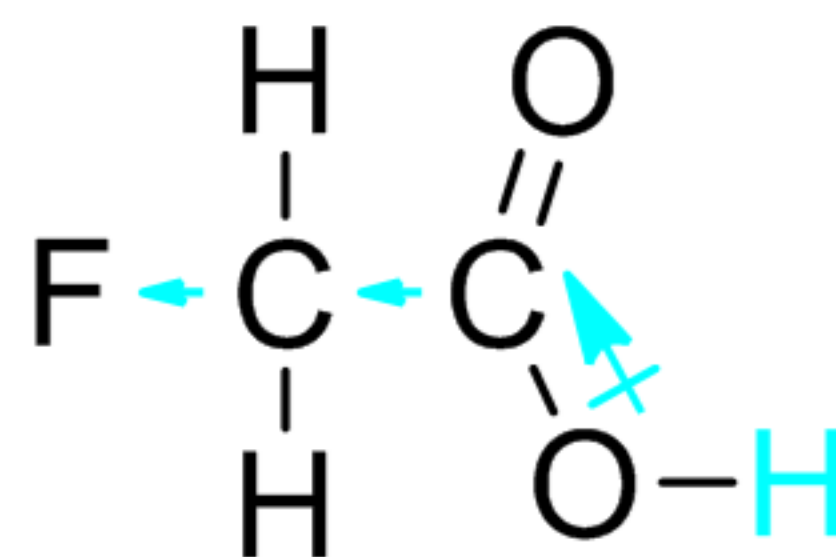
12.2



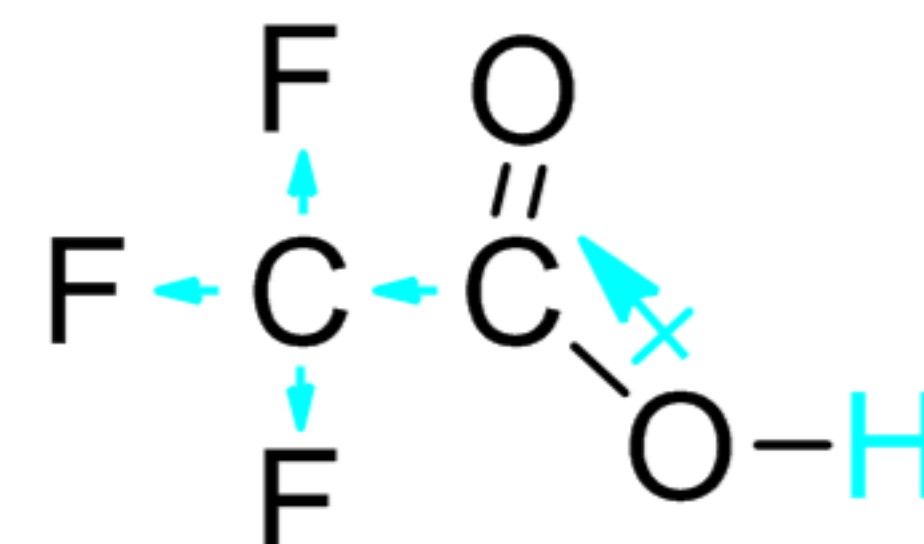
PKa 3.75



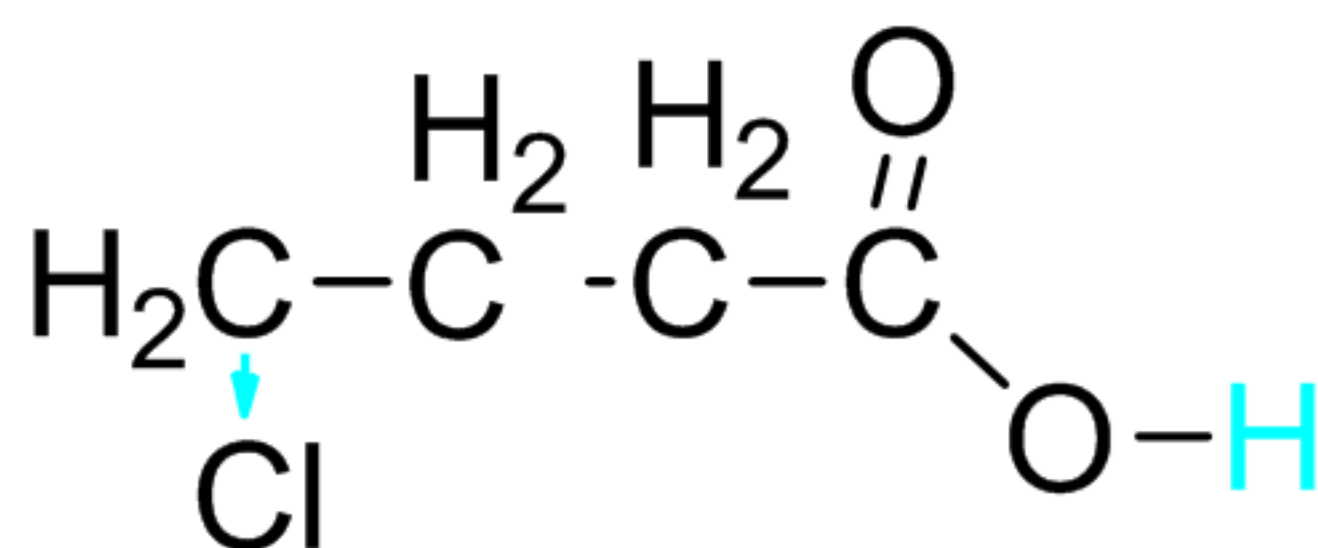
4.74



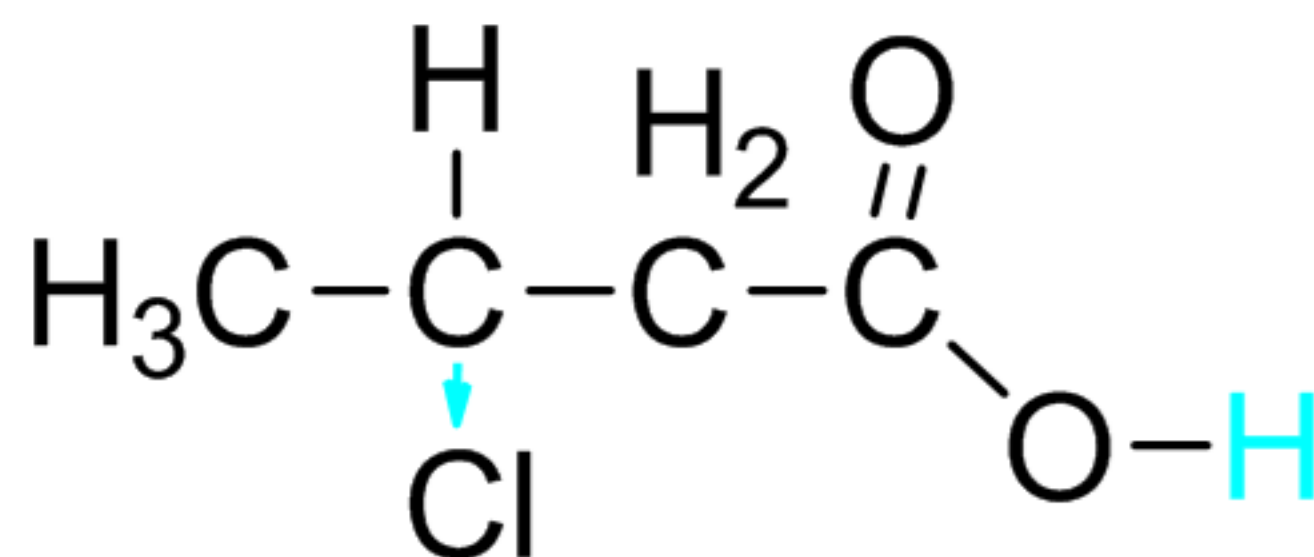
2.65



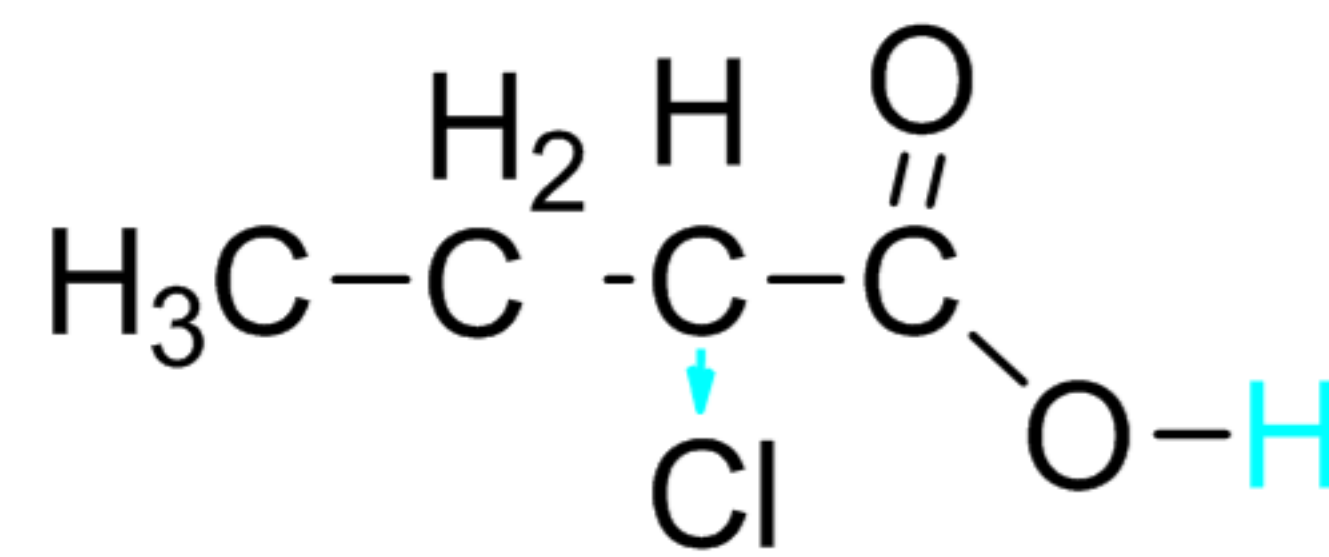
0.0



PKa 4.53

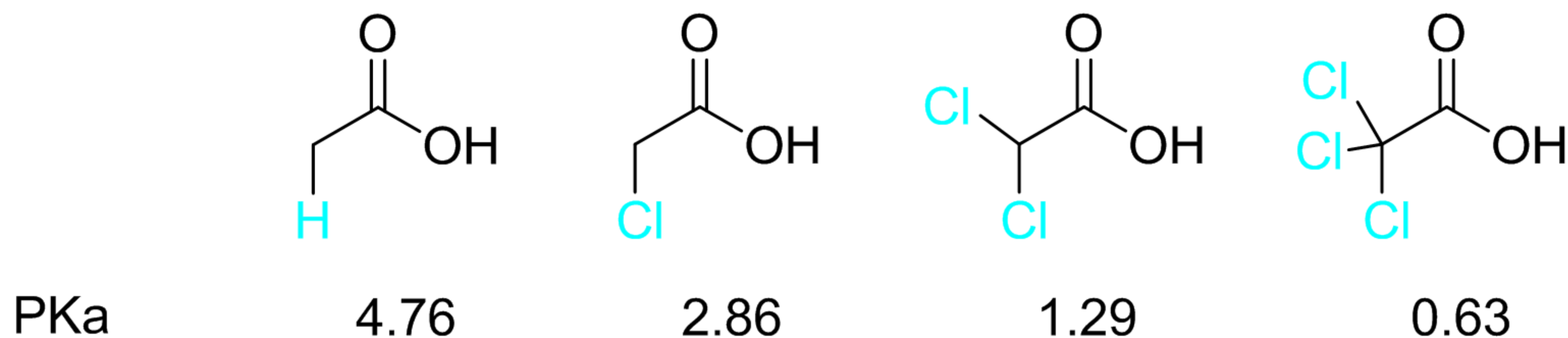
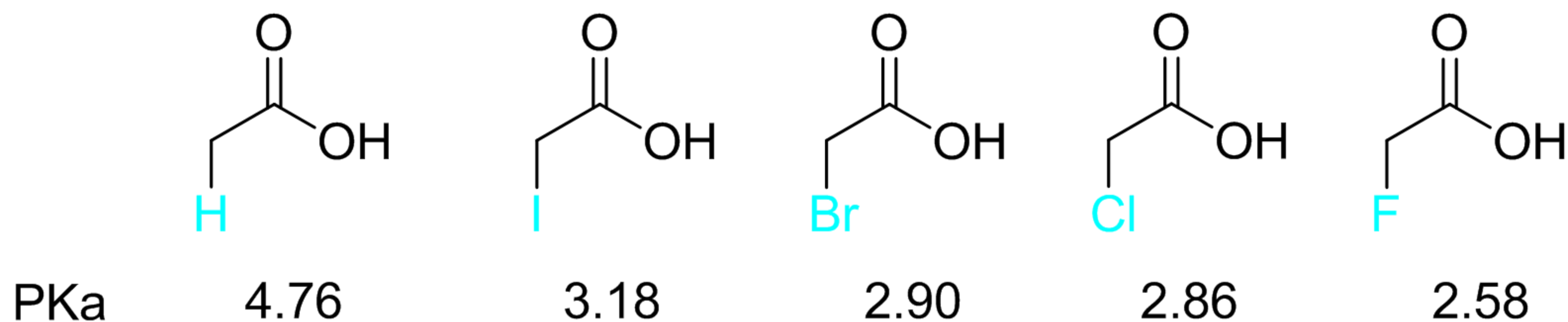


4.05

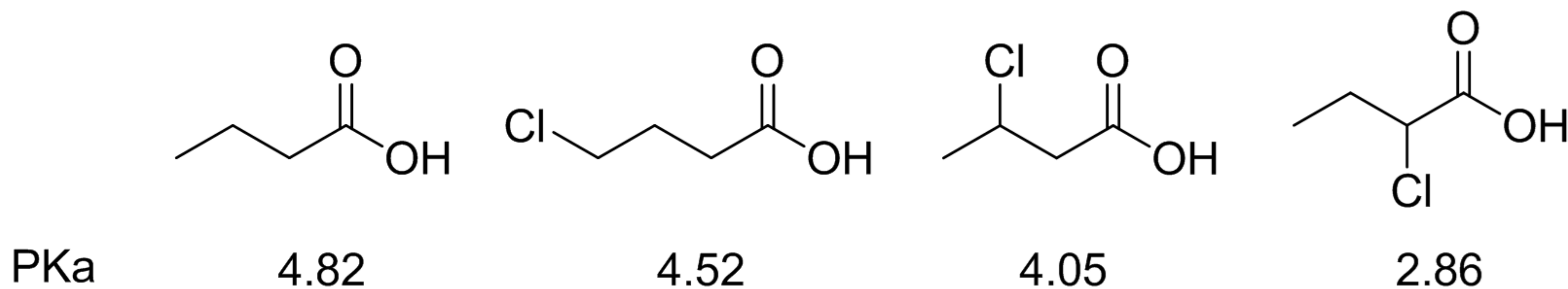


2.89

卤乙酸的酸性

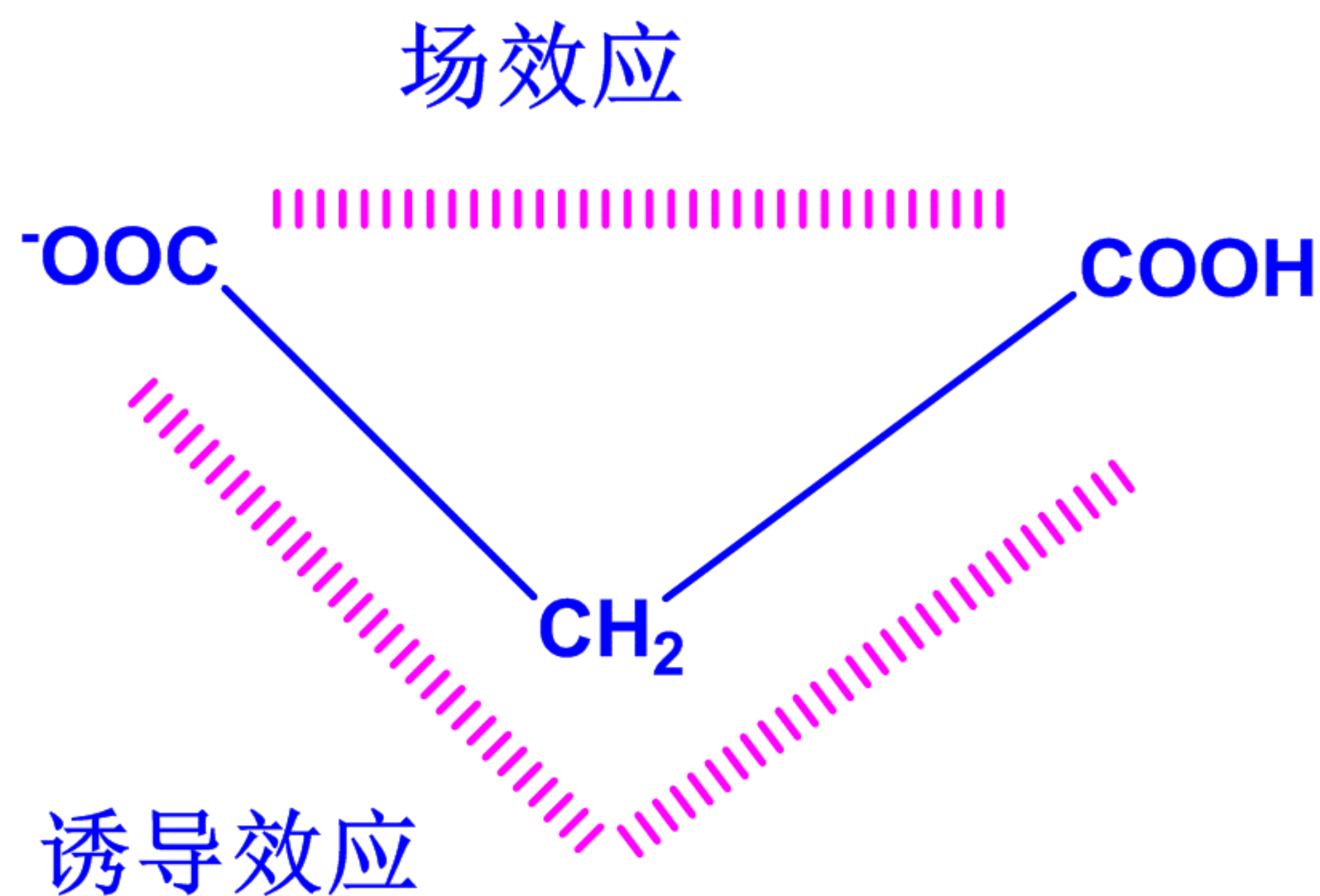


随着碳链的减短酸性增强



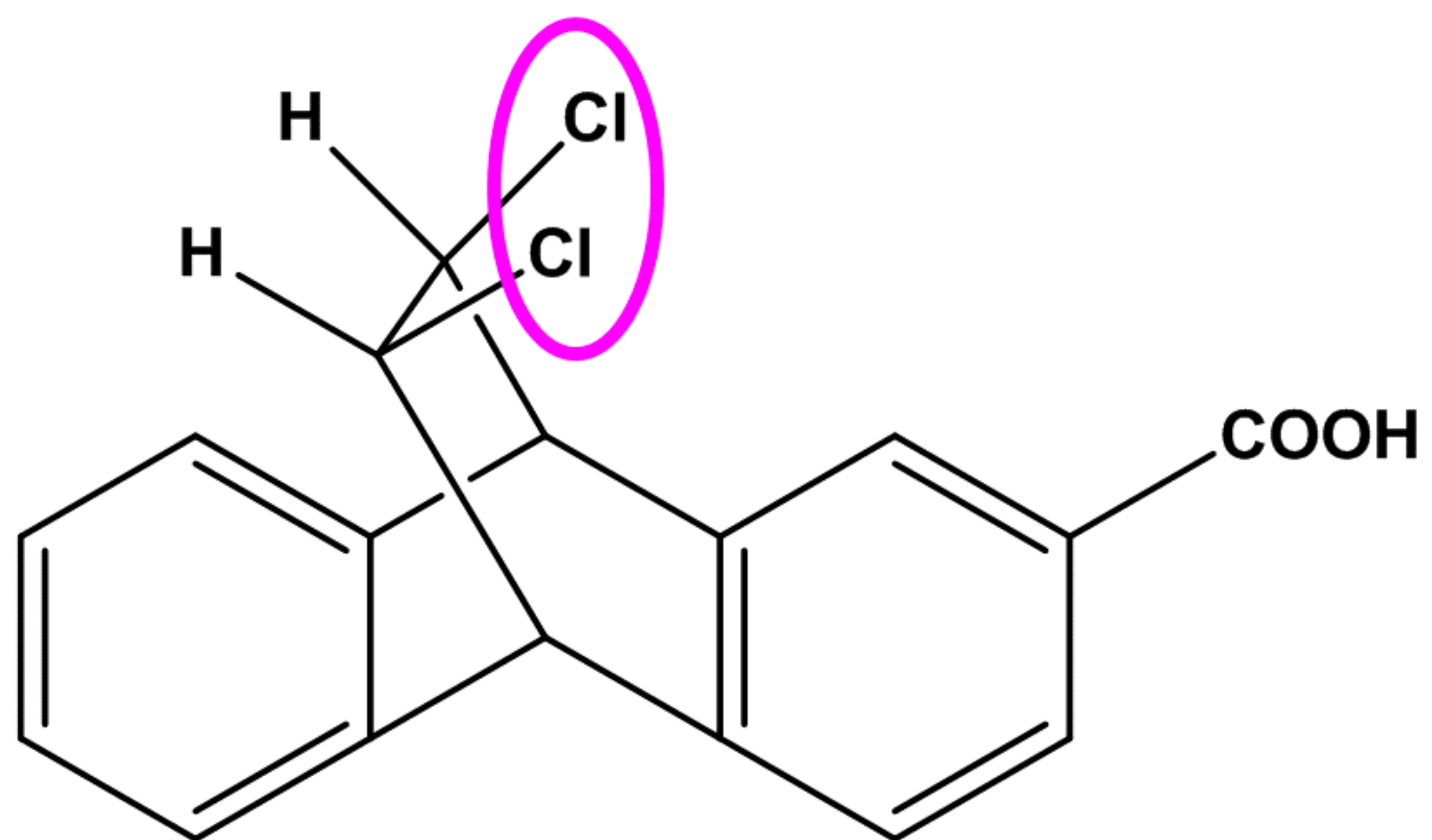
II. 场效应 Field effect

分子中某一部分由于静电作用而对分子另一部分的反应性产生影响的效应。



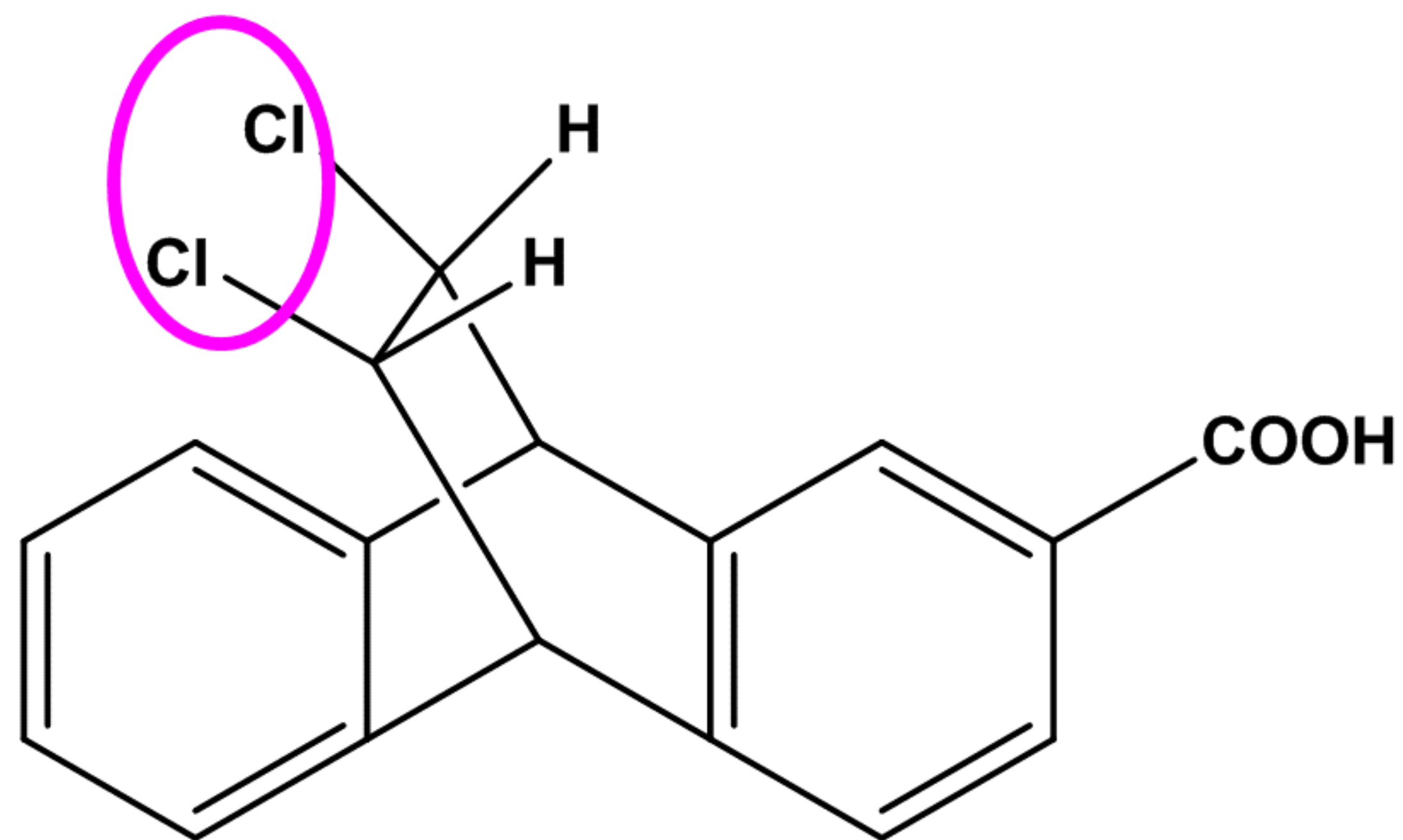
诱导效应——沿共价键传递

场效应——沿空间传递



1

$pK_a=6.07$



2

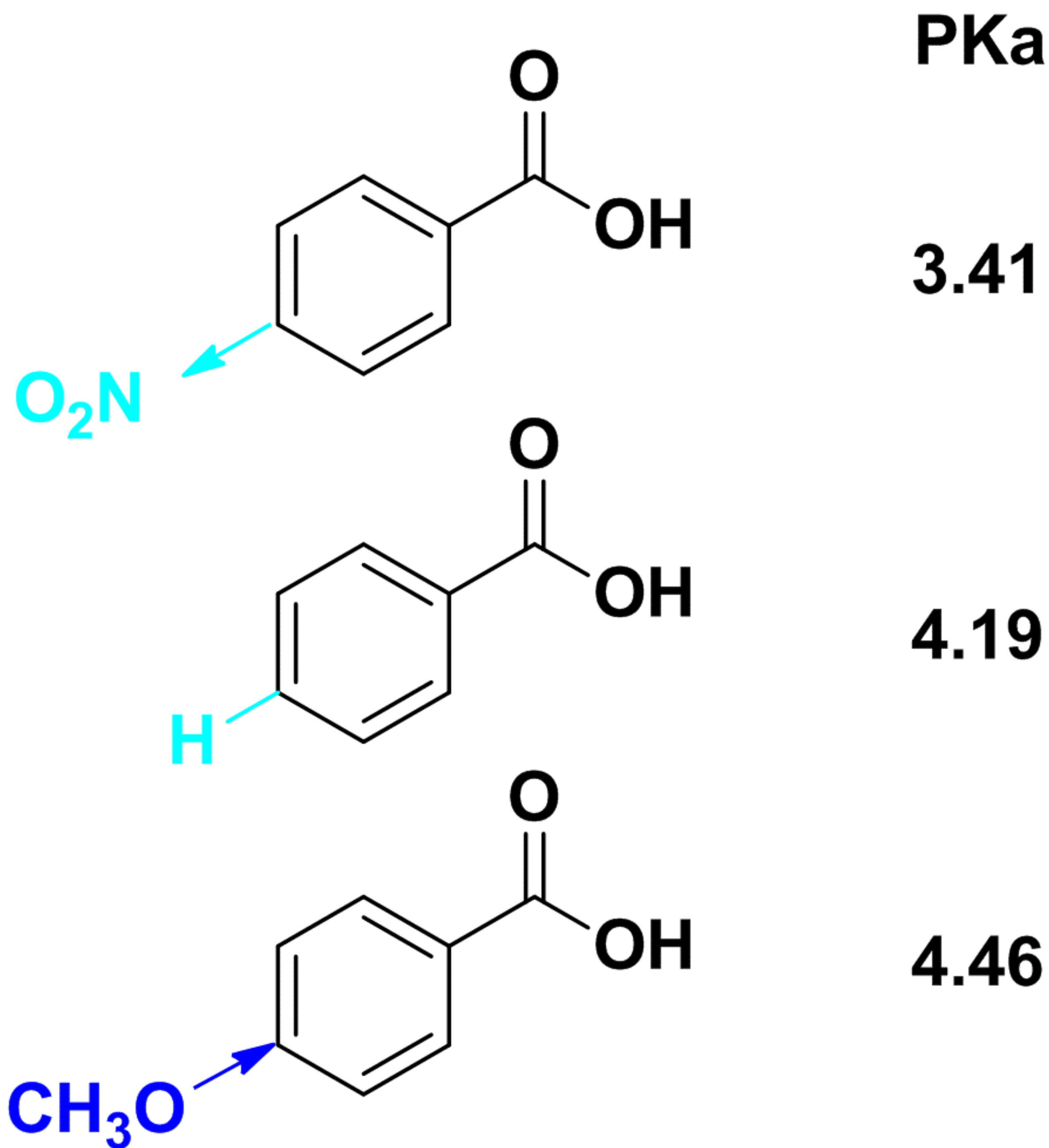
$pK_a=5.67$

诱导效应相同
场效应不同

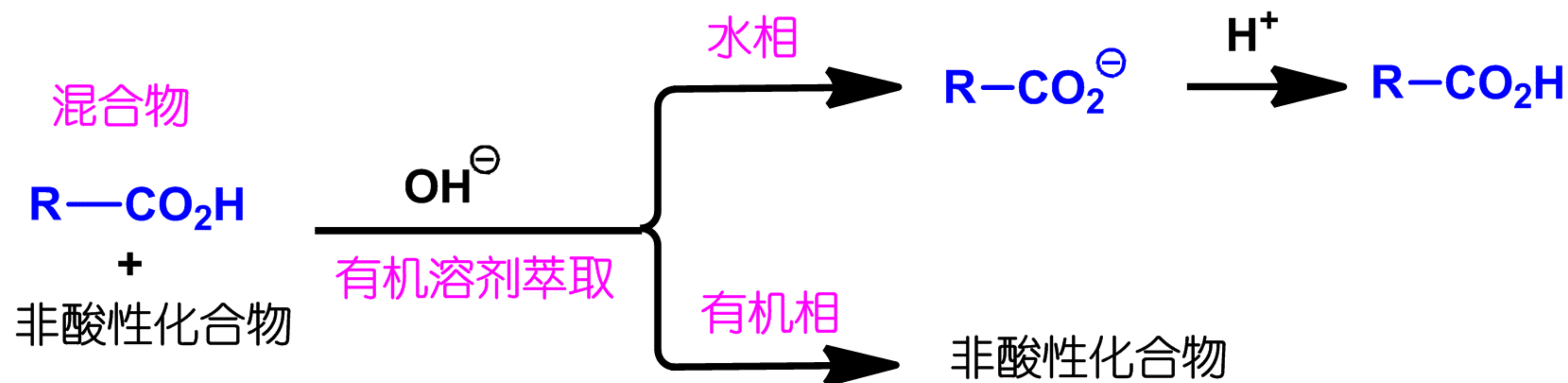
III. 共轭效应 Conjugation effect

吸电子共轭效应导致酸性增强

给电子共轭效应导致酸性降低

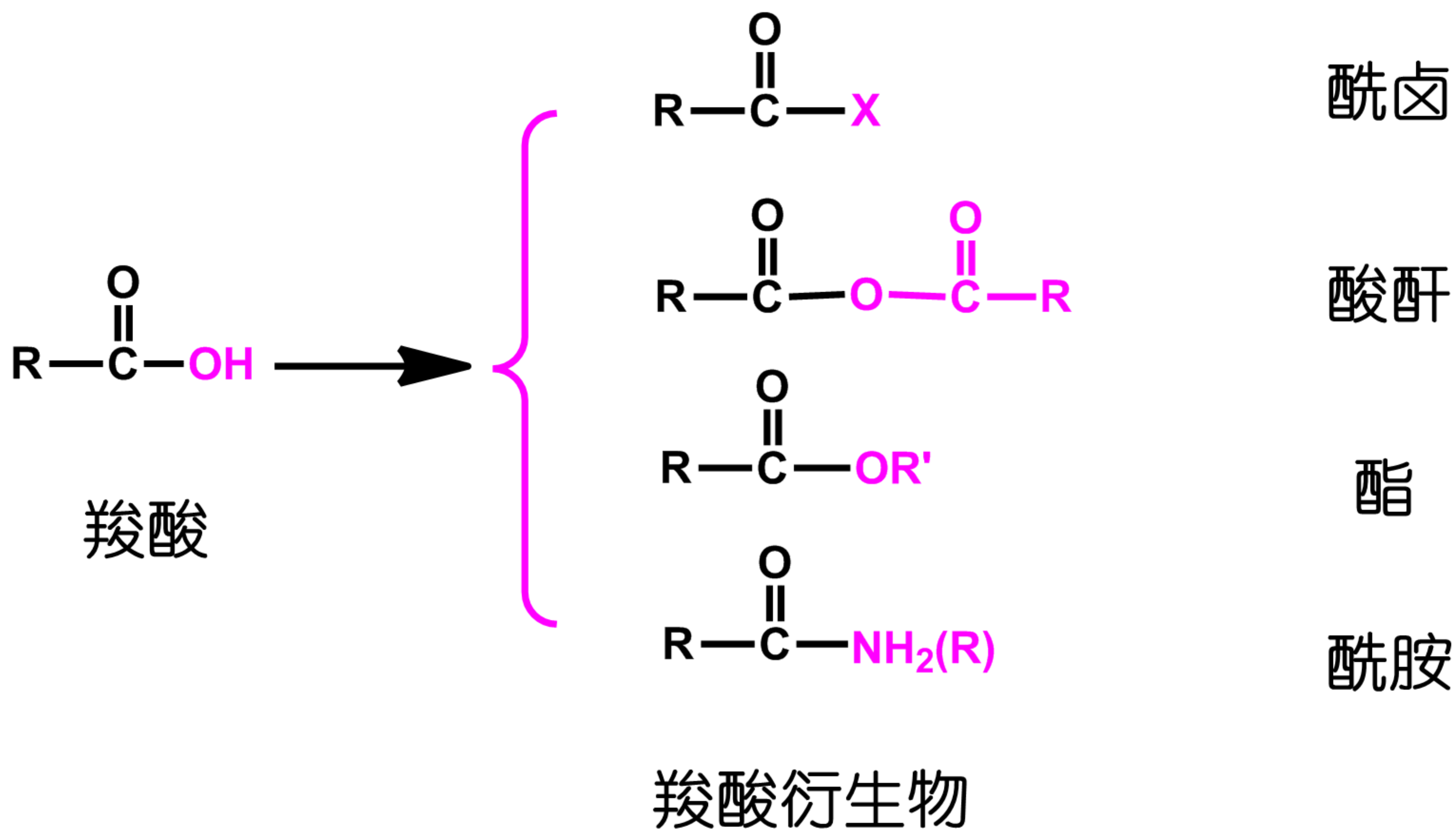


应用：利用羧酸的酸性分离和纯化化合物

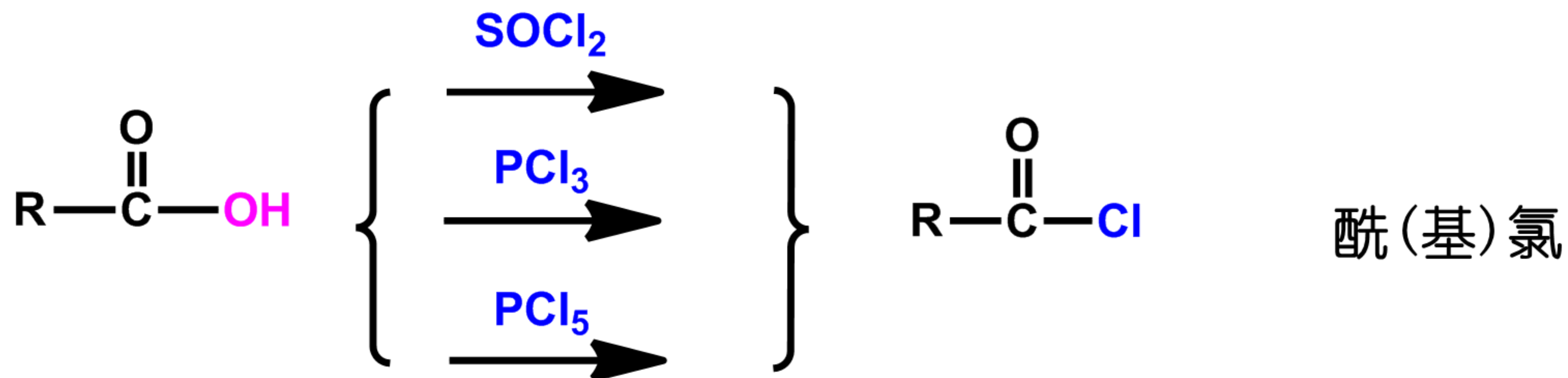


羧基上羟基的取代

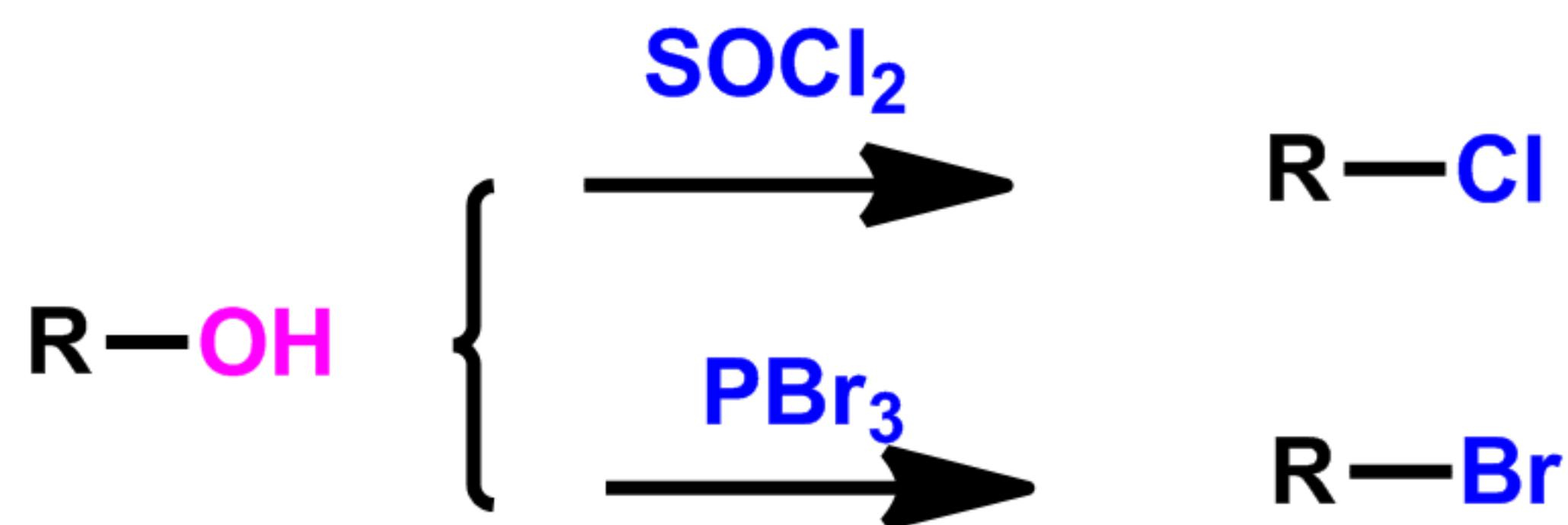
➤ 取代羟基生成羧酸衍生物



➤ 形成酰卤

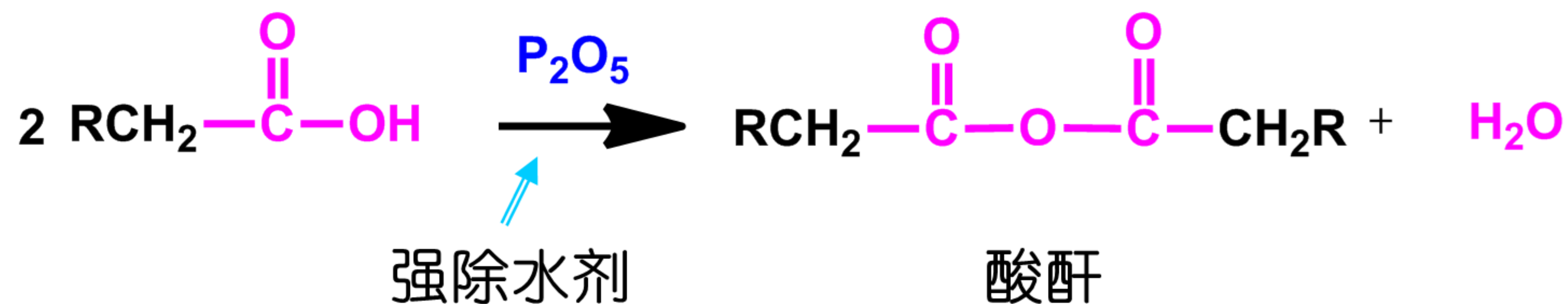


比较：醇类的卤代

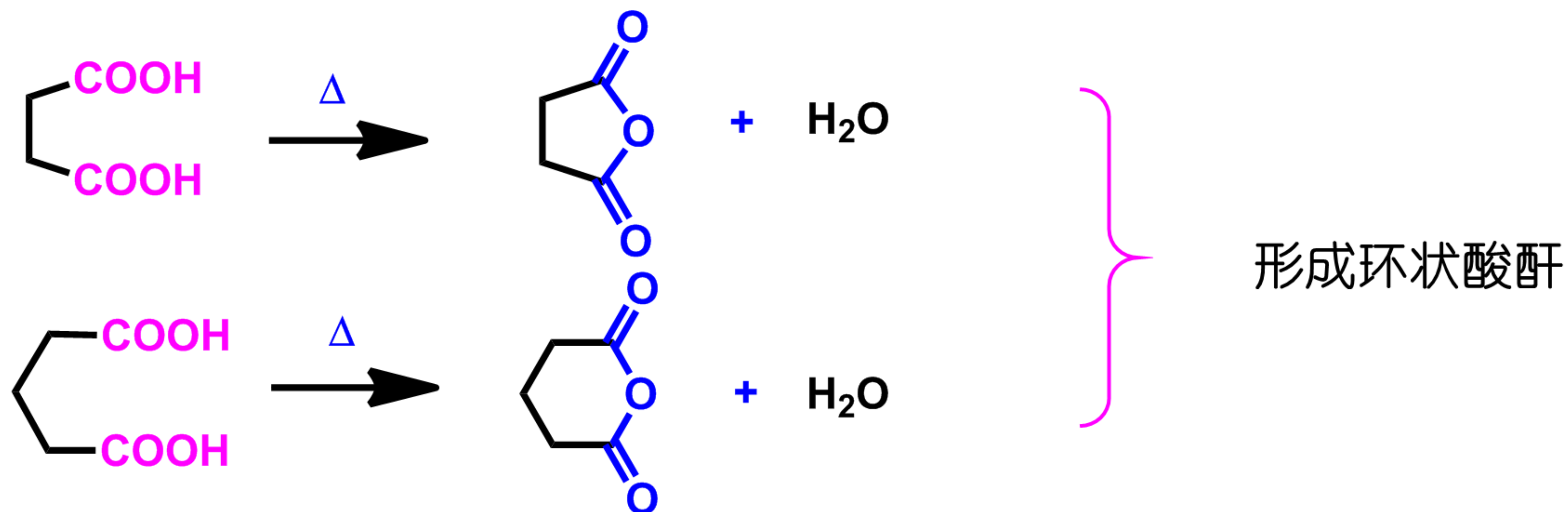


羧酸羟基的卤代
与醇类的卤代有
相似性

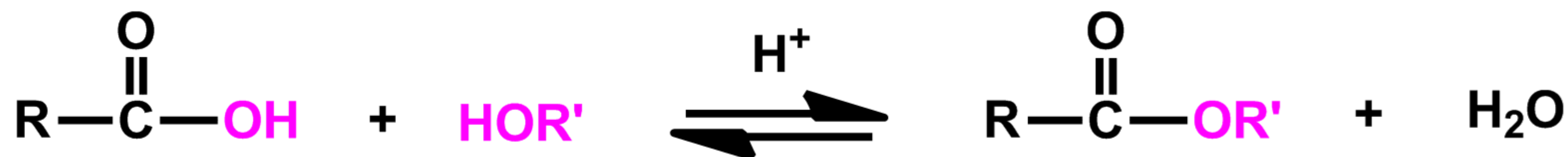
➤ 形成酸酐



➤ 分子内二酸的脱水



➤ 生成酯（酯化反应）



酯化反应特点：

- a. 反应需要 H^+ 催化，无催化剂时反应很慢。
- b. 反应可逆（加大反应物用量或除去水使酯的产率提高）

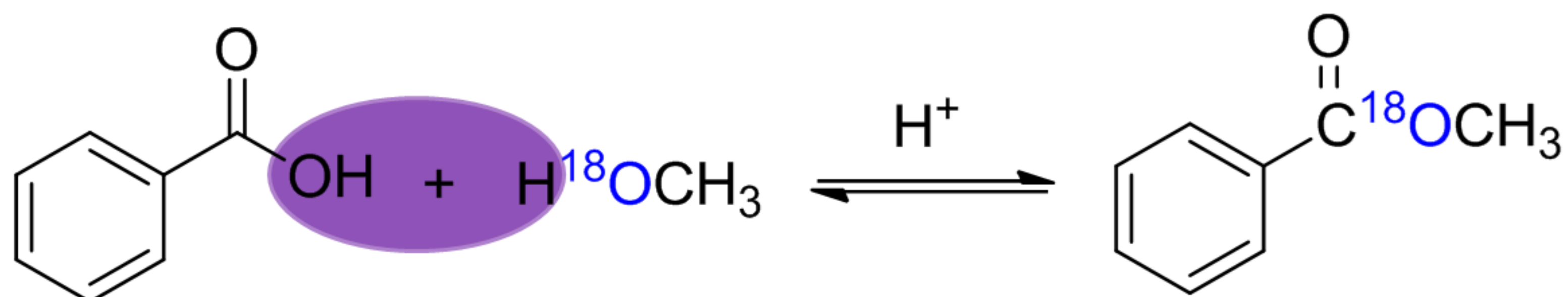
➤ 酯化反应机理的讨论

机理须说明的问题：

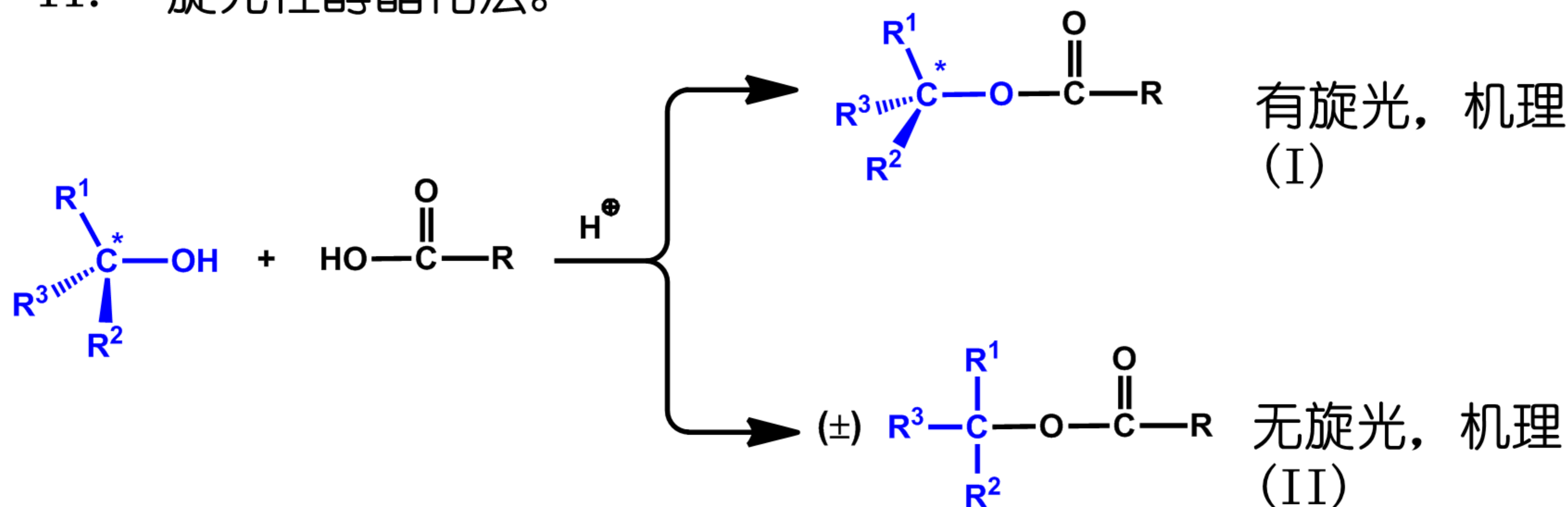
- a. 反应可逆性
- b. H^+ 在反应中起什么的作用？先作用在哪？
- c. 酯中OR ‘中氧的来自于酸还是醇？

➤ 研究酯化反应机理的实验室方法：

I. 同位素标记法。如：用 RO^{18}H 确定烷氧基中氧的来源



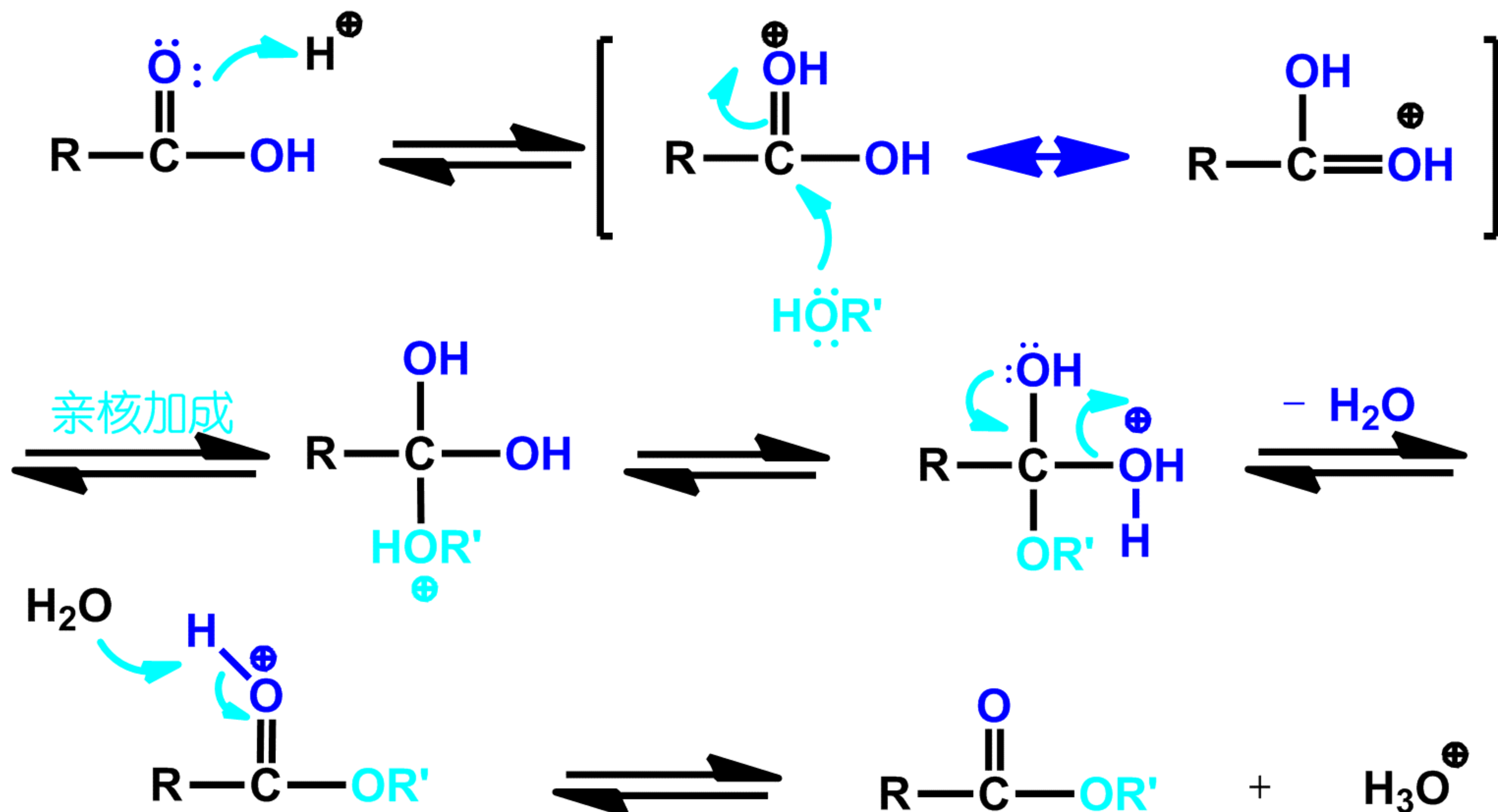
II. 旋光性醇酯化法。



➤ 两种可能的酯化反应机理

提示：逆过程为酯的酸性水解机理

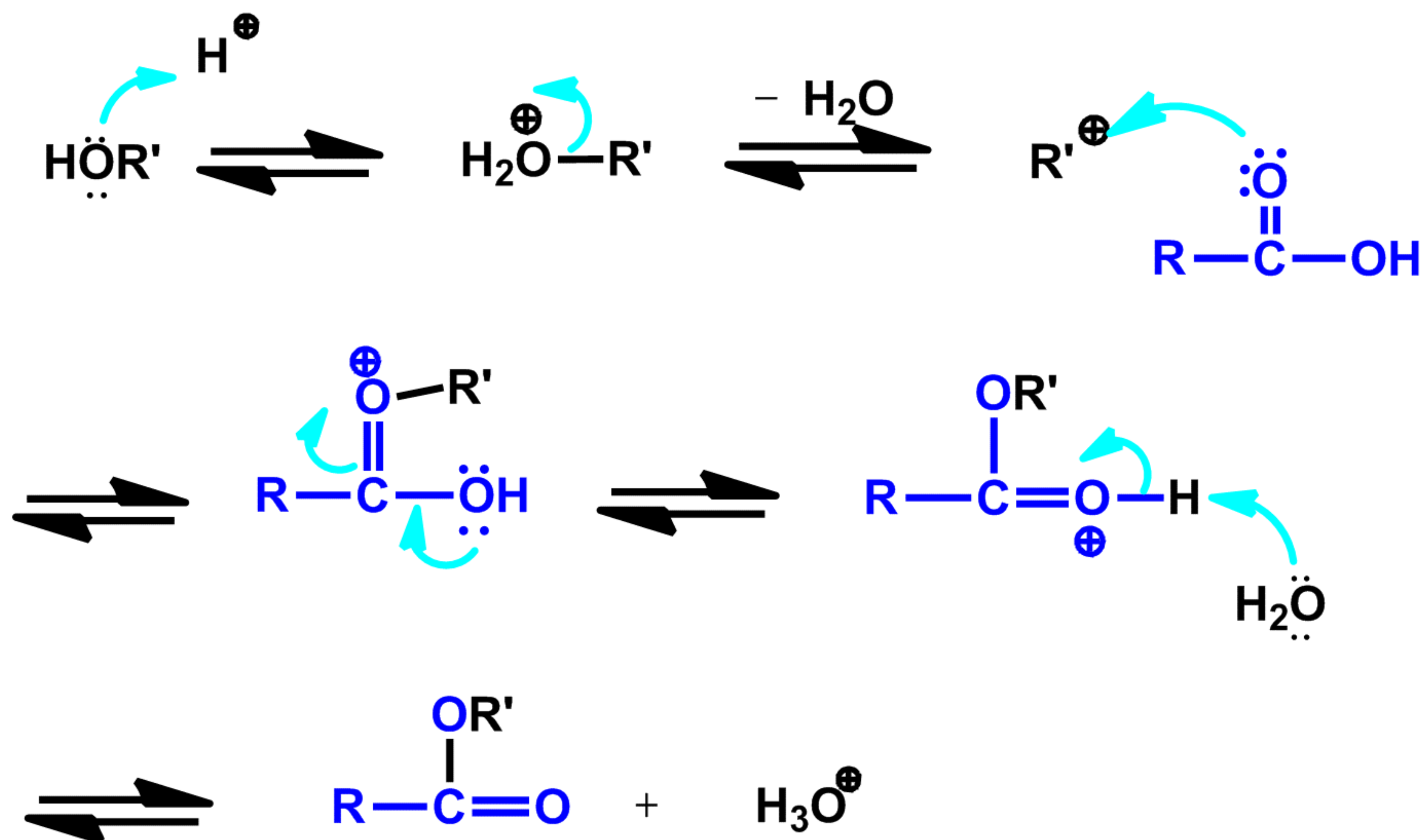
I. 通过酰基上的亲核取代（加成-消除）



➤ H^+ 先与羧基羰基氧结合（增强了羧基的亲电性）

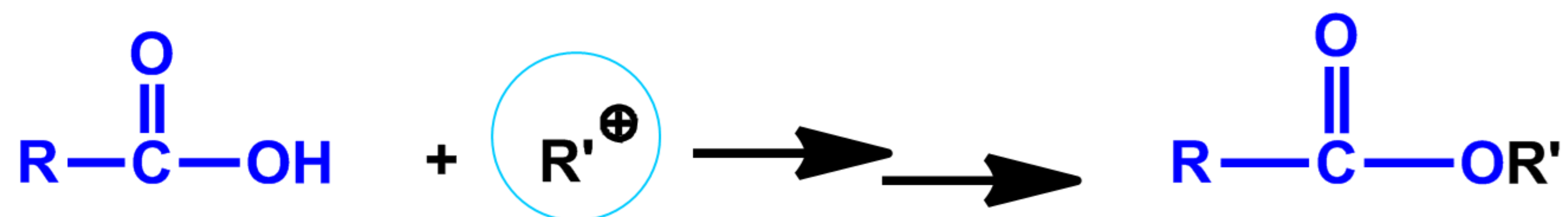
➤ OR' 上的氧原子来自于醇

(II) 通过烷基碳正离子中间体

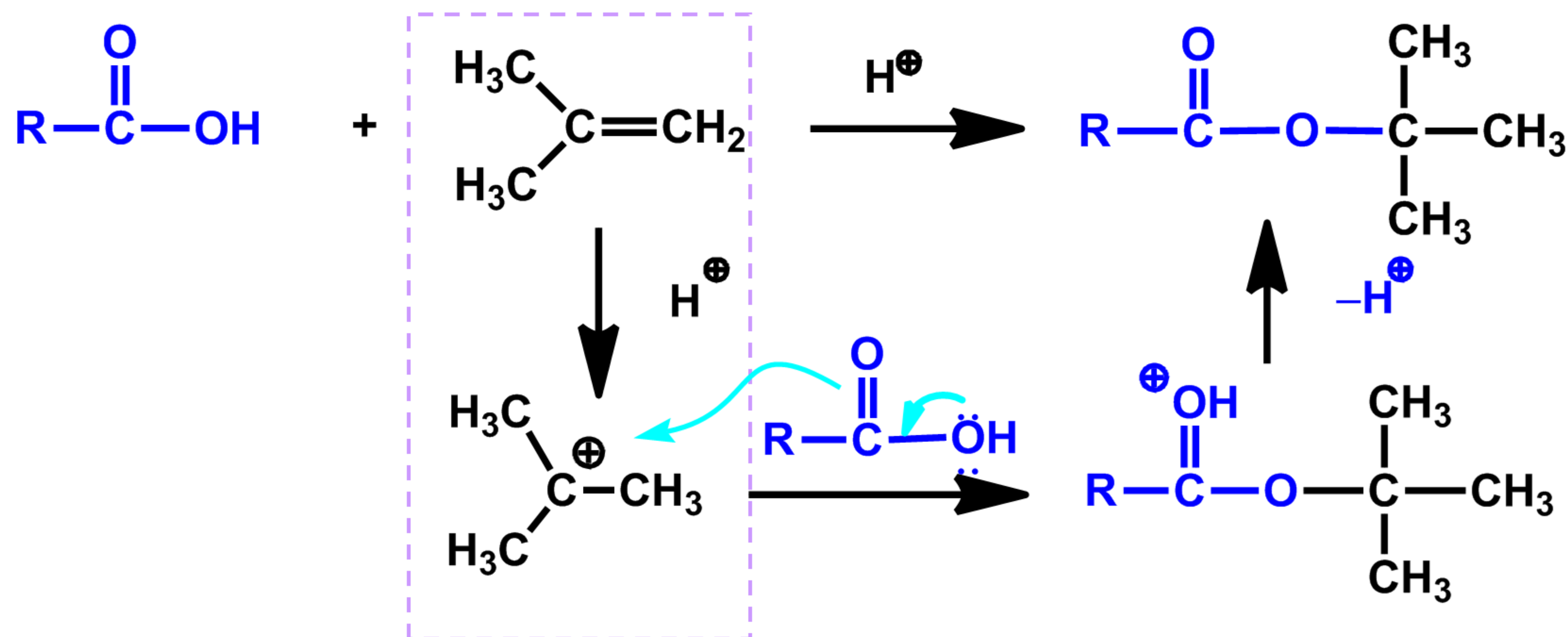


- H^+ 先与醇羟基氧结合
- 羧基羰基氧作为亲核试剂， OR' 上的氧原子来自于酸

➤ 机理 (II) 的关键 —— 碳正离子



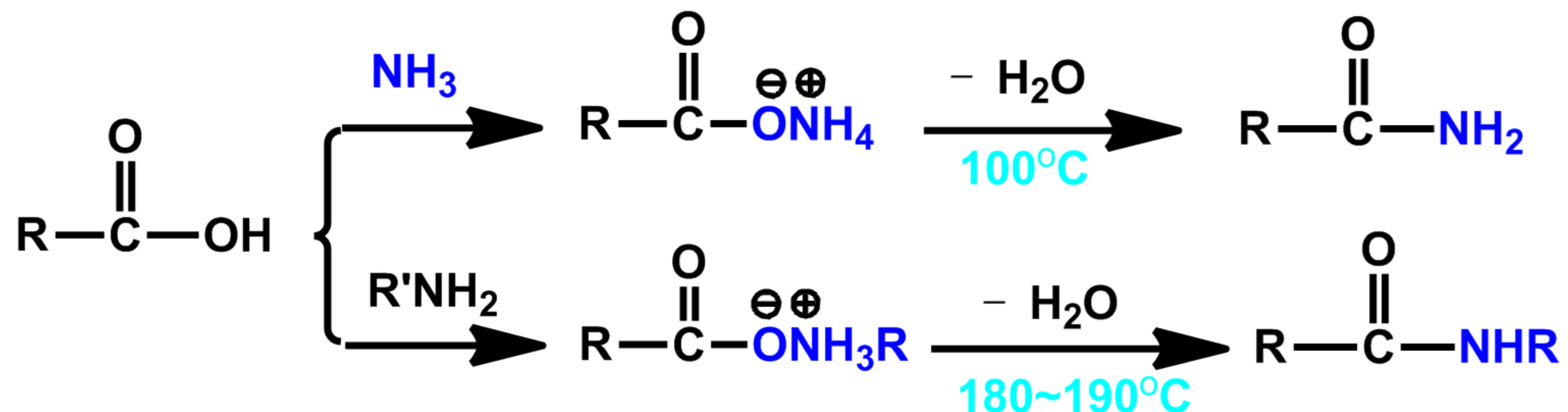
碳正离子中间体证据：酸与烯烃反应可生成酯



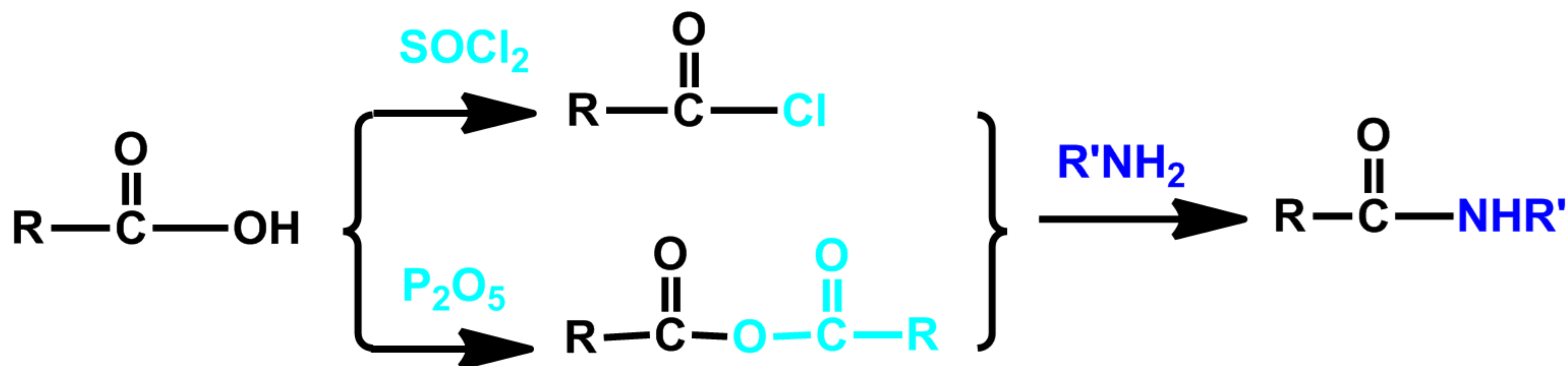
总结：

- 伯醇、仲醇酯化经机理 (i)。
- 叔醇酯化经机理 (ii) (关键： R^+ 稳定，较易生成)

➤ 生成酰胺

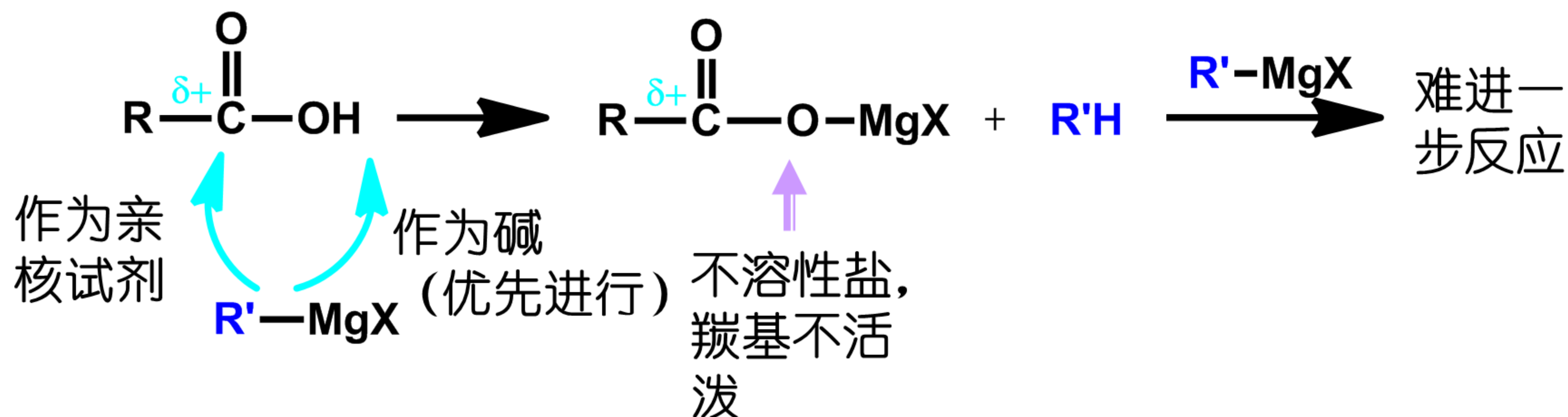


➤ 提示：合成上一般通过羧酸衍生物制备酰胺

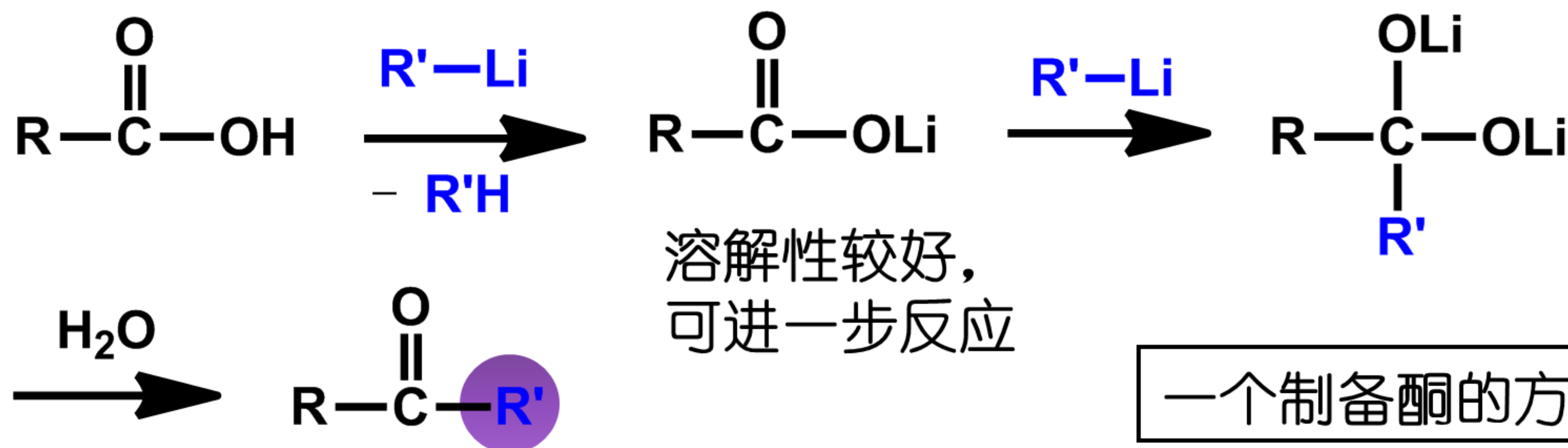


➤ 羧酸与金属有机试剂的反应

I. 与RMgX反应



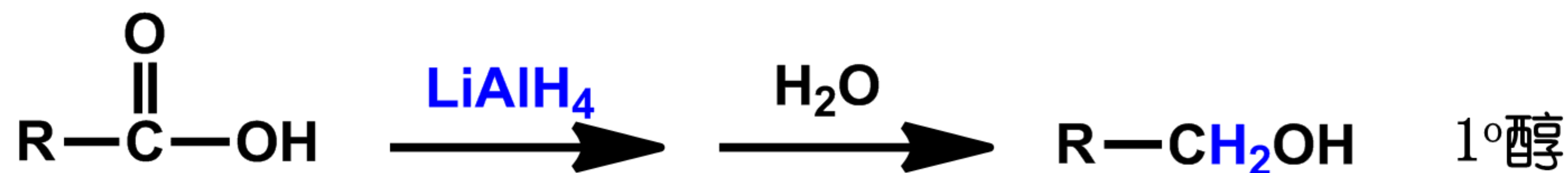
II. 与RLi反应



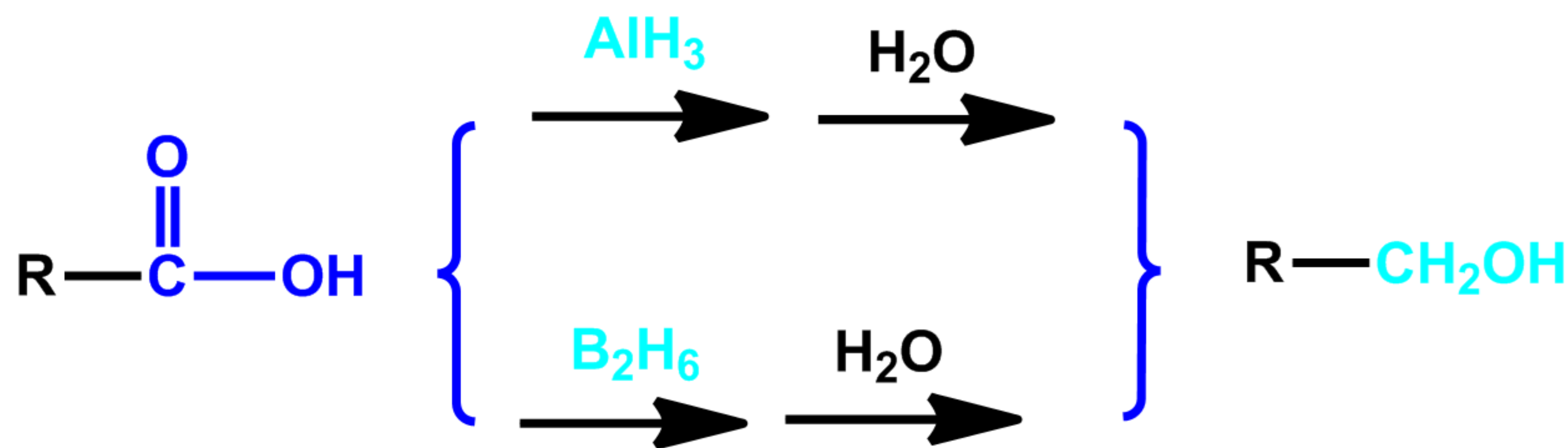
➤ 羧酸的还原反应

提示：➤ 羧基较难被还原
➤ 强还原剂可还原至伯醇

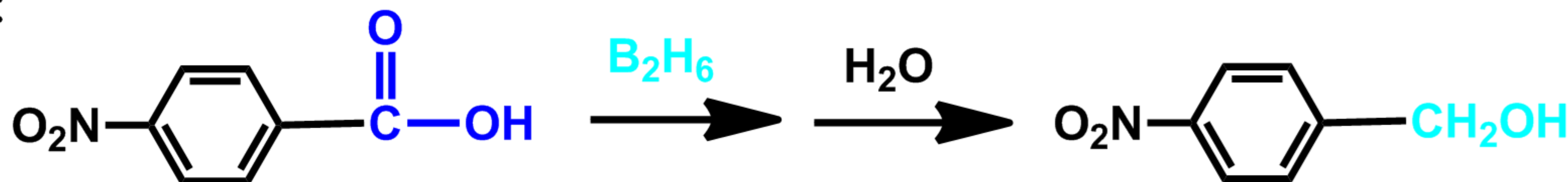
I. 用 LiAlH_4 还原羧酸至醇



II. 其它能还原羧基的试剂

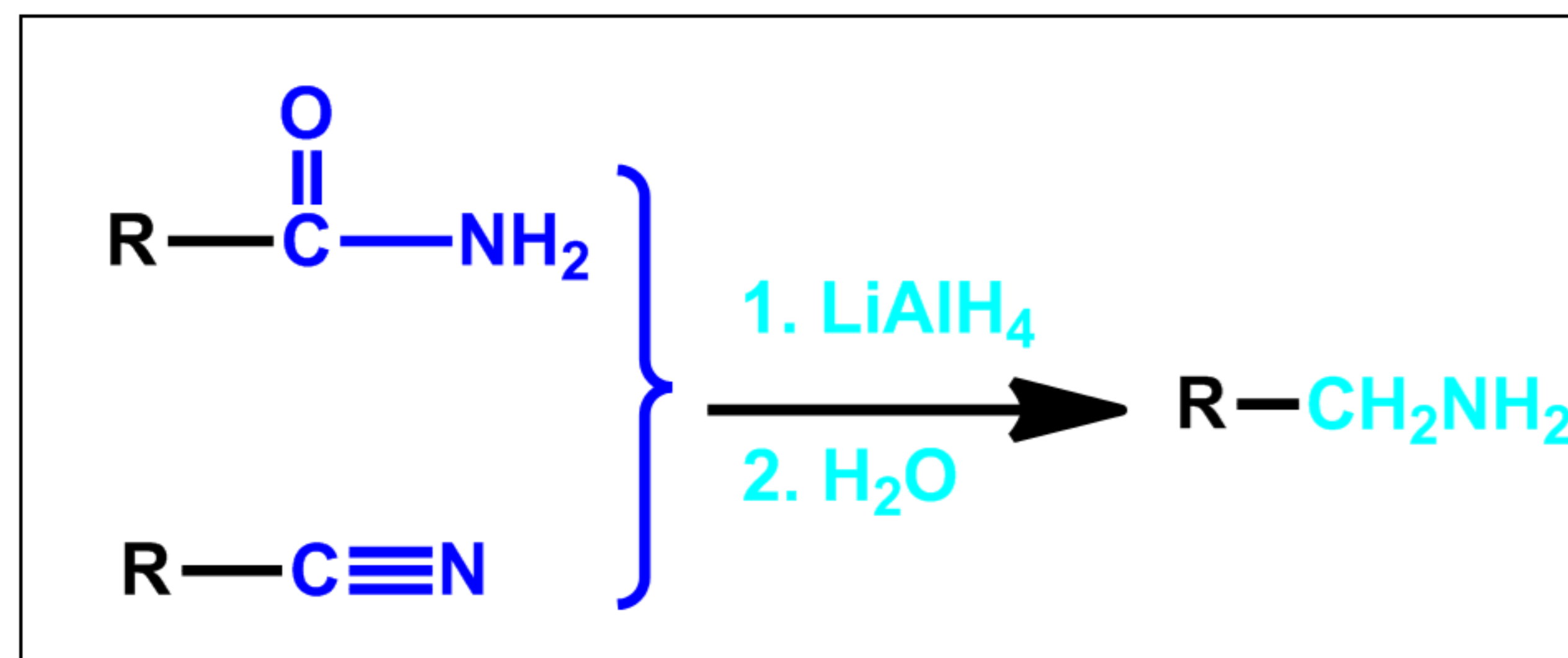
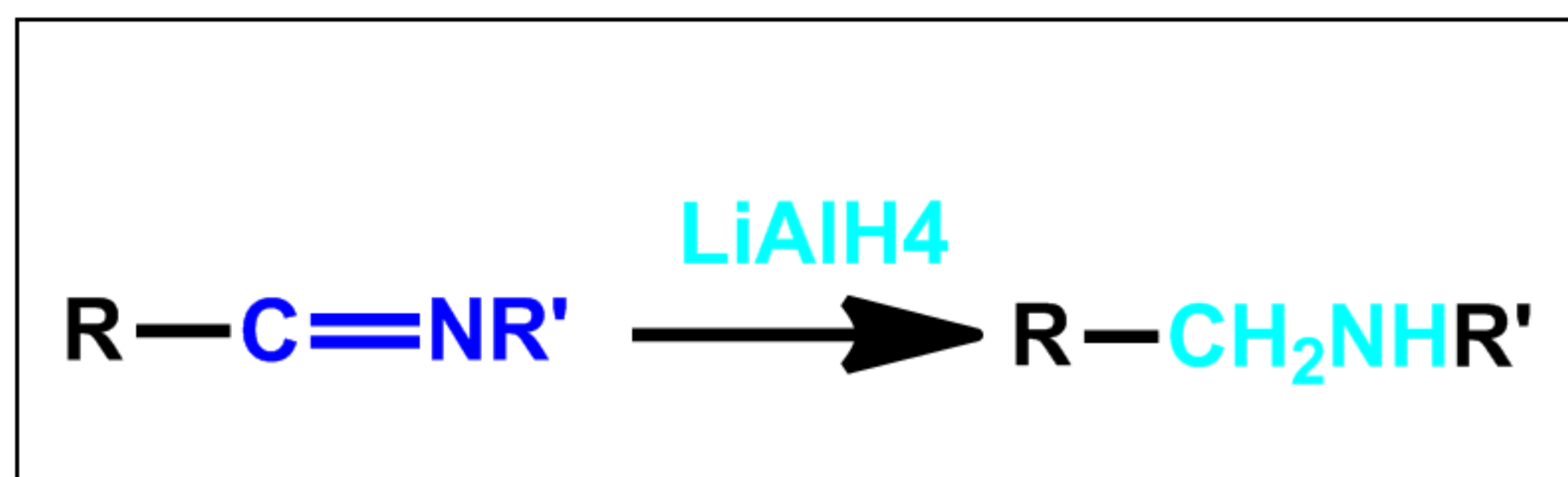
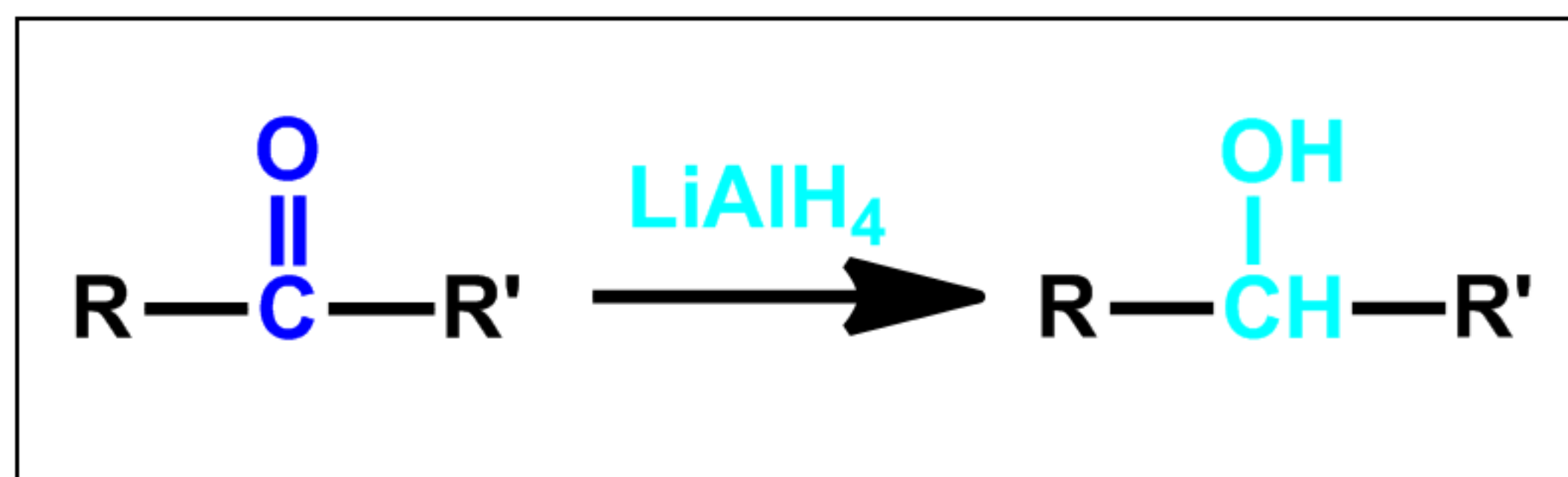
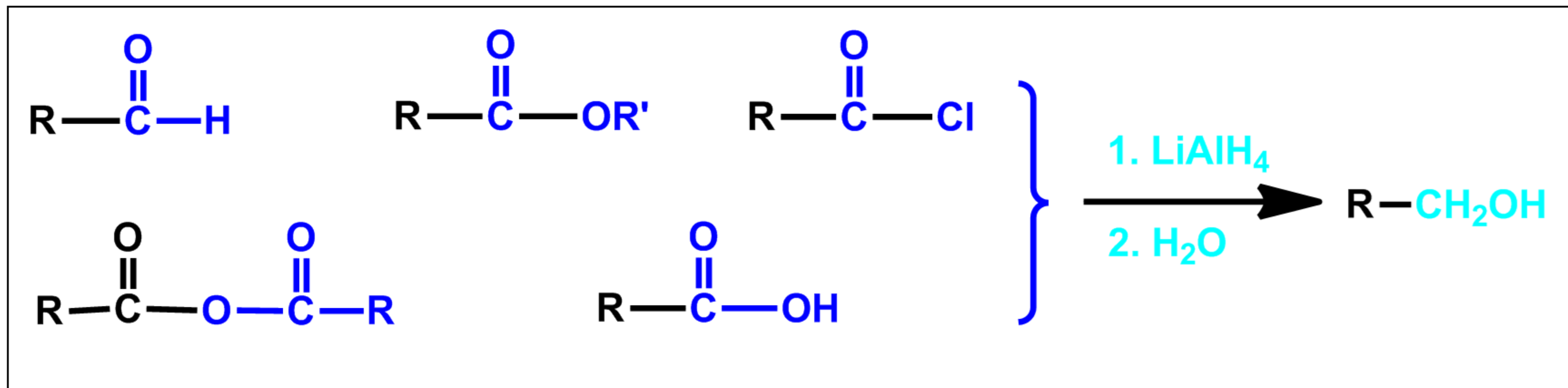


例：



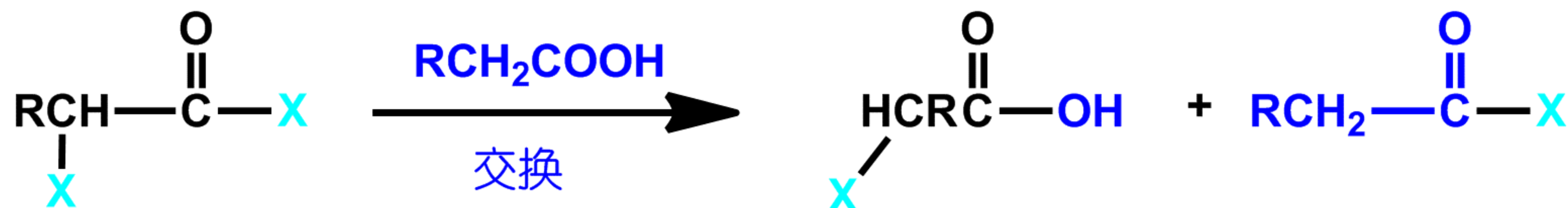
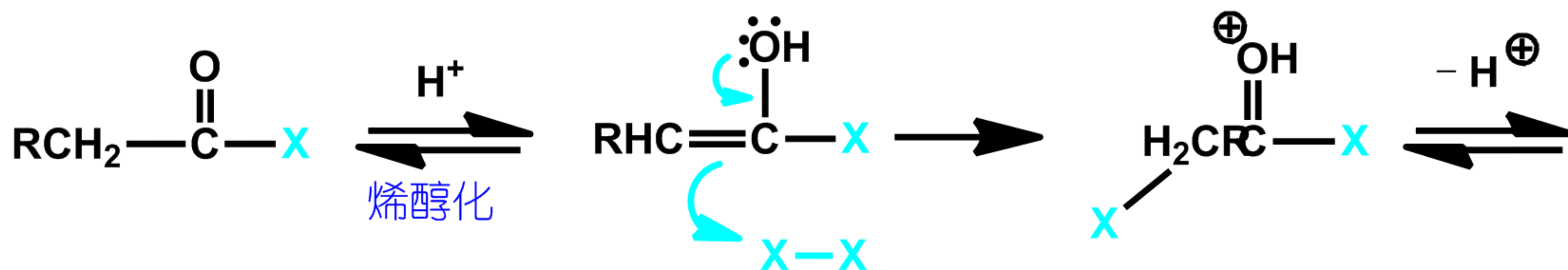
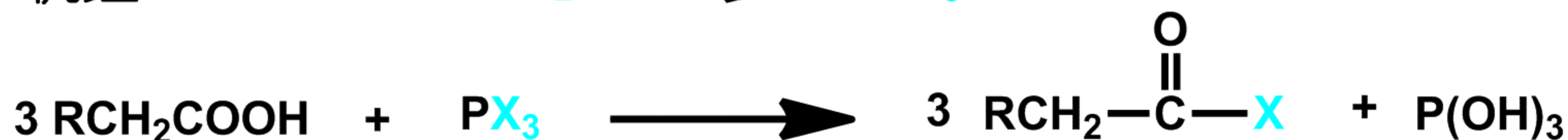
$-\text{NO}_2$ 未受影响

- 能被 LiAlH_4 还原的化合物及其产物类型



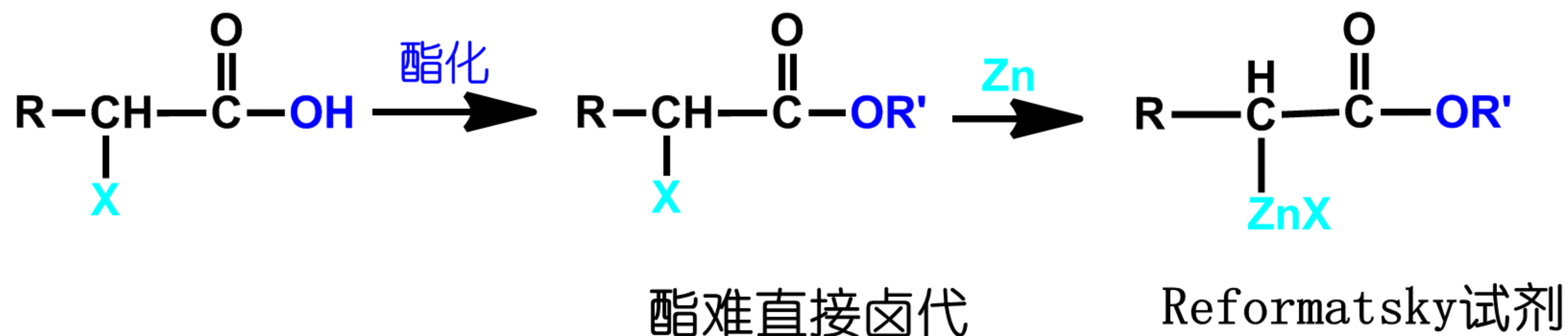
大多数的基团能被 LiAlH_4 还原

➤ 羧酸 α 氢的反应

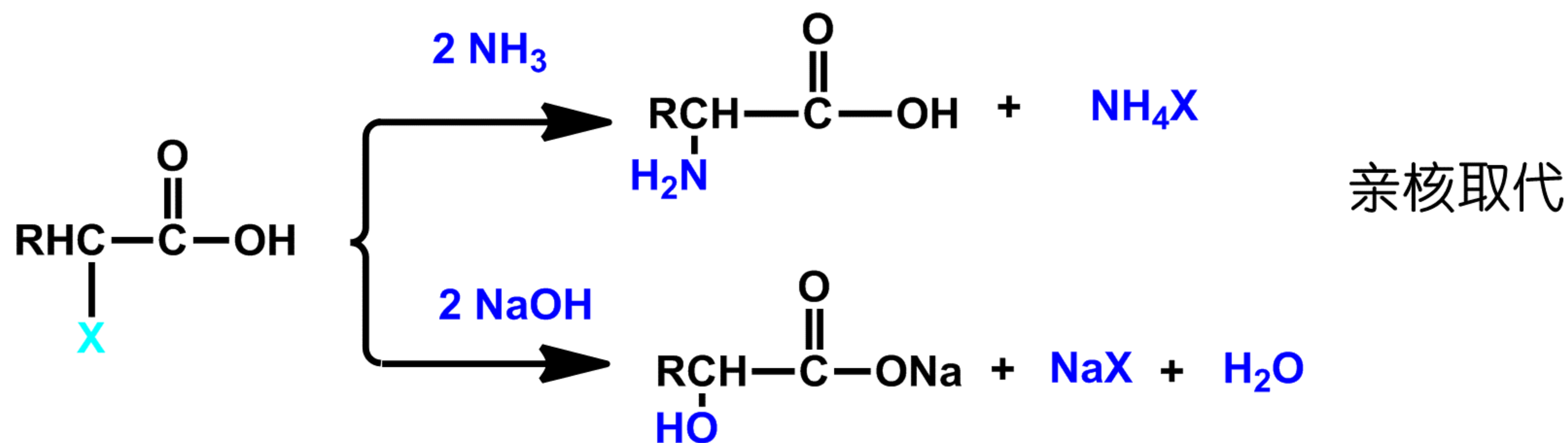


➤ α-卤代羧酸在合成上的应用

(I) 制备α-卤代酯（制备Reformatsky试剂的原料）

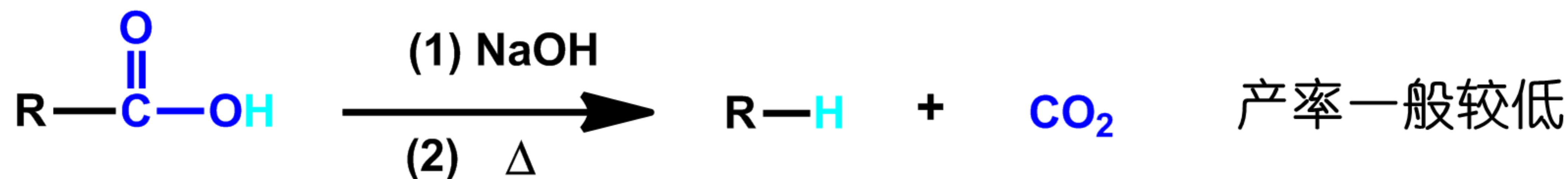


(II) 制备 α-氨基酸或 α-羟基酸

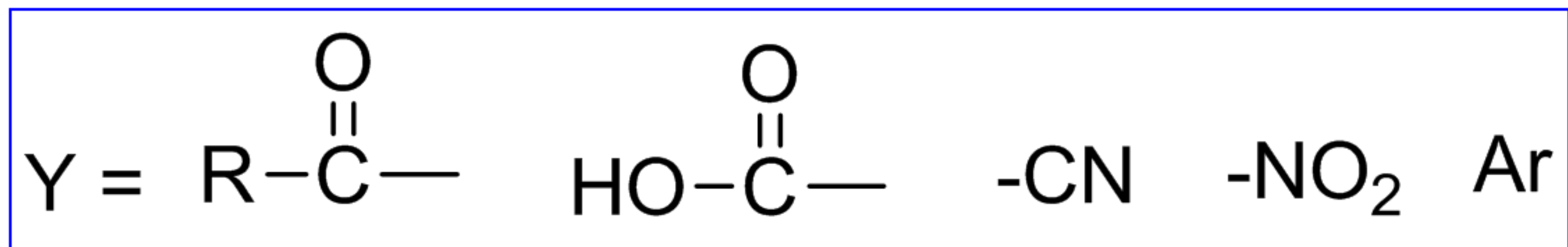
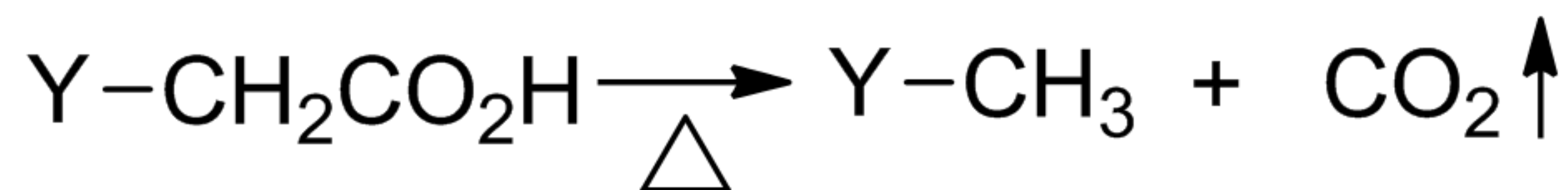


➤ 羧酸的脱羧

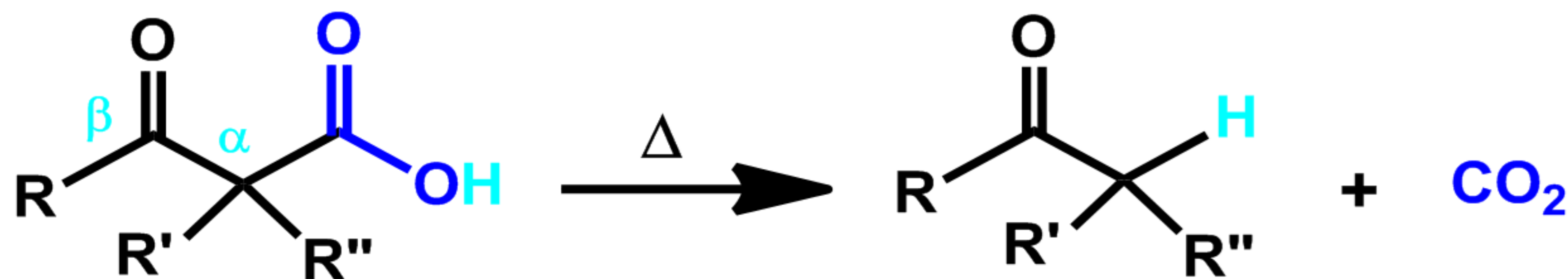
(I) 通过羧酸钠盐脱羧



(II) β -羧基酸

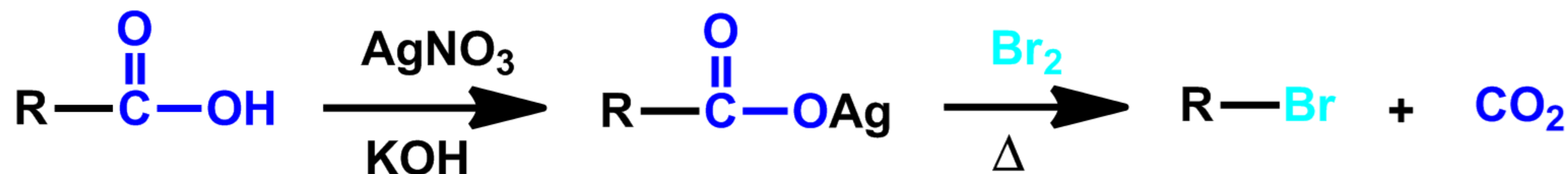


提示：羧基的
 β 位有不饱和
基团时易发生
脱羧！！



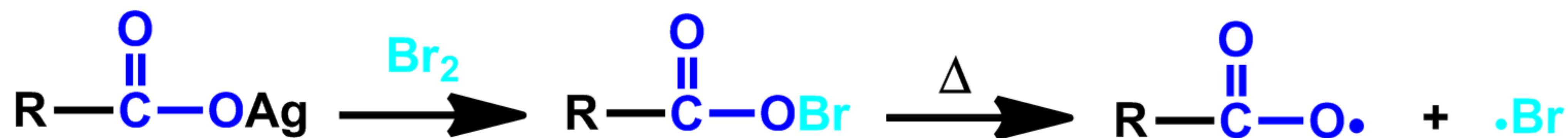
β -羧基酸

➤ Hunsdiecker 反应



适用于制备伯溴代烷

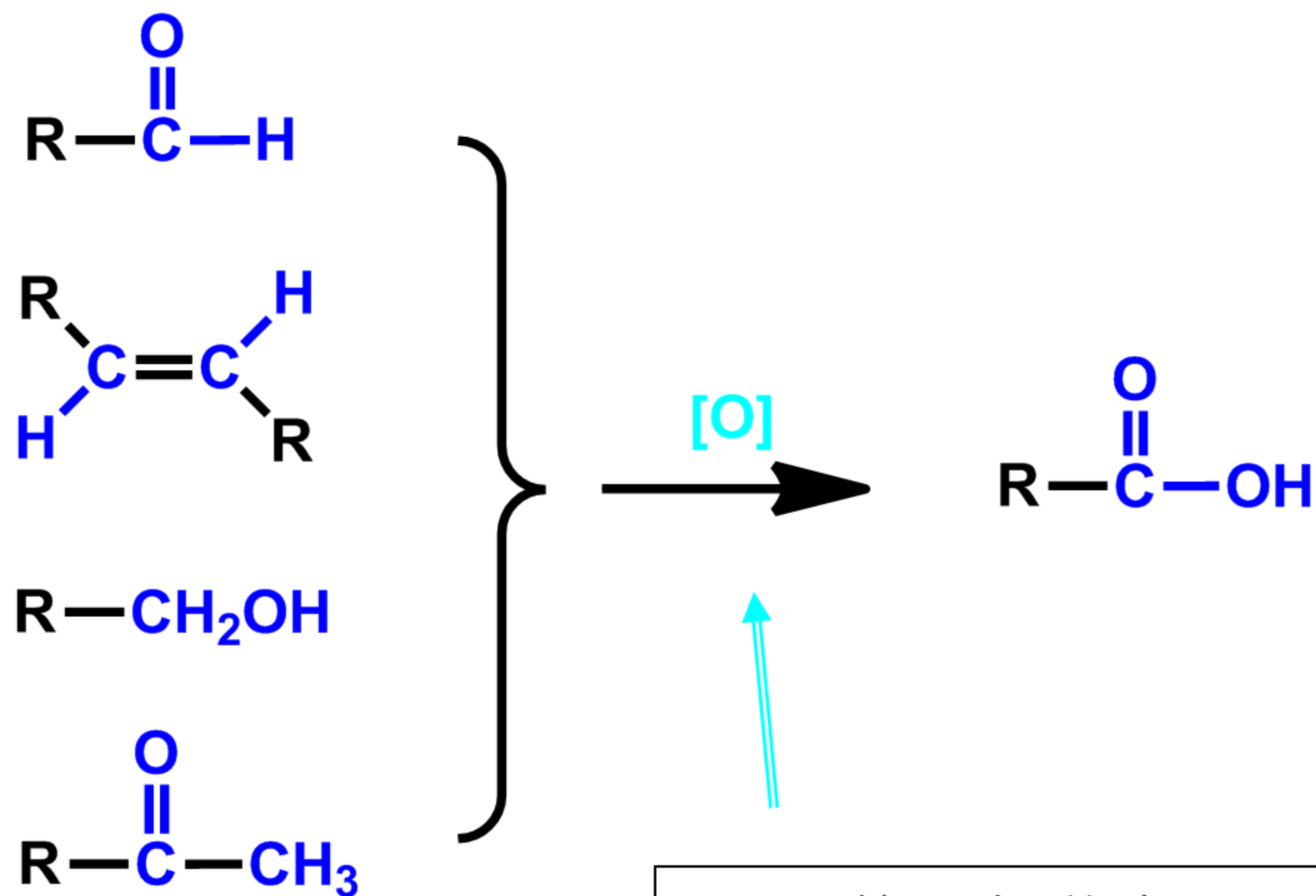
反应机理（自由基机理）



自由基偶合

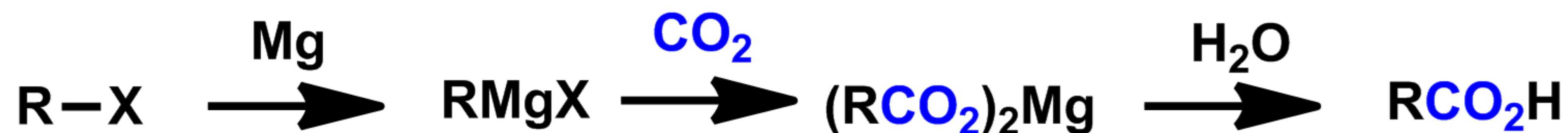
羧酸的制备

➤ 氧化法



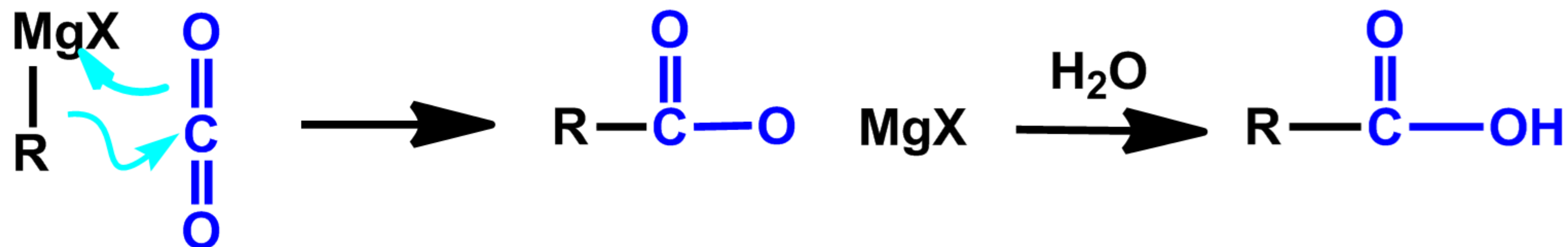
- 用什么氧化剂？
- 氧化剂的选择性？

➤ Grignard试剂 + CO₂

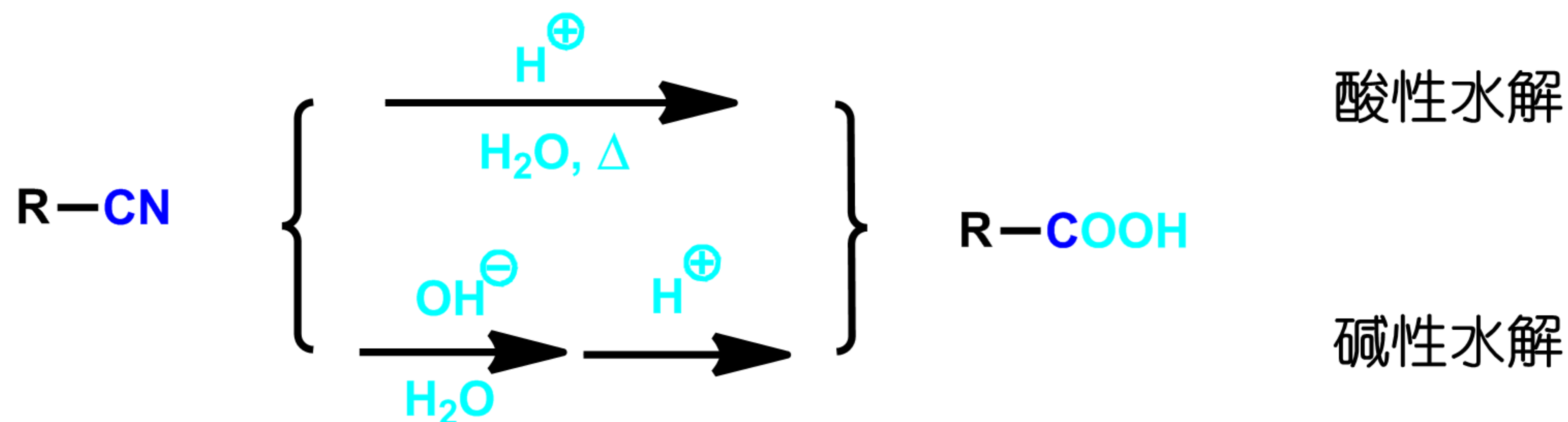


制备比 RX 多一碳的羧酸

亲核加成机理



➤ 腈类化合物的水解



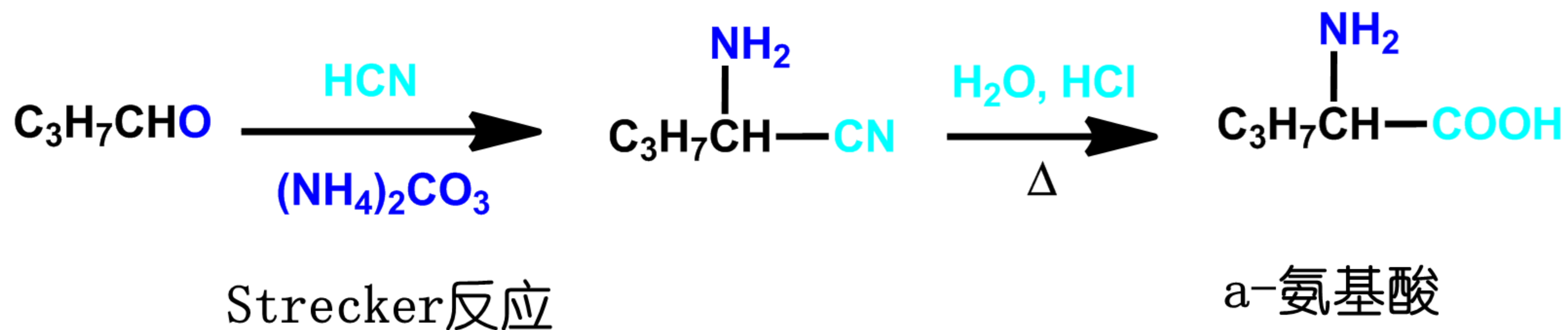
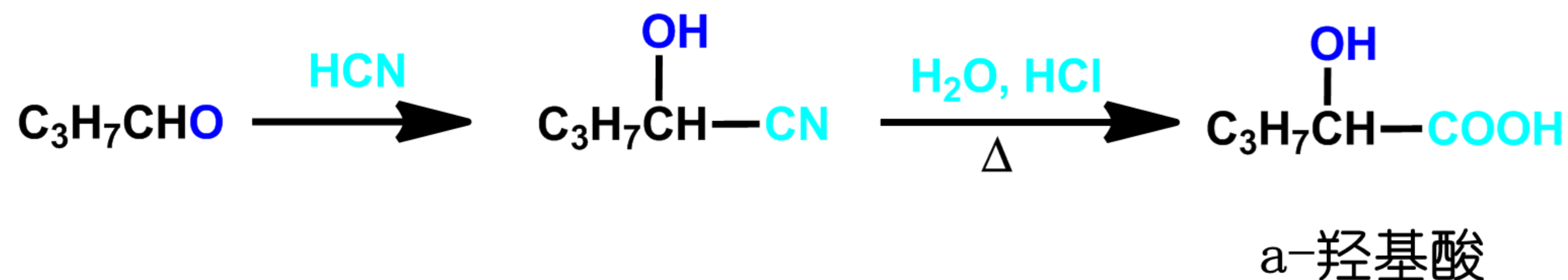
例：



丁二酸



丙二酸



本节课要求：

- 掌握羧酸的酸性及应用
- 掌握羧基上羟基的取代（重点：酯化反应及机理）
- 掌握羧酸 α -卤代及其应用
- 掌握羧酸的还原，羧酸与金属有机试剂的反应
- 掌握羧酸的脱羧反应，Hunsdiecker 反应