

# 第十章

## 羧酸及羧酸衍生物

分子中含有羧基( $-\text{COOH}$ )的化合物，叫羧酸。

羧酸在自然界中广泛存在，而且对人类生活非常重要，如食醋，是2%的乙酸；食用油，是高级不饱和脂肪酸的甘油酯。羧酸也是许多合成纤维（如尼龙、的确良等）的原料之一。



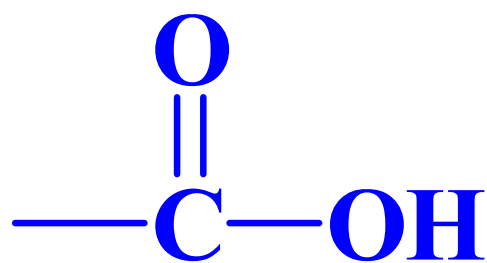
# 目录

- 10.1 羧酸的结构、分类和命名
- 10.2 羧酸的制备方法
- 10.3 羧酸的物理性质
- 10.4 羧酸的化学性质
- 10.5 重要的羧酸
- 10.6 羧酸衍生物的命名
- 10.7 羧酸衍生物的物理性质
- 10.8 羧酸衍生物的化学性质
- 10.9 重要的羧酸衍生物

小  
结

# 10.1 羧酸的结构、分类和命名

- 10.1.1 羧酸的结构
- 分子中含有羧基（ $-\text{COOH}$ ）的化合物称为羧酸。
- 可用 $\text{R-COOH}$ 或 $\text{Ar-COOH}$ 表示，羧基由一个羰基和一个羟基组成，它们连在一起，相互影响，从而使羧酸具有独特的化学活性。



- 羧基是在同一碳原子上的氧化的最高阶段，如果再加入氧，就会发生碳链的断裂，因此，羧酸对一般氧化剂是稳定的。

# 10.1 羧酸的结构、分类和命名

## ■ 10.1.2 羧酸的分类

### ■ 1. 按羧酸所连烃基的不同可分为：

- |          |          |     |
|----------|----------|-----|
| ■ ① 脂肪酸  | 与脂肪族烃基相连 | 乙酸  |
| ■ ② 芳香酸  | 烃基中含有芳环  | 苯甲酸 |
| ■ ③ 饱和酸  | 与饱和烃基相连  | 乙酸  |
| ■ ④ 不饱和酸 | 与不饱和烃基相连 | 丙烯酸 |

### ■ 2. 按分子中羧基的数目多少可分为：

- |          |            |     |
|----------|------------|-----|
| ■ ① 一元羧酸 | 分子中含有一个羧基  | 乙酸  |
| ■ ② 二元羧酸 | 分子中含有两个羧基  | 乙二酸 |
| ■ ③ 多元羧酸 | 分子中含两上以上羧基 |     |

# 10.1 羧酸的结构、分类和命名

## ■ 10.1.3 羧酸的命名

- 1. 脂肪酸的命名与脂肪醛的命名相同，只需将相应结构的醛的名称中的“醛”换成“（羧）酸”即可。
- 选择含有羧基的最长碳链为主链，并按主链碳数称“X酸”，编号从羧基碳原子开始，用阿拉伯数字标明取代基的位置，并将取代基的位次、数目、名称写于酸名前。



丁酸



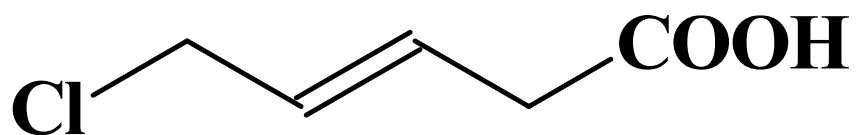
丁醛



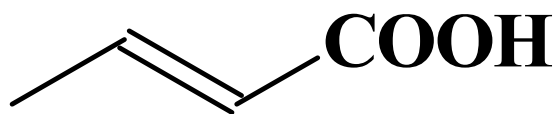
2-甲基丁酸

## 10.1.3 羧酸的命名

- 2. 不饱和酸
- 选主链时，应选择同时含有羧基和不饱和键的最长碳链为主链，称为“X烯酸”或“X炔酸”，并需标明不饱和键的位置。（因羧基必在1位，可不标明）如：



■ 5-氯-3-戊烯酸

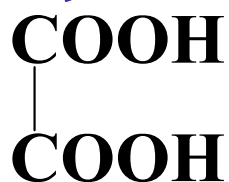


■ 2-丁烯（-1-）酸

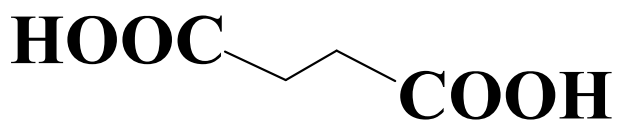
## 10.1.3 羧酸的命名

### ■ 3. 二元羧酸

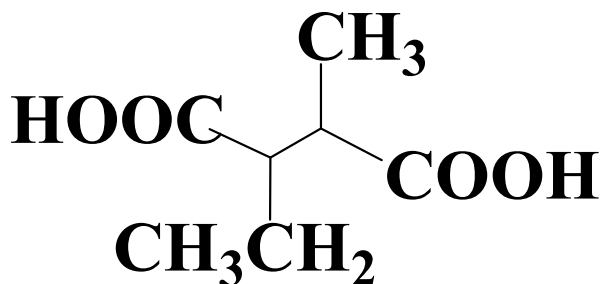
- 选含两个羧基的最长碳链为主链，称“X二酸”，如：



- 含两个羧基的最长碳链只有两个碳，所以其名称为“乙二酸”，俗名：草酸



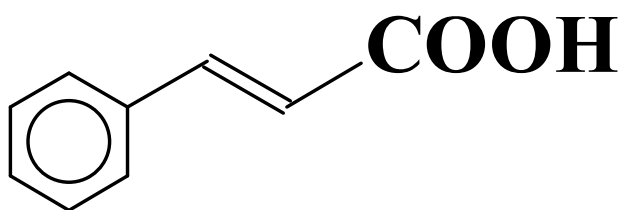
- 丁二酸，俗名：琥珀酸



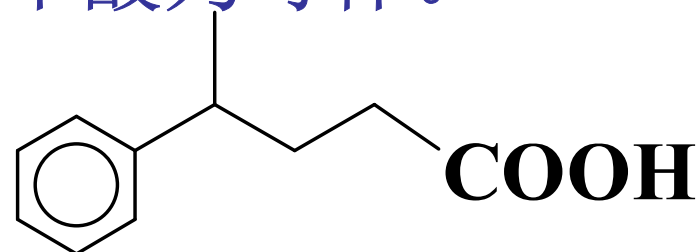
- 2-甲基-3-乙基丁二酸

## 10.1.3 羧酸的命名

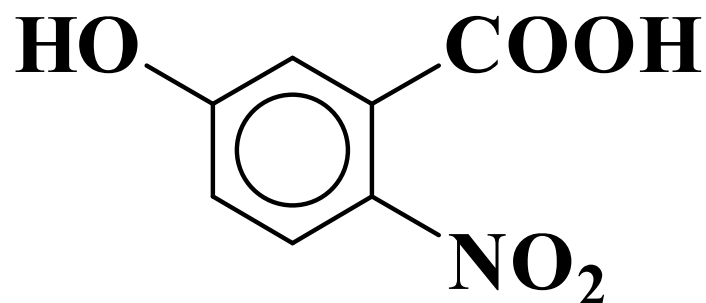
- 4. 芳香酸
- A. 羧基在芳烃侧链上，以脂肪酸为母体。
- B. 羧基连在芳环上，以芳甲酸为母体。



- 3-苯基丙烯酸



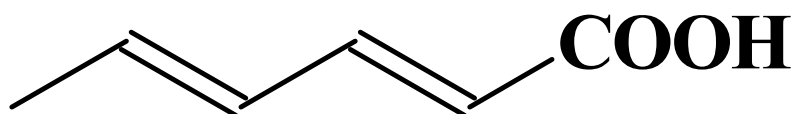
- 4-苯基戊酸



- 2-硝基-5-羟基苯甲酸



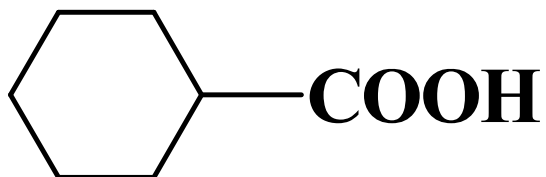
# 命名练习



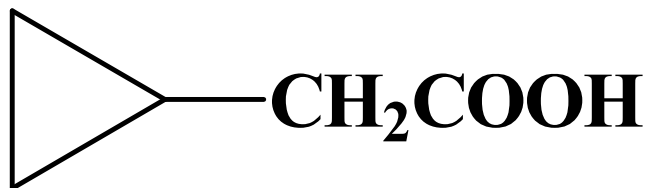
■ 2,4-己二烯-1-酸



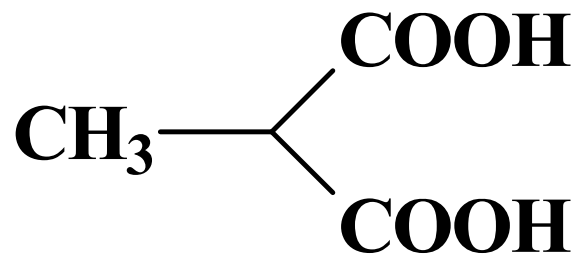
■ 1,6-己二酸



■ 环己烷甲羧酸



■ 2-环丙烷基乙酸



■ 2-甲基丙二酸

一元酸	系统命名	普通命名
$\text{HCOOH}$	甲酸	蚁酸
$\text{CH}_3\text{COOH}$	乙酸	醋酸
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	丙酸	初油酸
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	丁酸	酪酸
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	十八酸	硬脂酸

只含有一个羧基的羧酸称为一元酸。最常见的酸，可根据它的来源命名。

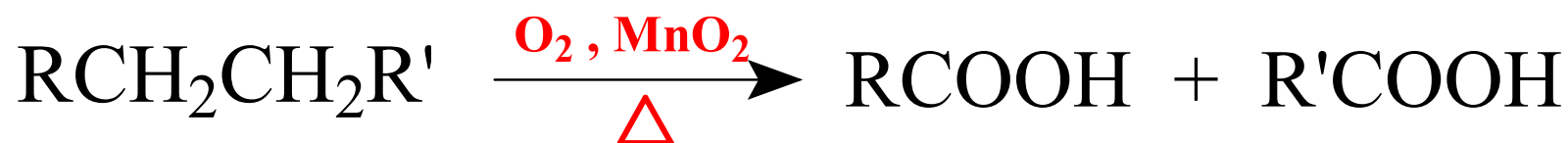
二元酸	系统命名	普通命名
$\text{HOOC}\text{COOH}$	乙二酸	草酸
$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	丙二酸	缩苹果酸
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	丁二酸	琥珀酸
$(Z)\text{-HOOCCH=CHCOOH}$	顺丁烯二酸	马来酸
$(E)\text{-HOOCCH=CHCOOH}$	反丁烯二酸	富马酸

含有二个羧基的羧酸称为二元酸。

## 10.2

# 羧酸的制备方法

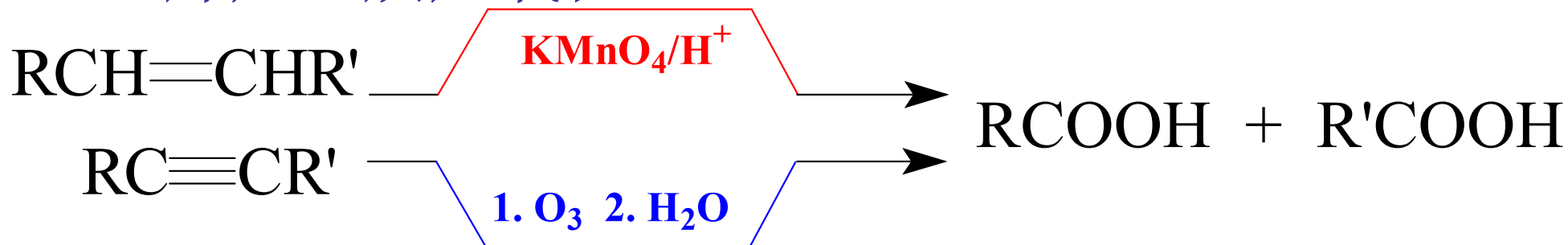
- 羧酸的制备方法有很多，其中以氧化法最为简便和实用。
- 10.2.1 氧化法
- 1. 高级脂肪烃氧化
- 高级脂肪烃在 $\text{MnO}_2$ 的催化下，用空气氧化可制备高级脂肪酸。



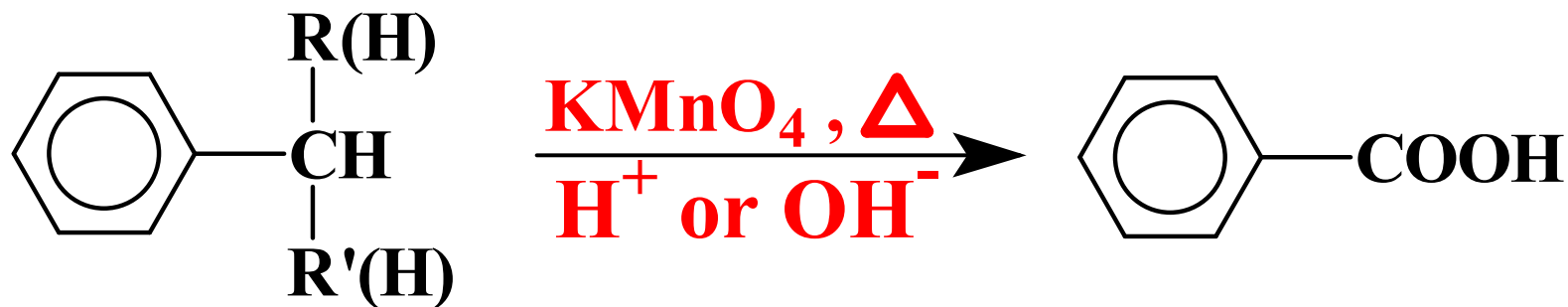
- 产物是以**C12~C18**的高级脂肪酸的混合物，多用于工业制皂。

## 10.2.1 氧化法

### 2. 烯烃、炔烃氧化

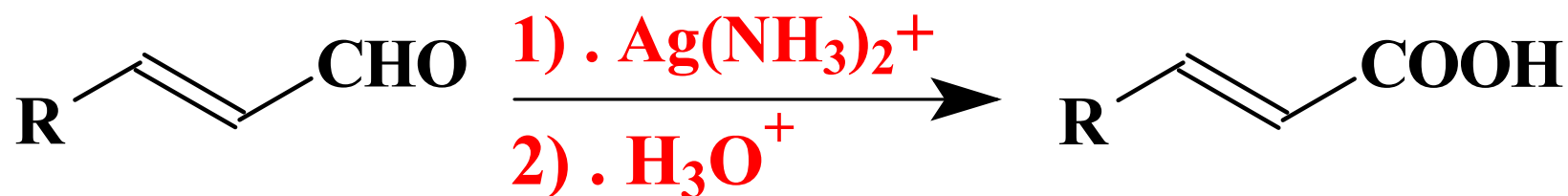


### 3. 芳烃侧链氧化 要求：必须有 $\alpha\text{-H}$



## 10.2.1 氧化法

- 4. 伯醇或醛的氧化      氧化剂:  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



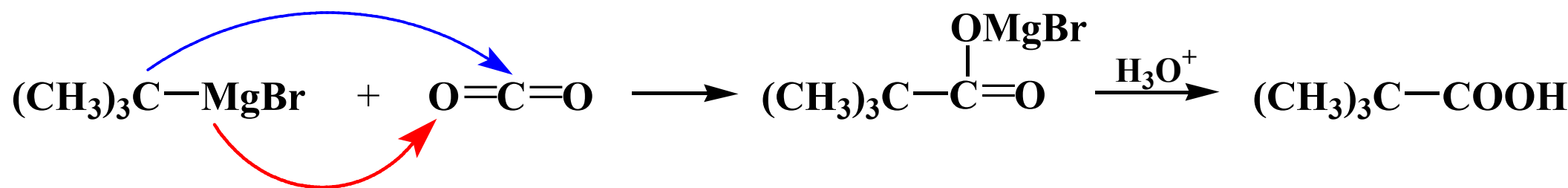
- 4. 甲基酮的氧化      碘仿反应



- 此法主要用于制备其它方法难于制备的羧酸。

## 10.2.2 格氏试剂法

- 利用格氏试剂与 $\text{CO}_2$ 作用也可制备羧酸。

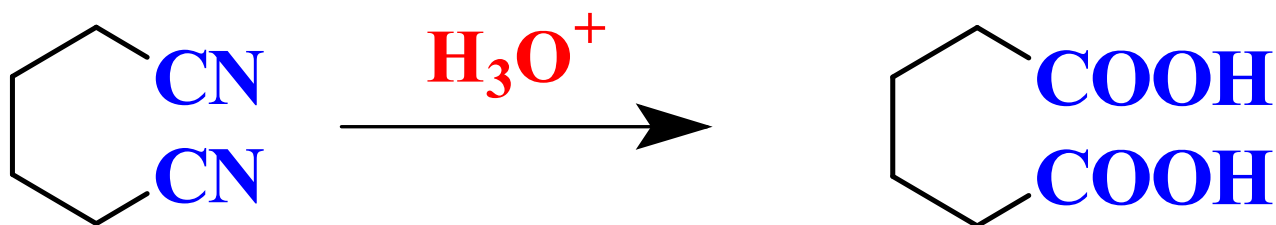
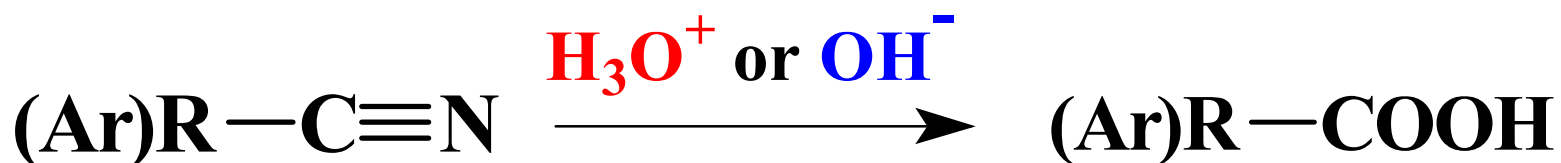


- 格氏试剂与 $\text{CO}_2$ 进行亲核加成，然后水解，得到比原试剂多一个碳原子的羧酸。例：  $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$



## 10.2.3 腈水解

- 脂肪腈和芳香腈在酸性或碱性条件下水解可制相应的羧酸。



- 制腈多用伯卤烃、烯丙基卤、苄基卤与**NaCN**反应，再水解成酸，制羧酸还有其他一些方法。如：丙二酸酯合成法、乙酰乙酸乙酯合成法等。





## 9.3

# 羧酸的物理性质

### 1. 物态

$C_1 \sim C_3$  有酸味的无色液体

$C_4 \sim C_9$  有腐败酸臭味的油状液体

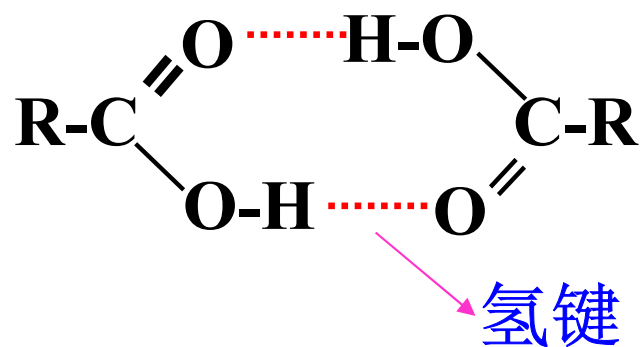
$C_{10}$  以上——蜡状固体，没有气味

芳香族羧酸 ( $Ar-COOH$ ) 和脂肪族二元羧酸为结晶的固体

### 2. 沸点

液态脂肪酸以二聚体形式存在。所以羧酸的沸点比相对分子质量相当的醇高。

		分子量	沸点/°C
甲酸	$\text{HCOOH}$	46	100
乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46	78.3
乙酸	$\text{CH}_3\text{COOH}$	60	118
丙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	60	97.2

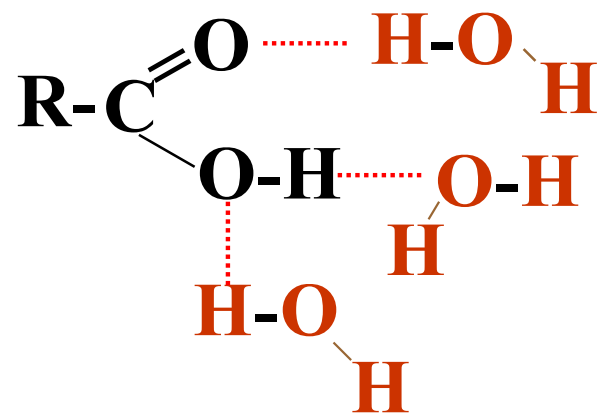


### 3. 熔点

饱和一元酸的熔点随碳链的增长而升高，显锯齿状变化，即含偶数碳原子羧酸的熔点比前后两个相邻的含奇数碳原子酸的熔点要高。

## 4. 水溶性

低级酸易溶于水。羧基是亲水基团易与水形成氢键

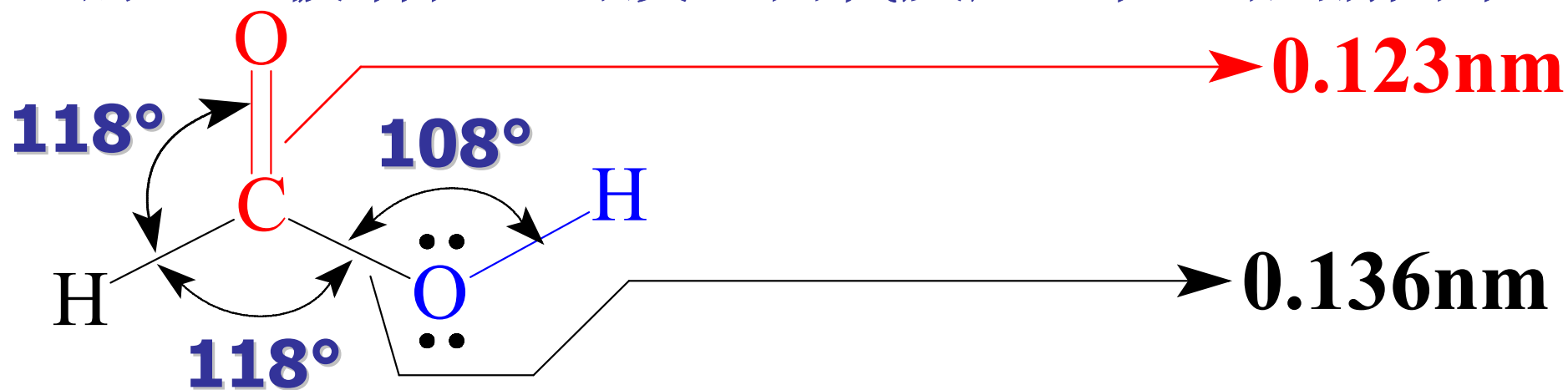


高级羧酸随分子量增大(  $R \uparrow$  ) 而在水中的溶解度减小。

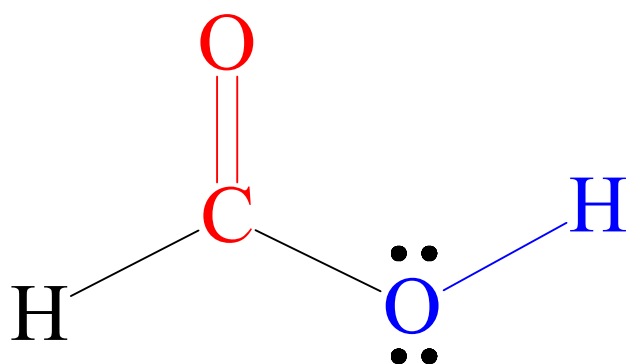
## 10.4 羧酸的化学性质

### ■ 10.4.1 羧基的结构

- 羧基在结构上由羰基和羟基组成，因此羧基也体现了羰基和羟基的部分性质，但与醛酮的羰基及醇羟基的性质又有明显区别。如：羧酸有明显的酸性，不易发生亲核加成反应，与羧基直接相连的 $\alpha$ -C上的 $\alpha$ -H被活化，可发生卤代反应，但比醛酮困难。



## 10.4 羧酸的化学性质

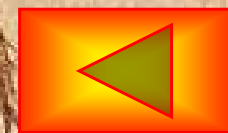


- 羰基碳是 $sp^2$ 杂化，羟基氧上的未共用电子对与 $C=O$ 双键发生 $p-\pi$ 共轭，由于 $p-\pi$ 共轭使得羧基中的 $C=O$ 与 $C-O$ 的键长发生了平均化，经测定：

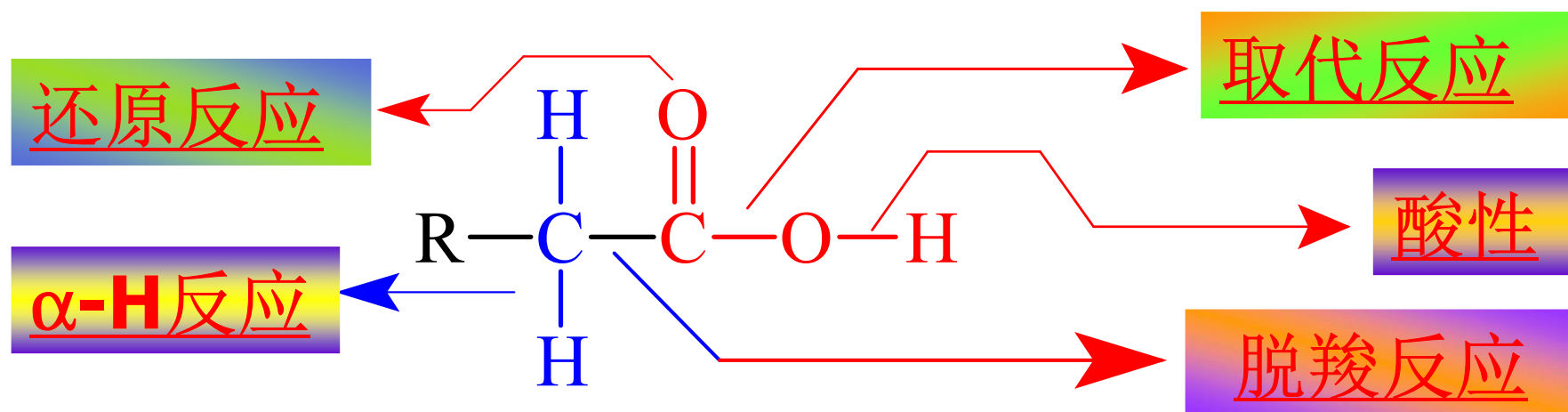
	$C=O$	$C-O$
甲酸	0.123	0.136
甲醛	0.120	
甲醇		0.143

羧基中 $C=O$ 双键比未共轭时的 $C=O$ 双键（甲醛）的键长长， $C-O$ 单键的键长则较未共轭时（甲醇）变短。

## 10.4 羧酸的化学性质

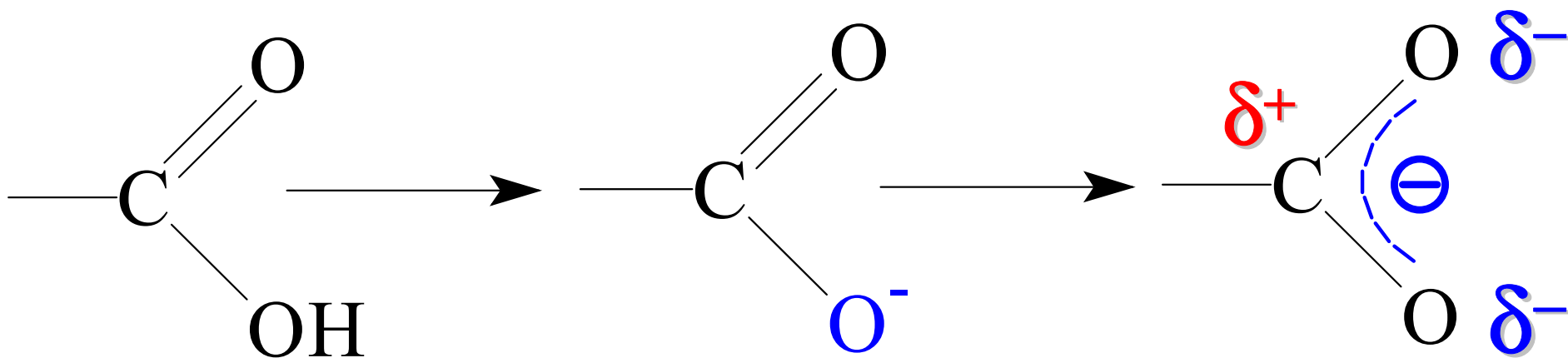


- $p-\pi$ 共轭降低了O-H中氧原子上的电子云密度，使O-H键中的共用电子对更偏向于氧一侧，增强了O-H键的极性，有利于质子的电离而呈现明显的酸性。
- $p-\pi$ 共轭同时还增加了羰基碳上的电子云密度，使其正电性降低，不利于亲核反应，因此不能与HCN、 $\text{NH}_2\text{-OH}$ 等亲核试剂反应。



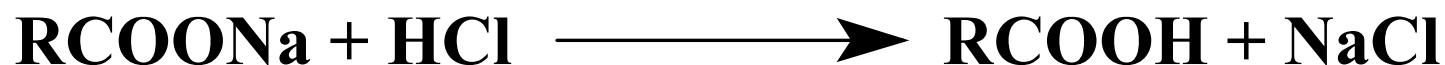
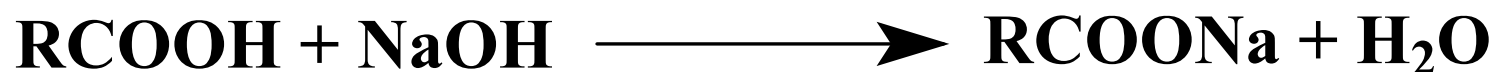
## 10.4.1 羧酸的酸性

- 羧酸的水溶液呈现酸性，可以使蓝色石蕊试纸变红。其酸性比醇的酸性要强很多，原因是羧酸离解后形成的负离子发生电荷离域，负电荷完全均等地分布在两个氧原子上，两个C-O键键长完全平均化，形成的p- $\pi$ 共轭体系使羧酸酸根离子更为稳定。



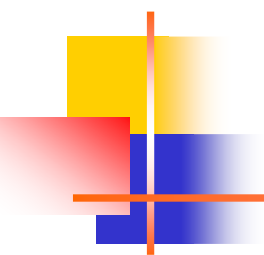
## 10.4.1 羧酸的酸性

- 羧酸的酸性比碳酸（ $\text{pK}_a=6.38$ ）的酸性和一般酚（ $\text{pK}_a=10$ ）的酸性强，因此可与碳酸盐或碳酸氢盐反应放出 $\text{CO}_2$ ，酸的这一性质常用于酸的鉴别、分离和精制提纯。

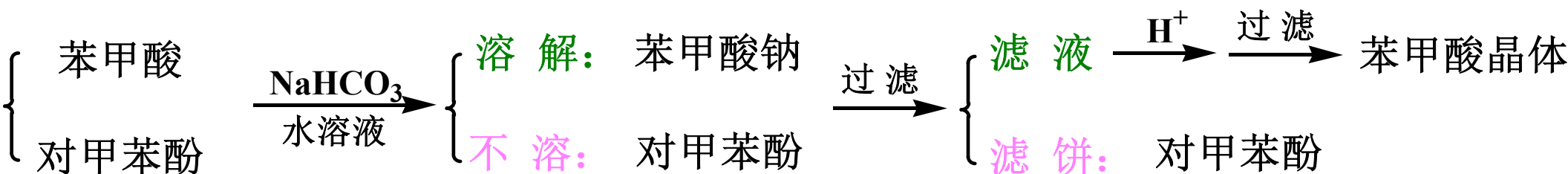
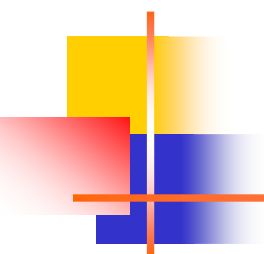


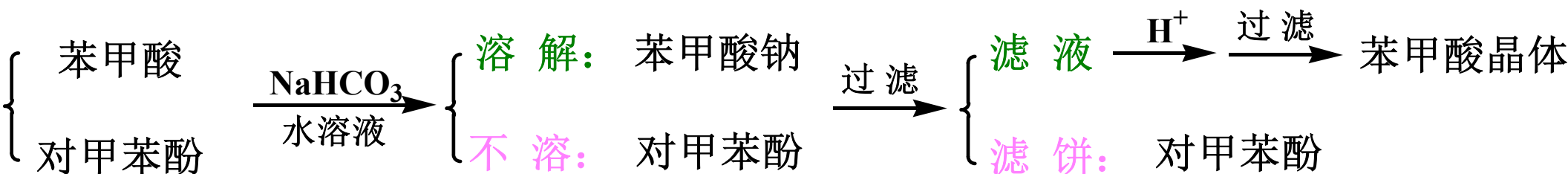
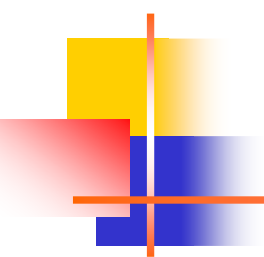
- 羧酸盐是离子化合物，易溶于水，高级脂肪酸的钠盐（硬脂酸钠）可用于制皂，苯甲酸钠、乙酸钙是常用的食品防腐剂。





{ 苯甲酸  
对甲苯酚



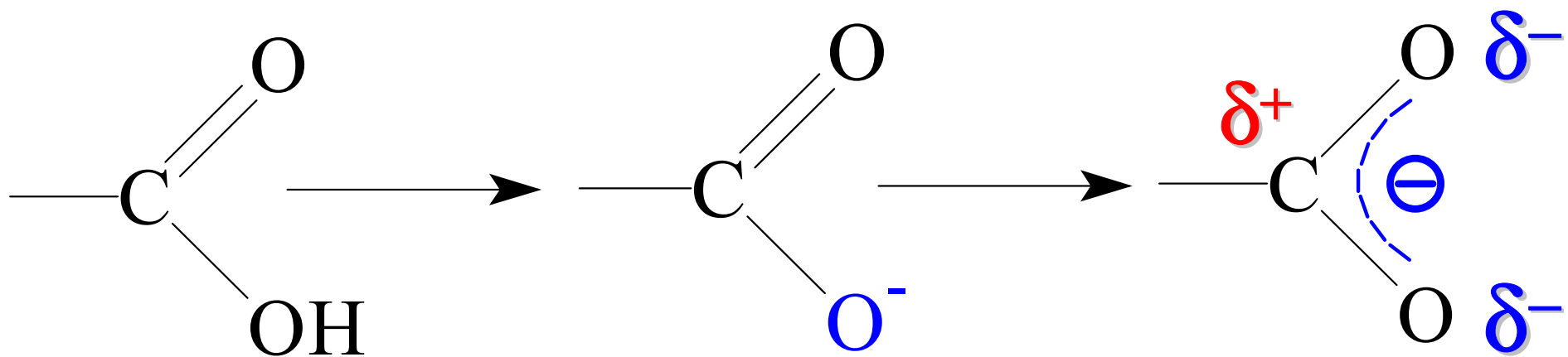


不溶于水的羧酸，既溶于NaOH，又溶于NaHCO<sub>3</sub>；

不溶于水的酚，溶于NaOH，但不溶于NaHCO<sub>3</sub>；

不溶于水的醇，既不溶于NaOH，也不溶于NaHCO<sub>3</sub>。

# 影响羧酸酸性的因素



# 影响羧酸酸性的因素

- 影响羧酸酸性的因素十分复杂，其酸性主要取决于羧酸中的电子效应（诱导效应、共轭效应）、空间阻碍效应、分子内氢键及场效应等诸多因素。
- 但无论因素如何变化，总是有规律可循。一般来讲：
- 使羧基负离子（羧酸根）趋向稳定的因素都使羧酸的酸性变强；而使羧基负离子趋向不稳定的因素都会使羧酸的酸性减弱。
- 使羧基负离子稳定，一般可使使羧基上的负电荷得到分散；而若使羧基负离子上的负电荷更集中，则羧基负离子就越不稳定。我们一般只讨论电子效应对羧酸酸性的影响。

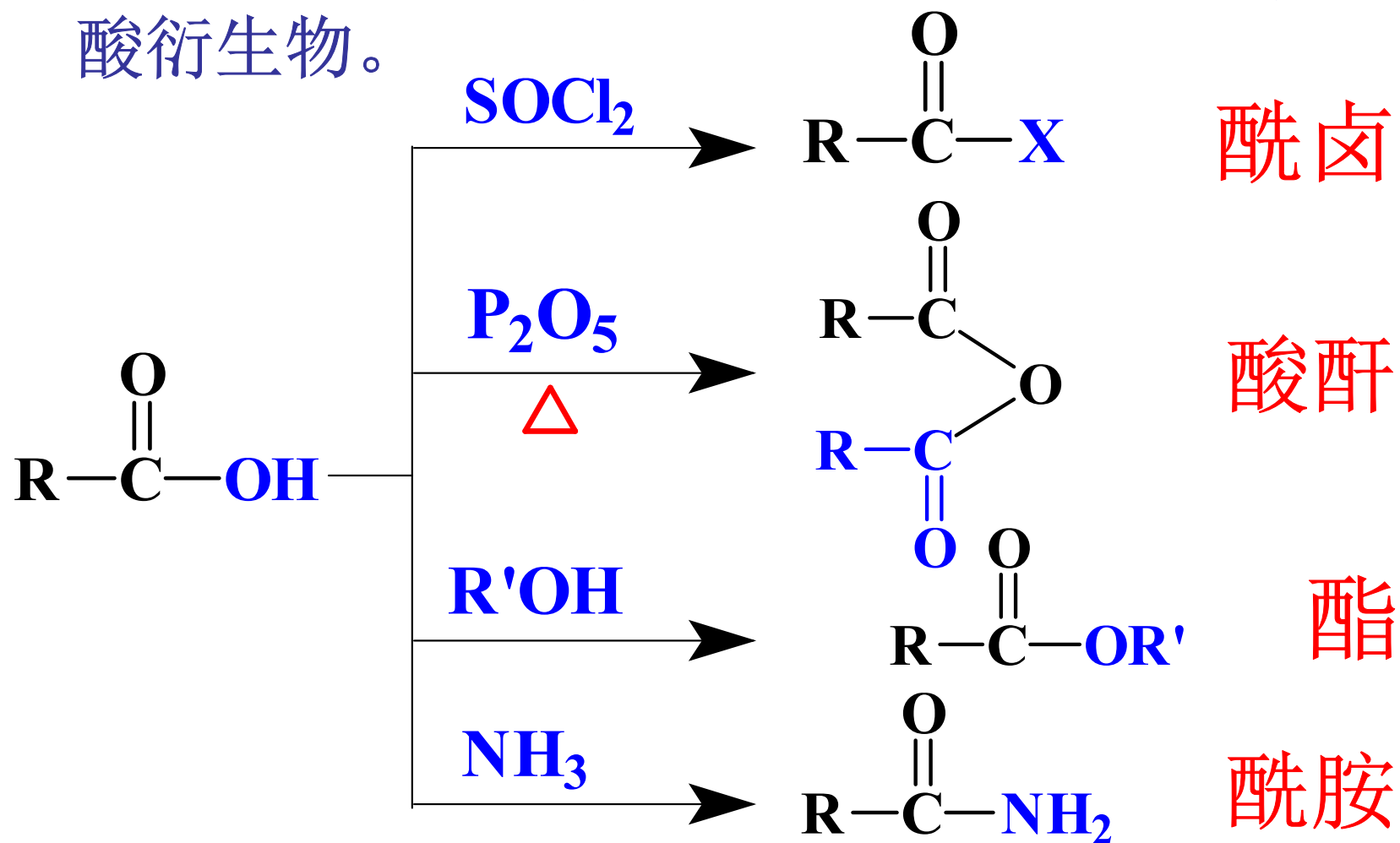
# 诱导效应对羧酸酸性的影响

酸	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	$\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$	$\text{Cl}_3\text{CCOOH}$
pKa	4.74	2.85	1.48	0.70

- 取代氯乙酸的酸性随氯原子的增多，其酸性也越强。
- 因为Cl是电负性很强的元素，在 $-\text{CH}_3$ 中，取代的氯越多，形成的基团的吸电子能力也越大。所以：
- $-\text{CH}_3 < -\text{CH}_2\text{Cl} < -\text{CHCl}_2 < -\text{CCl}_3$
- 形成的羧基负离子上的负电荷，由于被有吸电子诱导的氯甲基夺去部分负电荷，这使得羧基负离子上的负电荷得到分散（减少），则羧基负离子越稳定，相应的羧酸的酸性就越强。

## 10.4.2 羧基被取代的反应

- 羧基中的羟基可被其它原子或原子团取代，生成羧酸衍生物。



# 1. 酰氯的生成

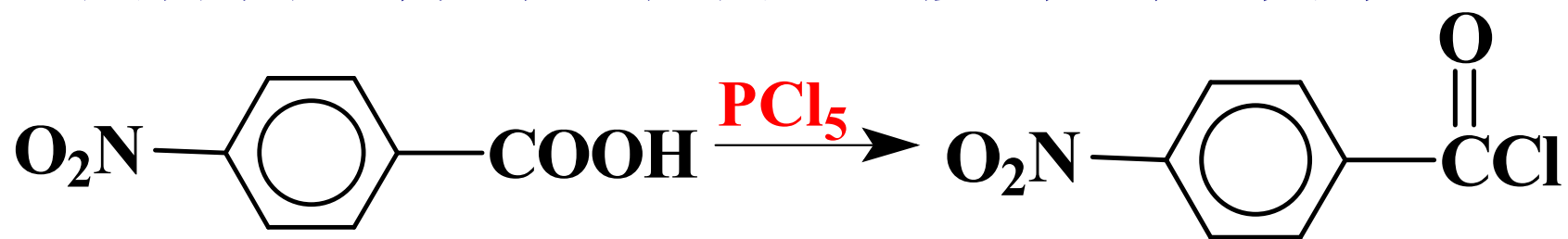
- 羧酸与 $\text{PCl}_3$ 、 $\text{PCl}_5$ 、 $\text{SOCl}_2$ 等试剂都可以发生羧基中羟基被取代的反应，生成相应结构的酰氯，此反应中不能用 $\text{HX}$ 反应，酰氯是发生活泼的最常用的酰化试剂之一。





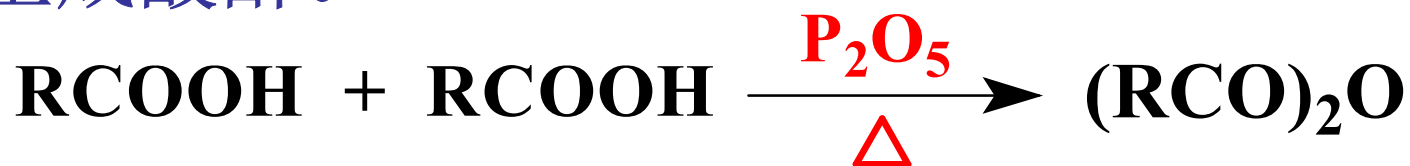
# 酰氯的生成

- 反应生成的酰氯的性质活泼，易水解，反应应在无水条件下进行，否则生成的酰氯就会水解。
- 与 $\text{PCl}_3$ 反应多用于制低沸点酰氯，与 $\text{PCl}_5$ 反应多用于制高沸点酰氯， $\text{SOCl}_2$ 的反应活性虽然比卤化磷低，但生成的副产物 $\text{SO}_2$ 和 $\text{HCl}$ 均为气体，几乎不用分离，得到的酰氯的纯度好、产率高。

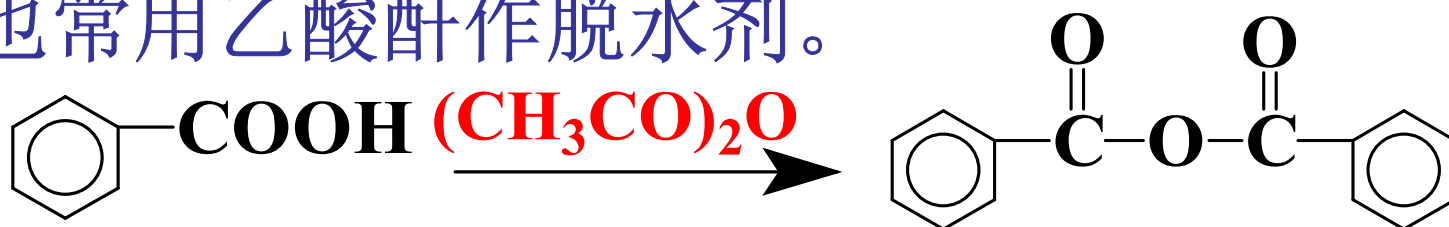


## 2. 酸酐的生成

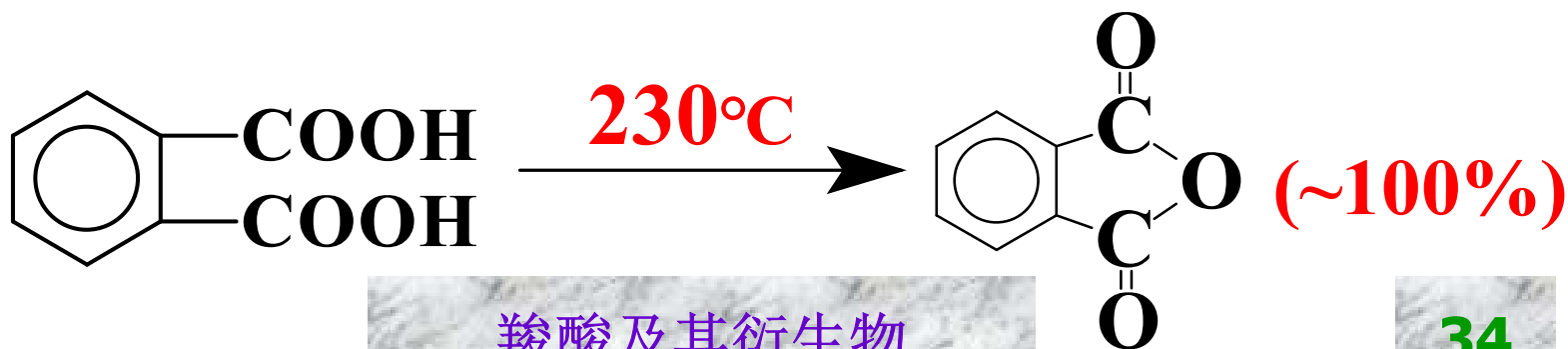
- 羧酸在脱水剂（如： $\text{P}_2\text{O}_5$ ）的作用下，加热脱水生成酸酐。



- 这类反应也常用乙酸酐作脱水剂。



- 若二元羧酸的两个羧基间隔**2~3**个碳原子，这时不需要脱水剂，只需加热即可形成环状的酸酐。



### 3. 酯的生成

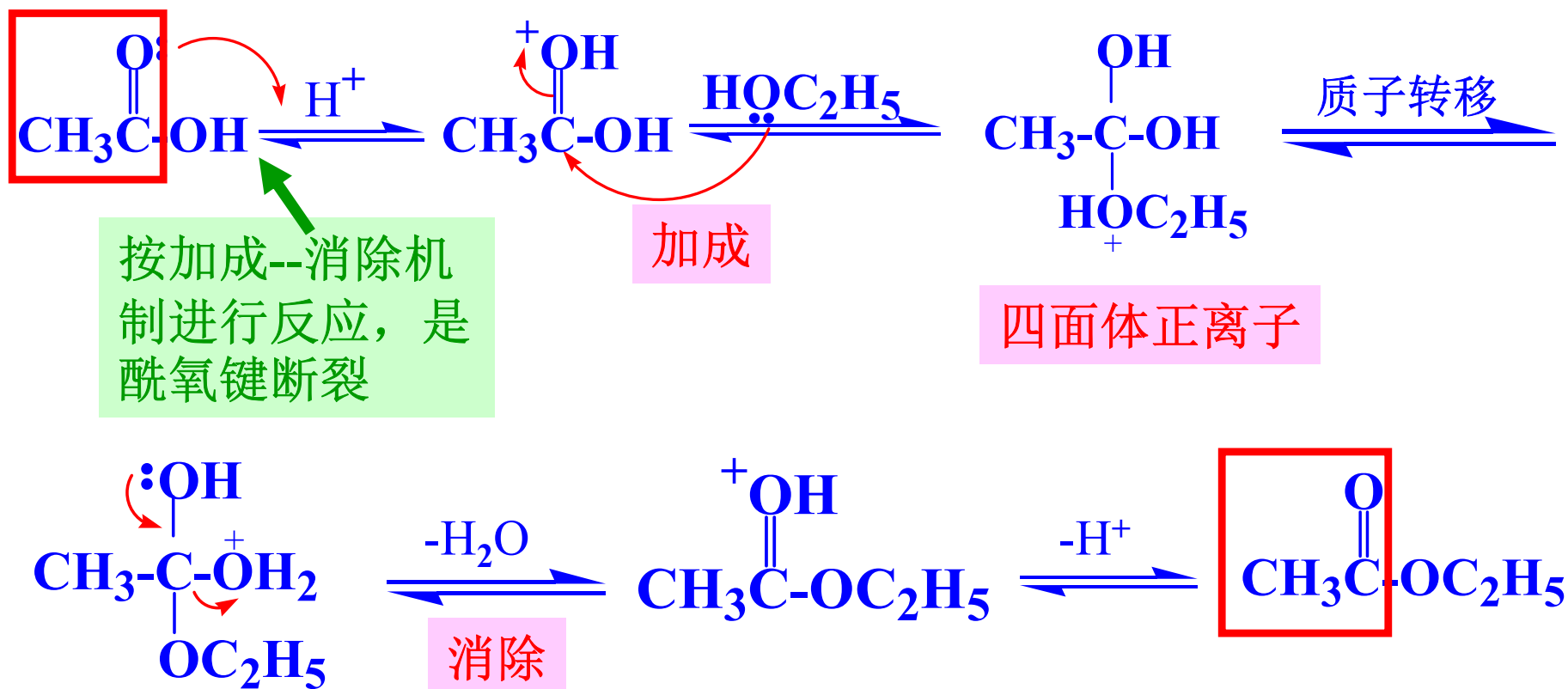
- 在强酸（如：浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、干 $\text{HCl}$ 等）催化下，酸可与醇反应生成羧酸酯——此反应称为酯化反应，是制备酯最常用的方法，反应可逆，宜用伯醇、仲醇来反应，叔醇由于其 $\alpha$ -侧链的空间阻碍作用，使酯化反应难于进行。



- 此反应虽表现为取代反应，但其反应机理却是加成消去机理，因有羰基的亲核加成一步，所以体积较大的叔丁醇发生此反应较为困难。

# 酯化反应的机制

## \*1 加成--消除机制

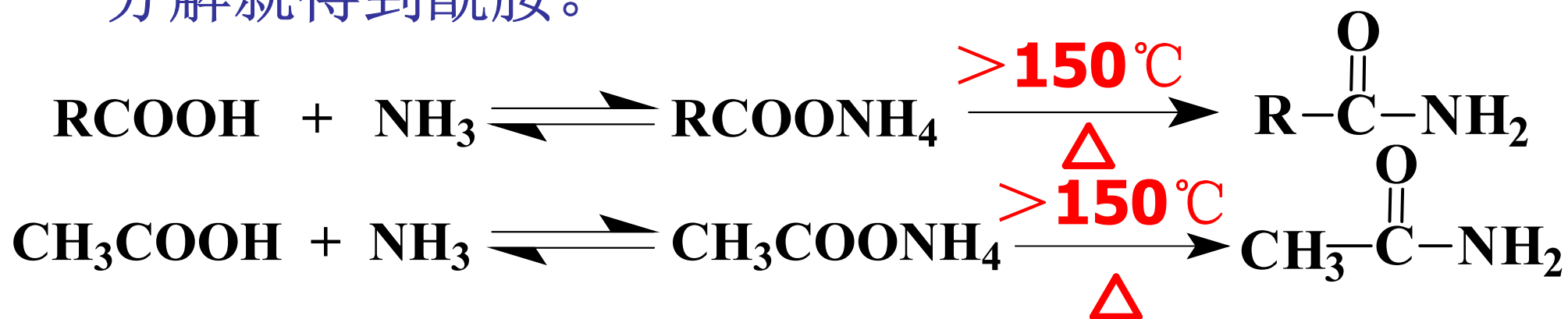


# 酯化反应的活性

- 有机酸酯是常用的有机原料，一些低级羧酸的低级醇酯具有水果的香味，可作香料使用。如：
- 乙酸乙酯： 酒的香味。
- 乙酸异戊酯： 香蕉的香味。与苯混合即“香蕉水”。
- 不同结构的酸和醇进行酯化反应的活性不同。
- 酸相同，不同醇的反应活性次序为：
- $\text{CH}_3\text{OH} > \text{RCH}_2\text{OH} > \text{R}_2\text{CHOH} > \text{R}_3\text{COH}$
- 醇相同，不同酸的反应活性次序为：
- $\text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{RCH}_2\text{COOH} > \text{R}_2\text{CHCOOH} > \text{R}_3\text{CCOOH}$

## 4. 酰胺的生成

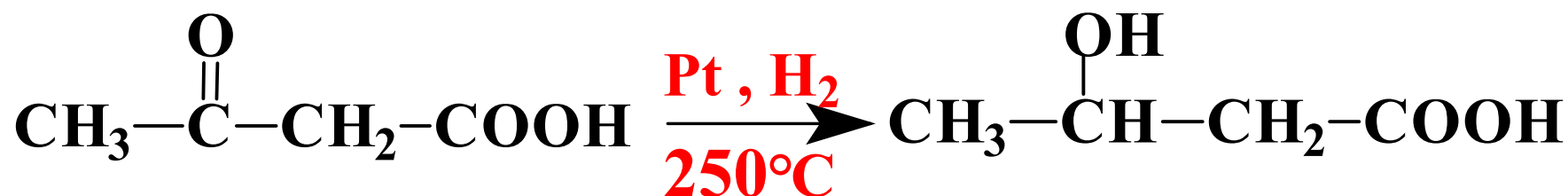
- 羧酸与氨或胺反应，先生成铵盐，然后在高温下分解就得到酰胺。



- 此反应在工业上用于聚酰胺纤维的制备，利用己二酸与己二胺反应聚合可得到聚己二酸己二胺树脂，经定向抽丝即为聚酰胺—**66**纤维或称尼龙—**66**。 $\epsilon$ -己内酰胺聚合可得到聚 $\epsilon$ -己内酰胺，抽丝即尼龙—**6**。

## 10.4.3 羧基的还原

- 羧基比醛酮的羰基难还原，反应需要更严格的条件，如： $250^{\circ}\text{C}$  &  $10\text{MPa}$  的压力下催化加氢，羧基才可被还原。而在一般情况下，还原醛酮羰基的反应条件下，羧基可不受影响。如：

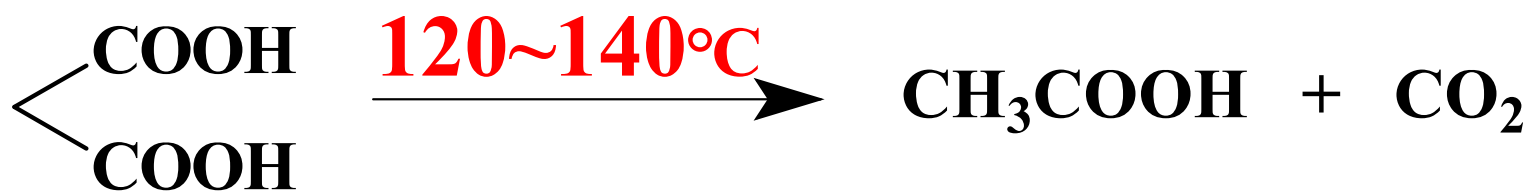
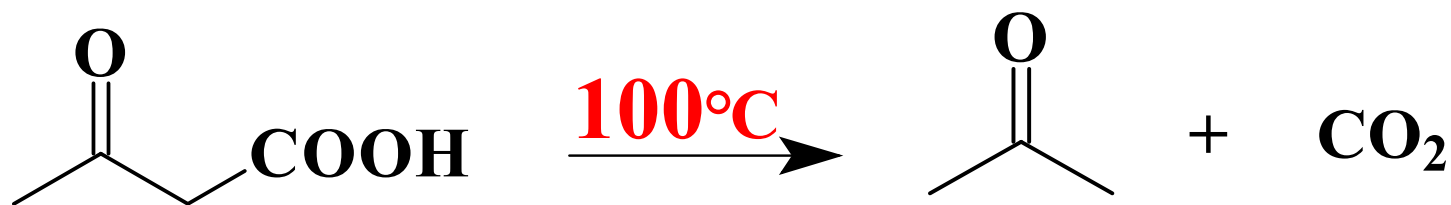


- 实验室还原羧基，用强还原剂 $\text{LiAlH}_4$ ，由于 $\text{LiAlH}_4$ 价格昂贵，一般仅用于科学实验。



## 9.4.4 脱羧反应 ( $-\text{CO}_2$ )

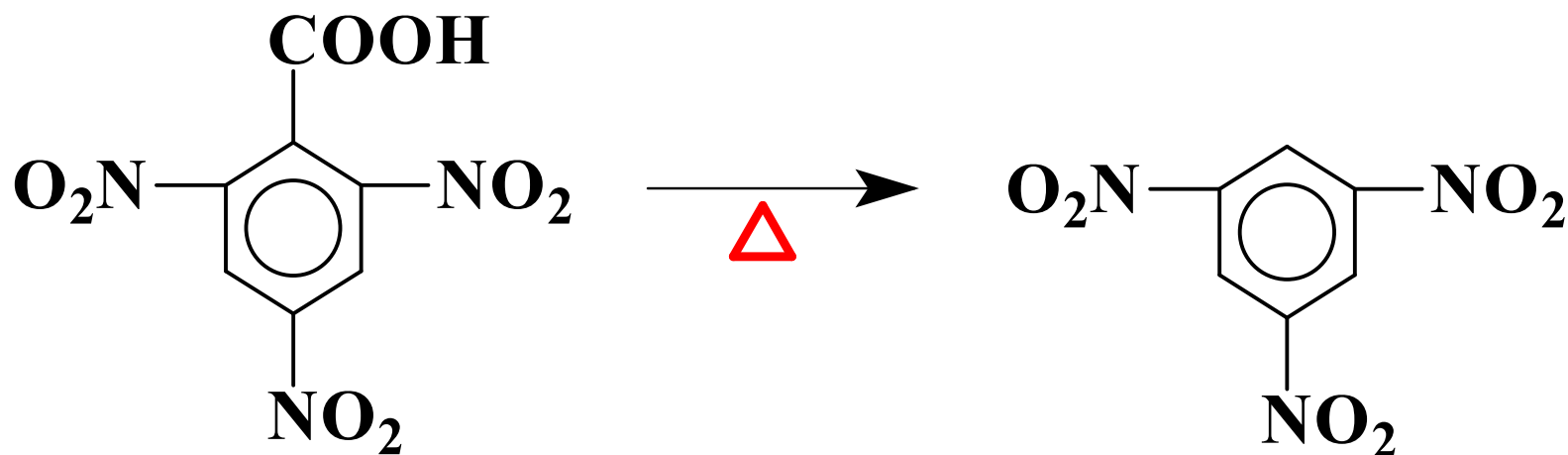
- 在羧酸的 $\alpha$ -C上连有强吸电子基羰基或羧酸盐，在加热至 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 时，可发生脱羧反应。在脱羧反应中最典型的是 $\beta$ -羧基酸脱羧。



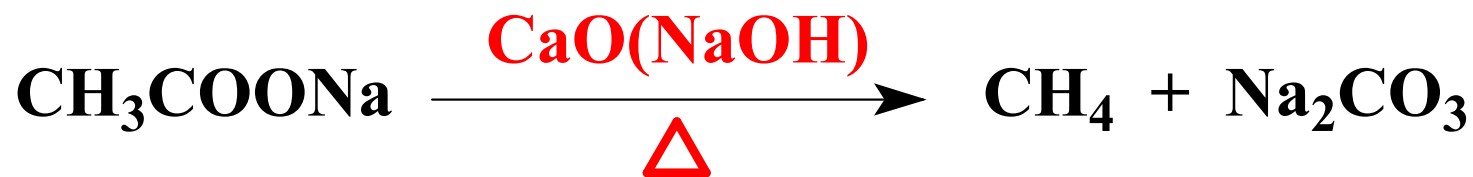
- $\beta$ -羰基是连在羧酸 $\alpha$ -C上的强吸电子基，在加热条件下，容易发生脱羧反应。



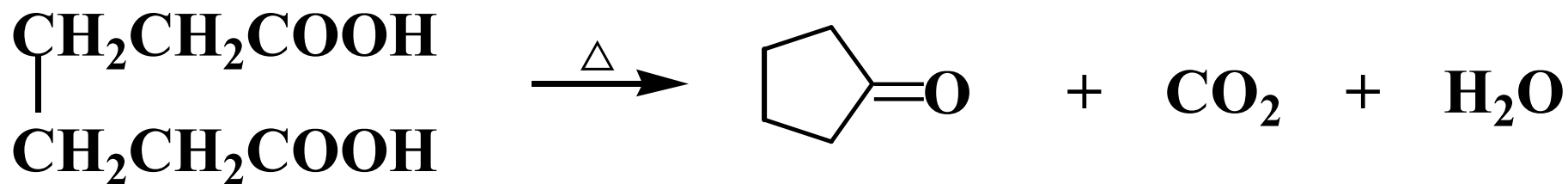
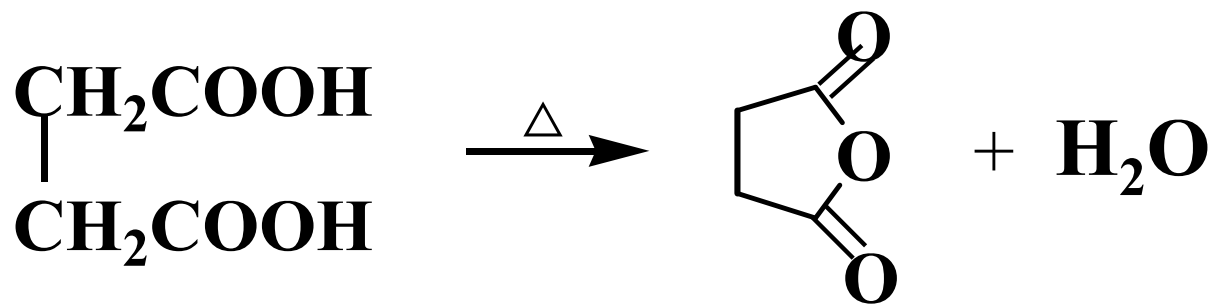
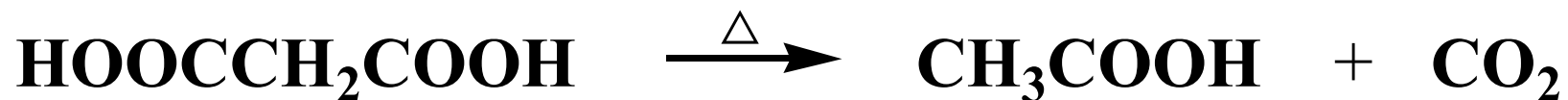
# 脱羧反应 (-CO<sub>2</sub>)



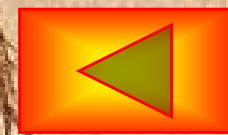
- $\alpha$ -C上所连的吸电子基强，脱羧就越容易。如：乙酸钠就比三氯乙酸钠难脱羧，需与碱石灰共热才可脱羧，而三氯乙酸钠在50°C左右即可脱羧。



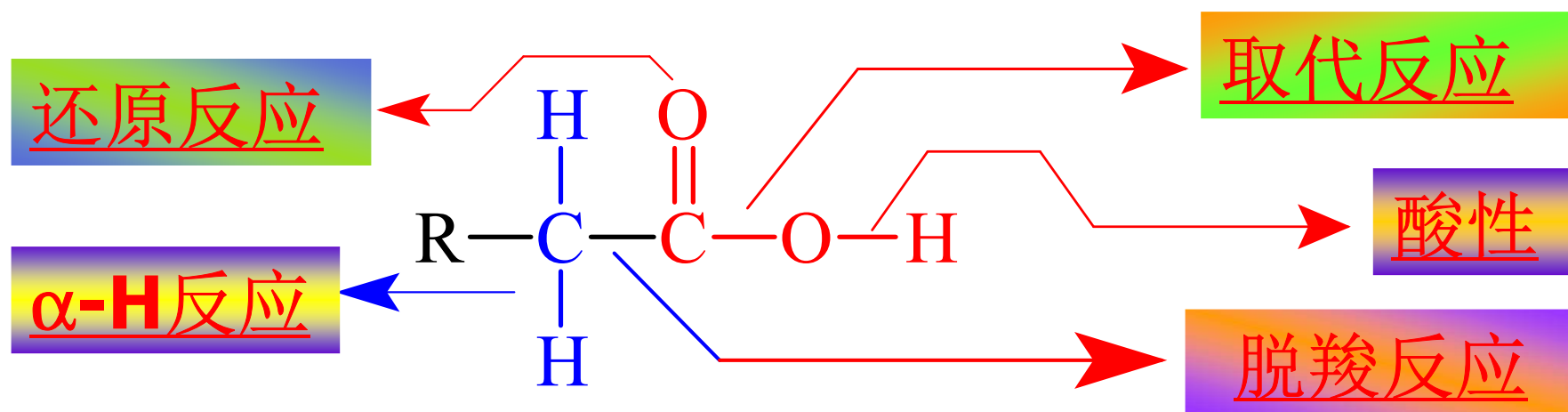
## 二元羧酸脱羧反应 ( $-\text{CO}_2$ )



## 10.4 羧酸的化学性质

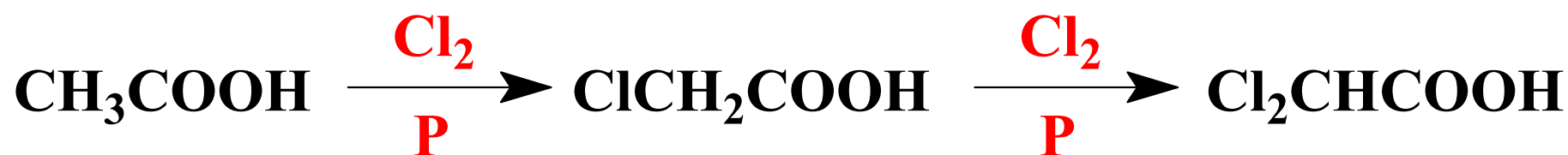


- $p-\pi$ 共轭降低了O-H中氧原子上的电子云密度，使O-H键中的共用电子对更偏向于氧一侧，增强了O-H键的极性，有利于质子的电离而呈现明显的酸性。
- $p-\pi$ 共轭同时还增加了羰基碳上的电子云密度，使其正电性降低，不利于亲核反应，因此不能与HCN、 $\text{NH}_2\text{-OH}$ 等亲核试剂反应。

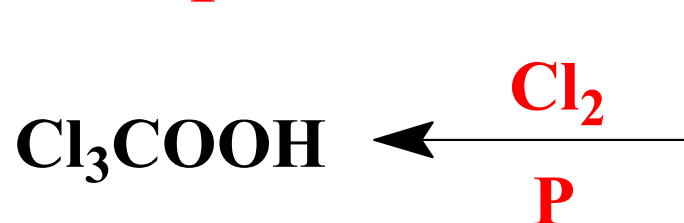


## 10.4.5 卤代反应

- 羧基中含羰基官能团，与醛酮一样可发生 $\alpha$ -H的卤代反应，但羧基对 $\alpha$ -H的致活作用比羰基要弱（羧基中的p- $\pi$ 共轭效应使其羰基碳上电子云密度增加， $\alpha$ -H与羧基的 $\sigma$ - $\pi$ 超共轭效应由于羧基中的p- $\pi$ 共轭效应而减弱），羧酸的 $\alpha$ -H卤代需要在碘、磷、硫等催化下才能发生反应。

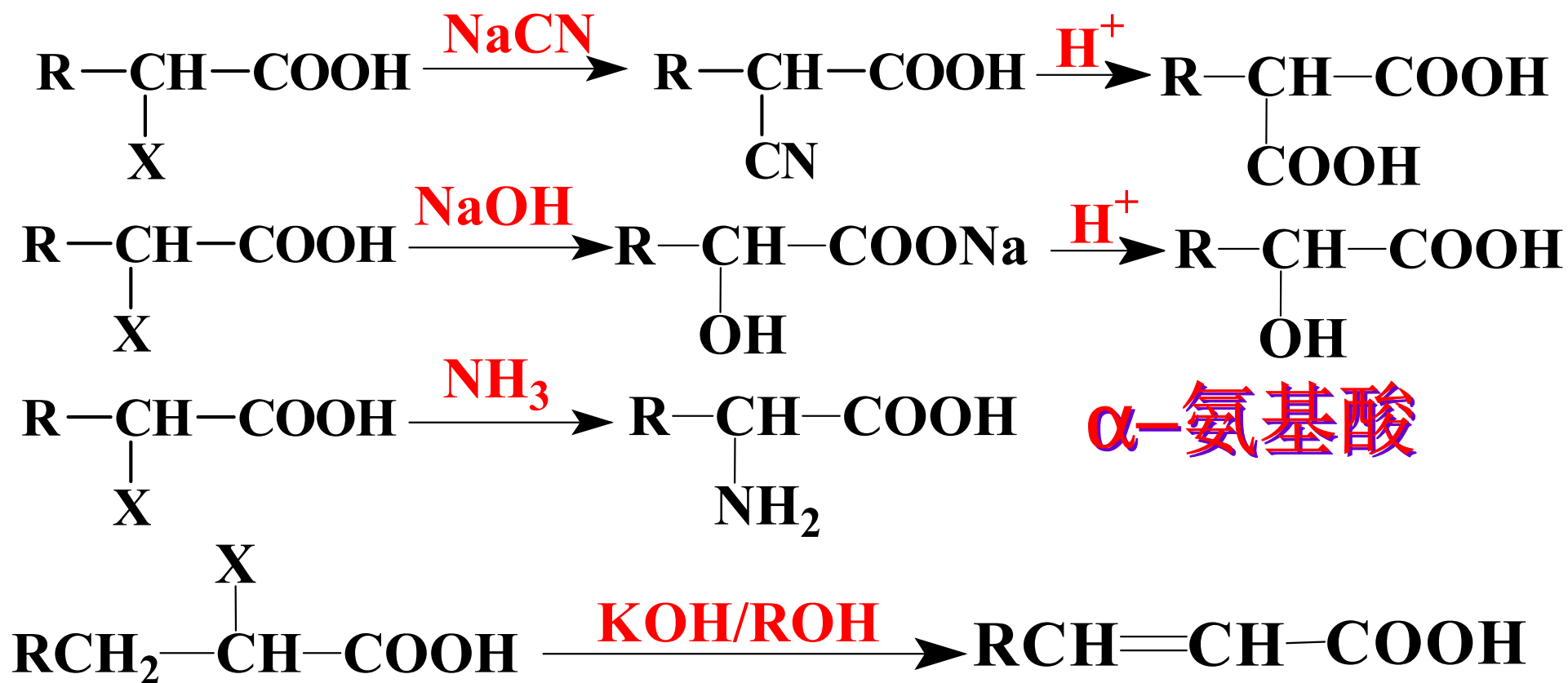


- 羧酸卤代多用 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$

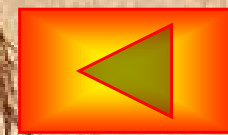


# 卤代反应应用

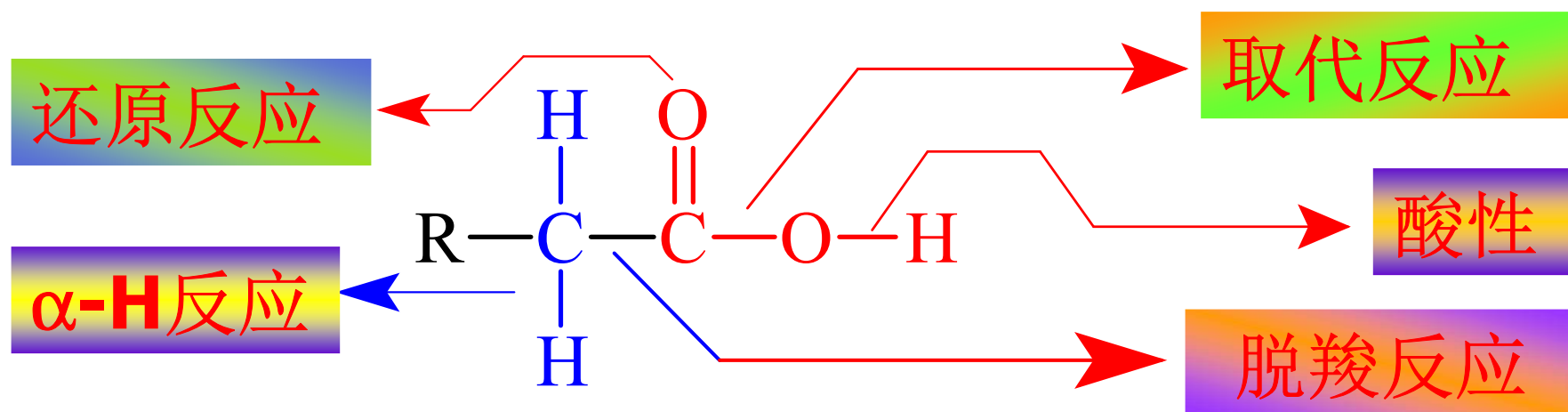
- $\alpha$ -卤代羧酸经反应可转变为其它的 $\alpha$ -取代羧酸或 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸。



## 10.4 羧酸的化学性质



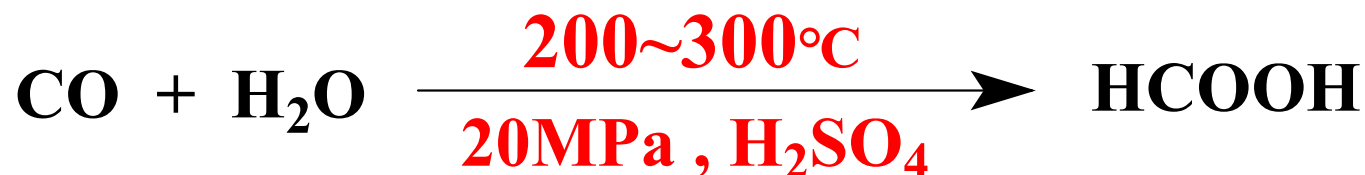
- $p-\pi$ 共轭降低了O-H中氧原子上的电子云密度，使O-H键中的共用电子对更偏向于氧一侧，增强了O-H键的极性，有利于质子的电离而呈现明显的酸性。
- $p-\pi$ 共轭同时还增加了羰基碳上的电子云密度，使其正电性降低，不利于亲核反应，因此不能与HCN、 $\text{NH}_2\text{-OH}$ 等亲核试剂反应。



## 10.5 重要的羧酸

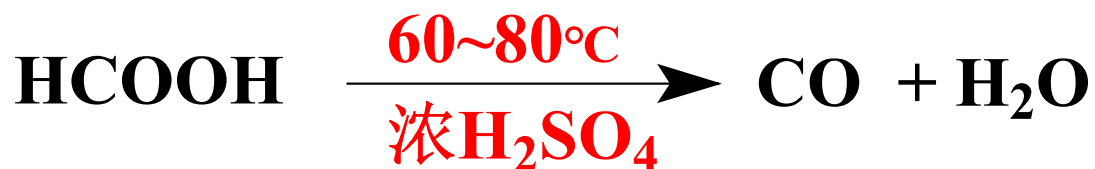
### 10.5.1 甲酸

- 俗称蚁酸，无色有强烈刺激性的液体， $m.p.=80^{\circ}\text{C}$ 、 $b.p.=100.5^{\circ}\text{C}$ ，可与水混溶，也能溶于乙醇、乙醚等有机溶剂，有毒性。
- 工业上以CO为原料，在高温高压条件下与NaOH溶液反应，得到甲酸钠，酸化后得甲酸。



## 10.5.1 甲酸

- 甲酸是羧酸中性质最特殊的一个，在其结构中既含有羧基，又含有醛基，因此，甲酸除有酸的性质外还具有醛的部分性质——还原性。
- 甲酸可发生银镜反应、铜镜反应，也可被 $\text{KMnO}_4$ 氧化，这些性质可用于甲酸的定性鉴别。
- 另外，甲酸与浓硫酸共热，是实验室制备纯 $\text{CO}$ 的方法之一。

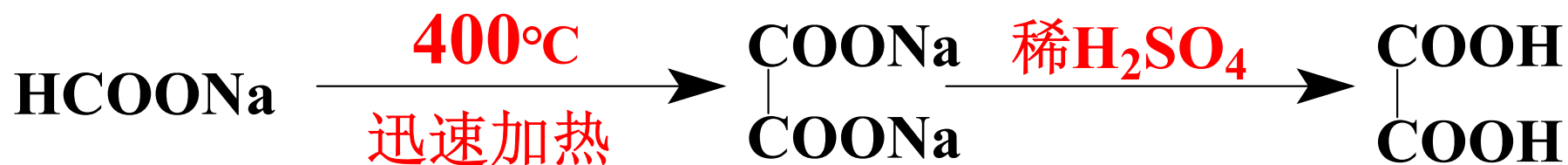


- 甲酸在 $160^\circ\text{C}$ 时分解—— $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2$ 。



## 10.5.2 乙二酸

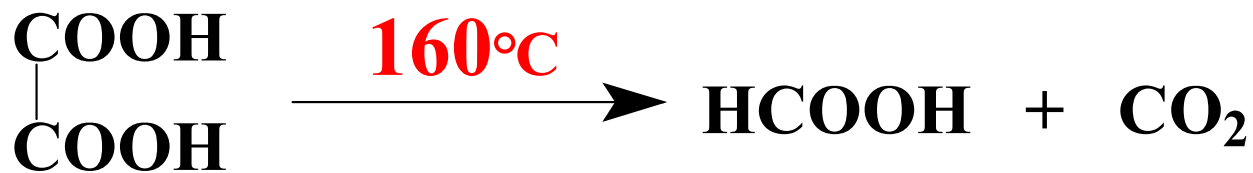
- 俗称“草酸”，无色透明晶体，通常含两个结晶水， $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{m.p.}=101.5^\circ\text{C}$ ，加热至 $100^\circ\text{C}$ 时失水成无水草酸， $157^\circ\text{C}$ 时升华， $189^\circ\text{C}$ 时分解。易溶于水和乙醇，不溶于乙醚等有机溶剂。
- 工业上制备草酸用甲酸钠为原料。



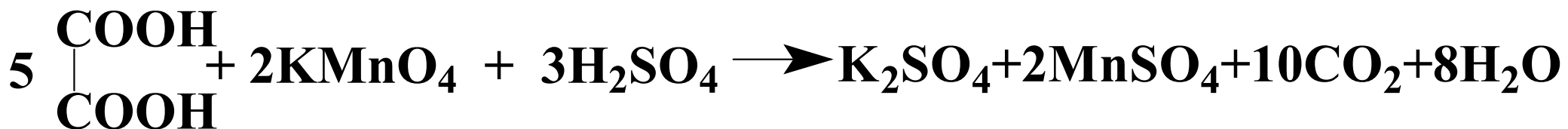
- 草酸，是最简单的饱和二元羧酸，是二元羧酸中酸性最强的，它具有一些特殊的化学性质。

# 乙二酸的化学性质

## ■ 1. 易脱羧——甲酸



## ■ 2. 还原性——可被高锰酸钾氧化



## ■ 3. 能与多种金属离子形成水溶性络合盐——除锈

■ 如：草酸可与 $\text{Fe}^{3+}$ 生成易溶于水的三草酸络铁离子，因此可用于纺织、印染、服装工业除铁锈迹，也可用于稀土元素的提取。



# 目录

- 10.1 羧酸的结构、分类和命名
- 10.2 羧酸的制备方法
- 10.3 羧酸的物理性质
- 10.4 羧酸的化学性质
- 10.5 重要的羧酸
- 10.6 羧酸衍生物的命名
- 10.7 羧酸衍生物的物理性质
- 10.8 羧酸衍生物的化学性质
- 10.9 重要的羧酸衍生物

小

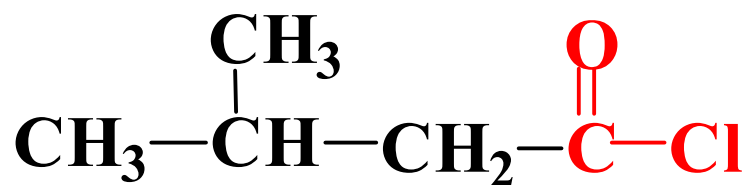
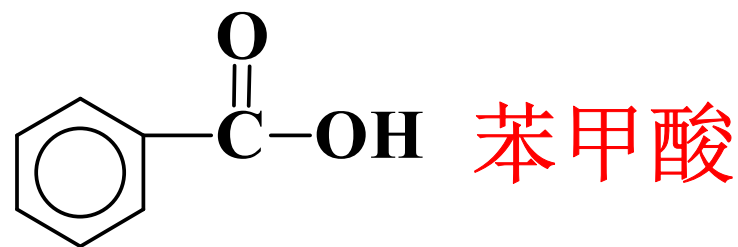
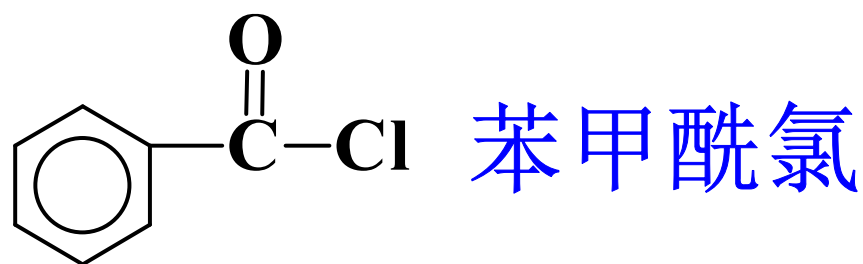
结

## 10.6 羧酸衍生物的名称

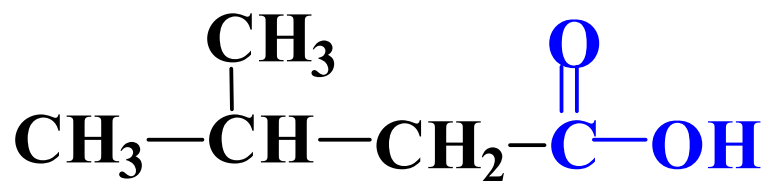
- 羧酸衍生物一般是指羧基中的羟基被其它原子或原子团取代后的生成物。
- $\text{-OH}$ 被卤素 ( $\text{-X}$ ) 取代, 产物称为酰卤, 较活泼, 应用较多的是酰氯和酰溴。
- $\text{-OH}$ 被氨基 ( $\text{-NH}_2$ ) 取代, 产物称为酰胺, 如乙酰胺。
- $\text{-OH}$ 被酰氧基 ( $\text{RCOO-}$ ) 取代, 产物称为酸酐, 如乙酸酐。
- $\text{-OH}$ 被烷氧基 ( $\text{RO-}$ ) 取代, 产物称为酯, 如乙酸乙酯。

# 1. 酰氯的命名

- 酰氯的命名较为简单，只需将相应酸名中的“酸”换成“酰氯”即可。如：



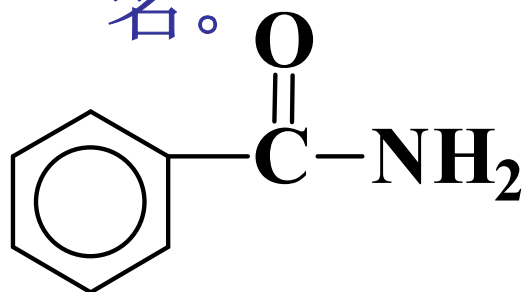
3-甲基丁酰氯



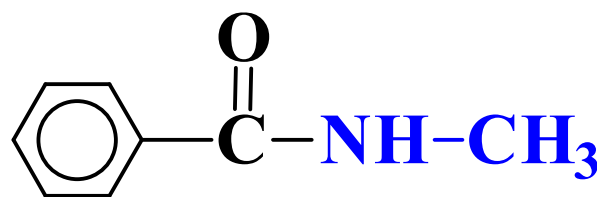
3-甲基丁酸

## 2. 酰胺的命名

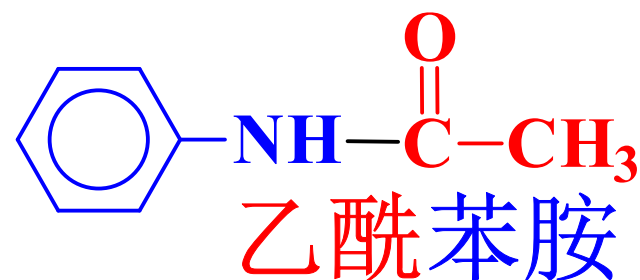
- 按相应酸的名称称“XX酰胺”，再据胺基结构来命名。



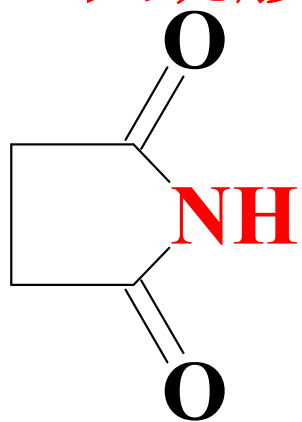
苯甲酰胺



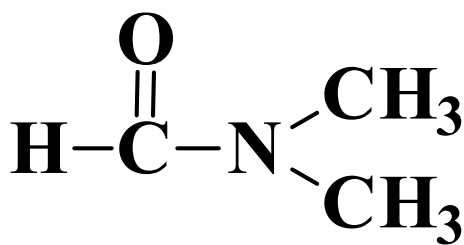
N-甲基苯甲酰胺



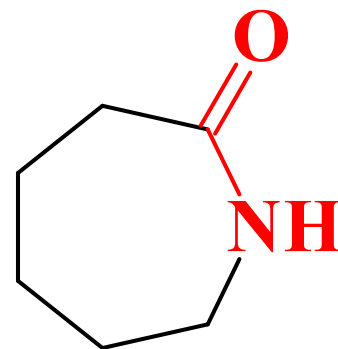
N-苯基乙酰胺



丁二酰亚胺



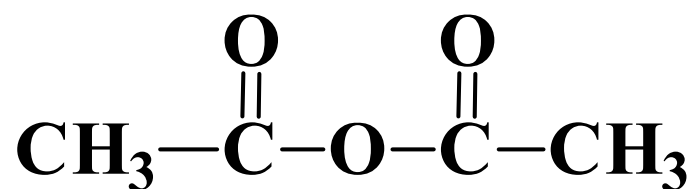
N,N-二甲基甲酰胺



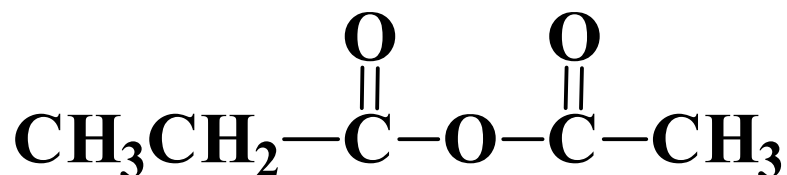
ε-己内酰胺

### 3. 酸酐的命名

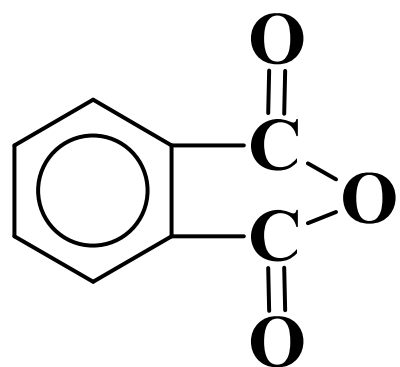
- 按组成酸酐的两个羧酸的名称来命名。如：



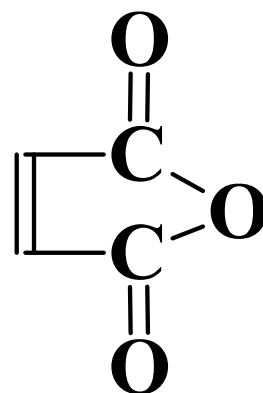
由相同的两分子乙酸构成，其命名为：乙（酸）酐



乙丙酐



邻苯二甲酸酐



顺丁烯二酸酐

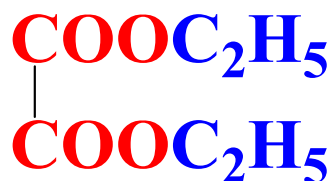
马来酸酐

## 4.3. 酯的命名

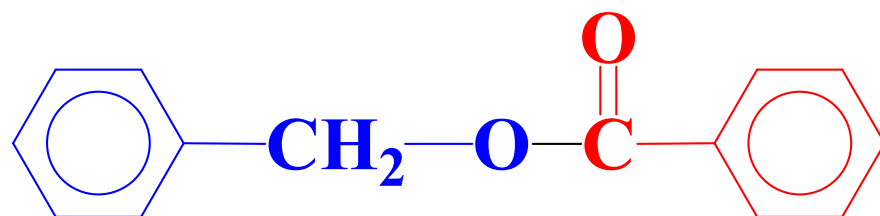
- 酯的命名根据醇结构的不同，其命名也稍有不同。
- 一元醇酯的命名
- 一元醇酯的命名，一般是由“相应的酸名+相应的醇名”并去掉“醇”字，换成“酯”。如：



乙酸乙酯



乙二酸二乙酯



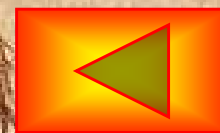
苯甲酸苯甲酯



乙酸异戊酯

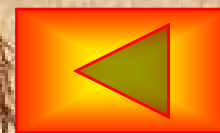


## 10.7 羧酸衍生物的物理性质

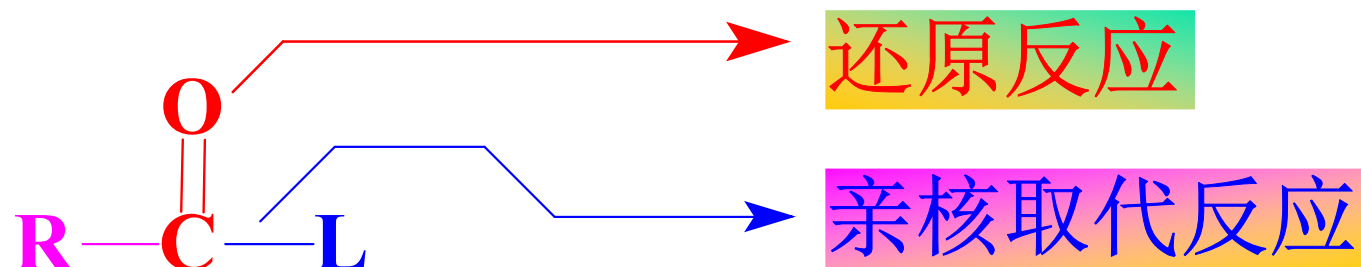


- 酰氯：低级酰氯是有刺激性气味的液体，遇水分解，高级酰氯是固体，不溶于水。
- 酸酐：低级酸酐有刺激性气味的液体。
- 酰胺：除甲酰胺是高沸点液体外，大多数酰胺及N-取代酰胺在室温时是结晶性固体，N，N-二取代酰胺为液体。**DMF**是与水混溶的极性非质子溶剂。
- 酯：低级酯具有香味，多存在于水果中，可作用食用香料。如乙酸乙酯、乙酸异戊酯。**C4**及以下的酯有一定的水溶性，但随碳数增加而迅速降低。

## 10.8 羧酸衍生物的化学性质

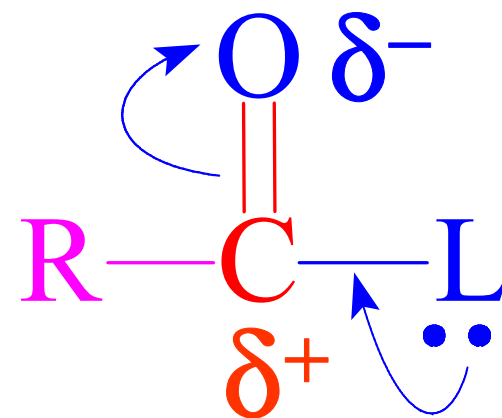


- 羧酸衍生物，由于它们具有相似的结构，因此具有相似化学性质，但四种羧酸衍生物（酰氯、酸酐、酰胺、酯），又各自有各自的特点，则表现为它们的化学性质，也有各自一些不同的性质。
- 对于羧酸衍生物可发生的化学反应有：

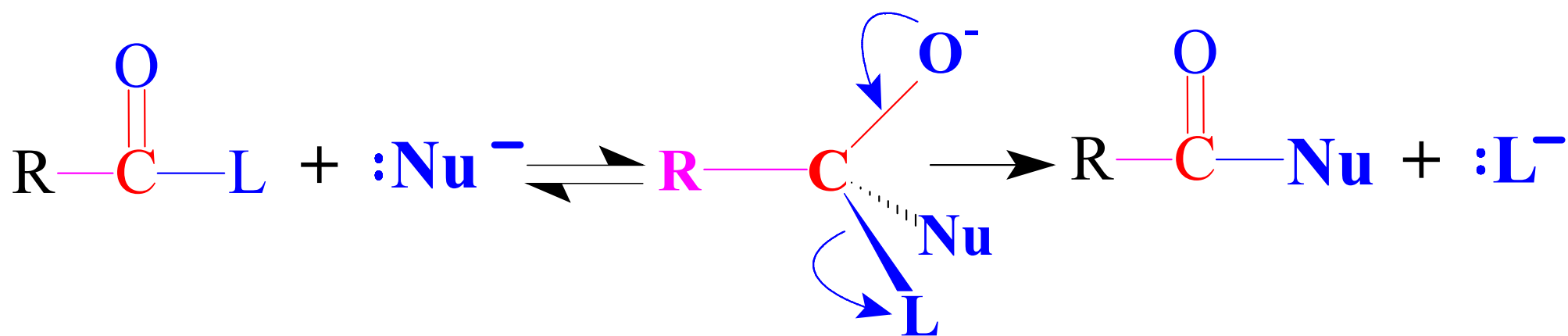


## 10.8.1 亲核取代反应

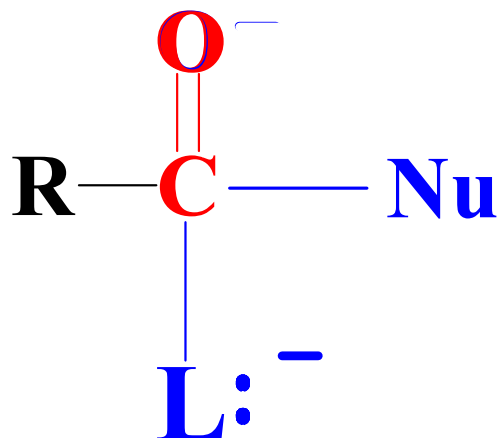
- 在羧酸衍生物中都含有酰基结构，由于电负性的不同，使其自身发生极化，使酰基中碳原子带有部分正电荷，可受一些亲核试剂的进攻而发生反应。



- 反应按如下反应机理进行：



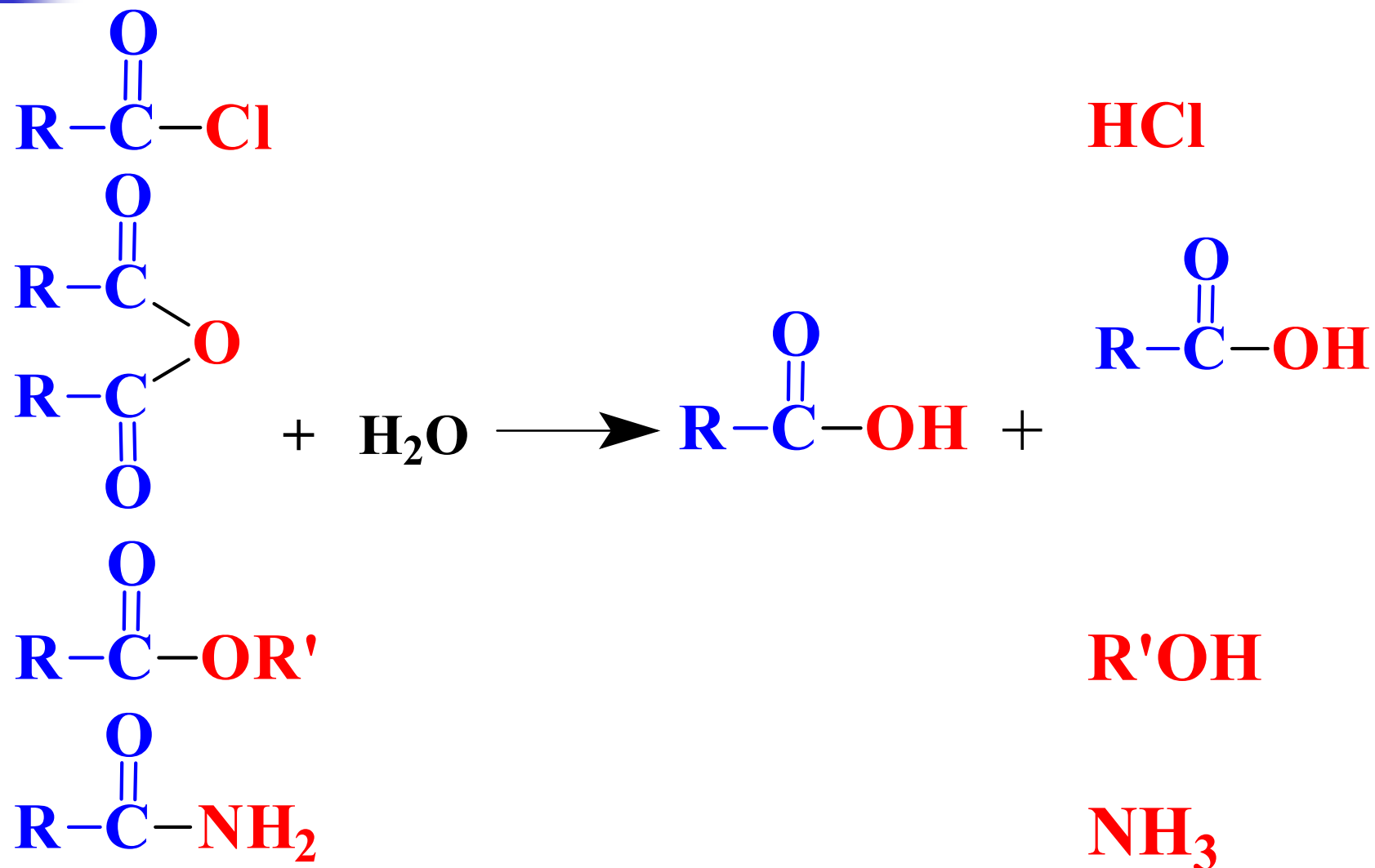
# 羧酸衍生物的亲核取代反应机理



- 羧酸的亲核取代反应实际上是按这种加成——消去机理进行的。
- 反应先对酰基进行亲核加成，然后再脱去一基团完成反应。

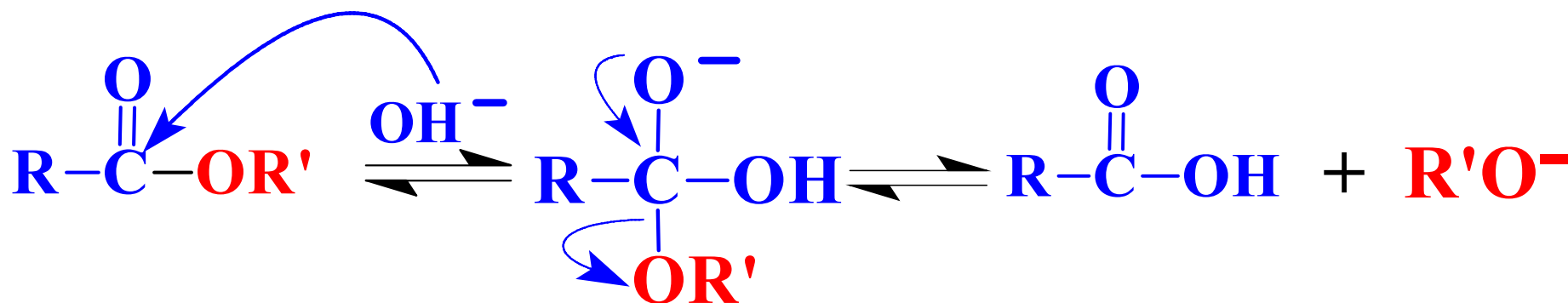
- 反应生成四面体中间体的步骤是关键，**酰基碳的正电性越大，立体障碍越小，越有利于加成**；**离去基团（:L<sup>-</sup>）的碱性越弱，离去能力越强，越有利于消除**，总的来讲，羧酸衍生物的亲核取代反应的相对活性为：**酰氯 > 酸酐 > 酯 > 酰胺**

# 1. 水解



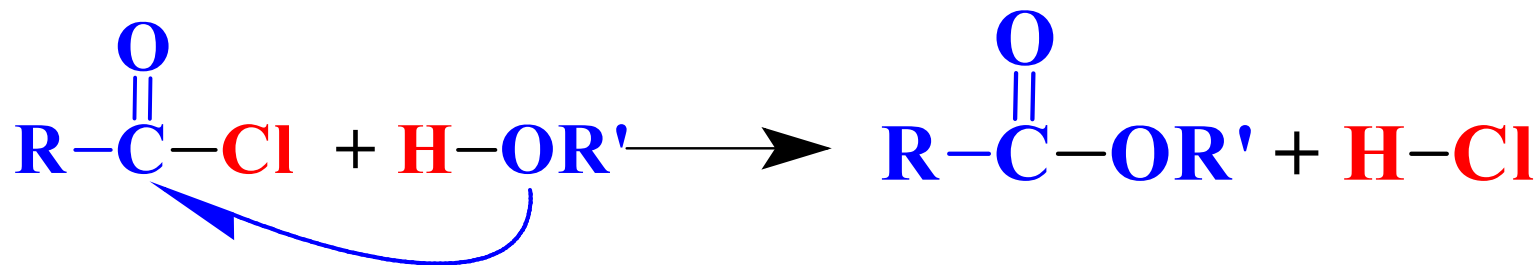
# 水解

- 虽然四种羧酸衍生物均能水解生成相应的羧酸，但反应活性不同，酰氯、酸酐易水解，低级酰氯（乙酰氯）、酸酐（乙酸酐）能很快被空气中水气水解，而酯、酰胺水解相对困难，需酸或碱催化，加热条件下才能水解。
- 酯在酸催化下水解是酯化反应的逆反应，水解不完全，但在碱的作用下水解，水解可进行到底，此时碱不仅是催化剂，也是参与反应的试剂。



## 2. 醇解

- 羧酸衍生物醇解得到酯。
- 羧酸与醇进行酯化反应，反应可逆，不易进行完全，用性质更活泼的酰氯或酸酐与醇作用 酯化反应速率显著提高，反应基本可以进行到底。
- 如酰氯与醇的反应：



- 在反应过程中需加入碱，中和生成的**HCl**。若是与酚反应，则碱是催化剂，可将酚变为酚负离子，使苯酚的反应活性增强。

# 酯交换反应

- 酯与醇的反应，其结果仍得到一个酯。

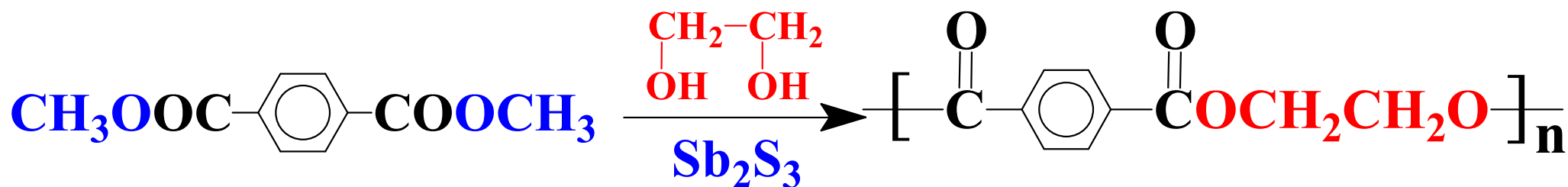


- 此反应是用一种酯制备另一种酯，反应前后只是烷氧基部分不同，此反应称为——“酯交换反应”。
- 反应也是可逆反应，要使反应产率较高可采用：
- ① 醇  $\text{R}'\text{OH}$  过量。② 除去生成物中的酯或醇。
- 醇解反应活性：酰氯 > 酸酐 > 酯 > 酰胺



# 酯交换反应

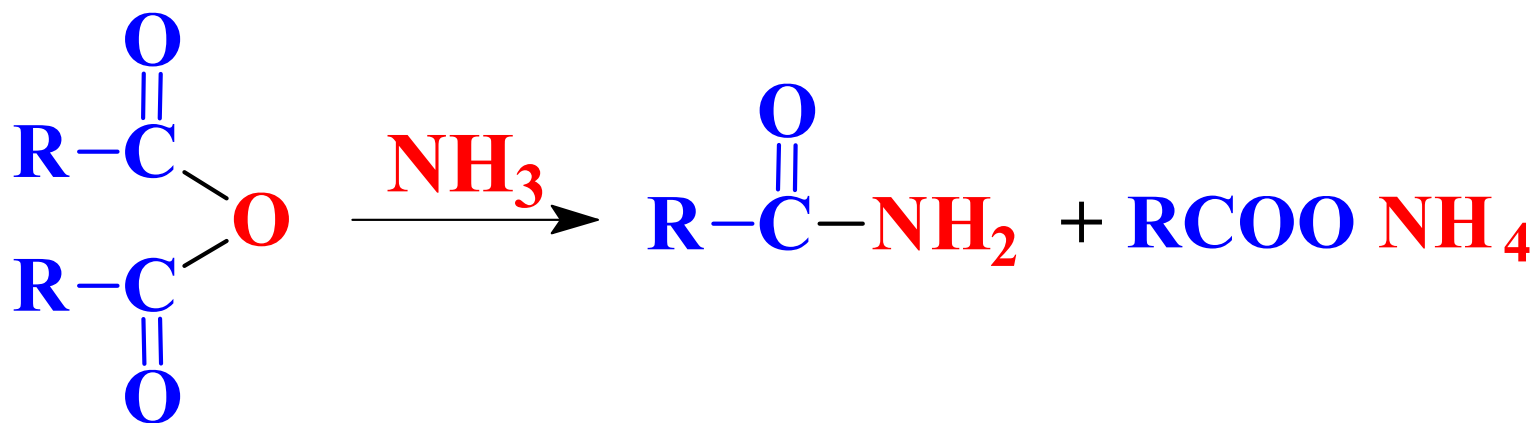
- 酯交换反应在工业上用于“的确良”的合成。的确良是由对苯二甲酸与乙二醇经聚合制得。此聚合对于对苯二甲酸的纯度要求很高，而合成的对苯二甲酸不能达到要求，而且对苯二甲酸的提纯也很困难。
- 因此，先将对苯二甲酸制成其甲酯，进行分馏提纯，再与乙二醇共熔，在催化剂催化下经酯交换反应得到它们的高聚物——“的确良”



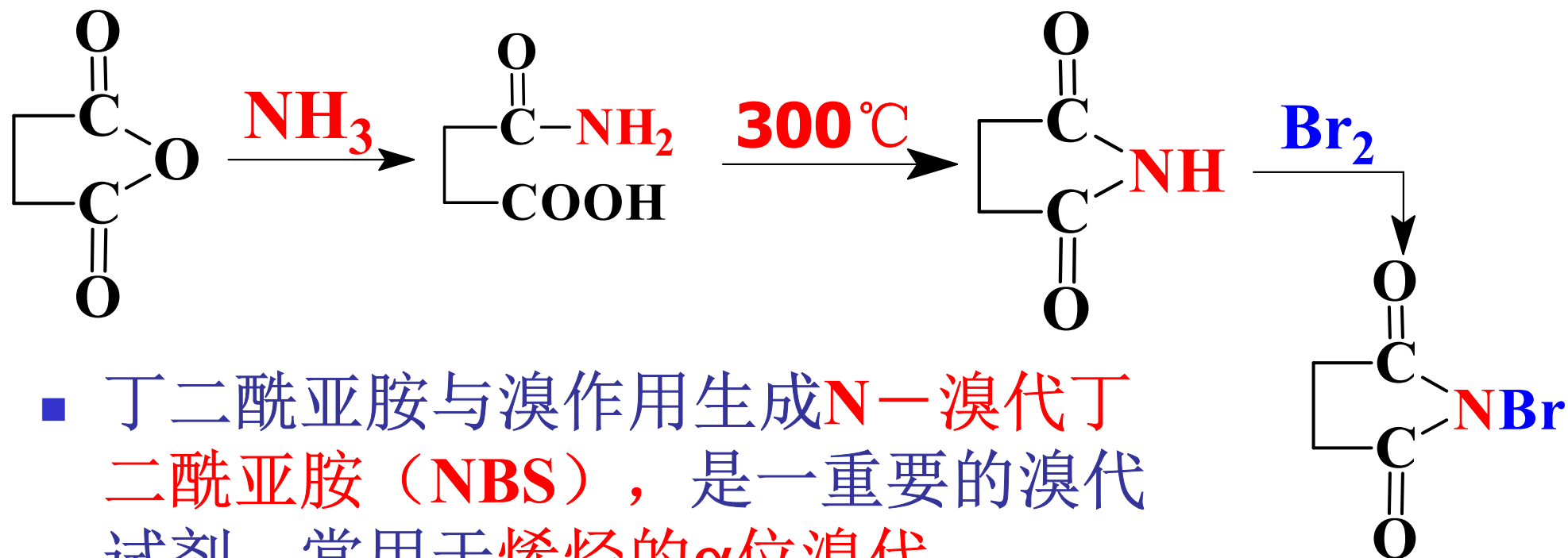
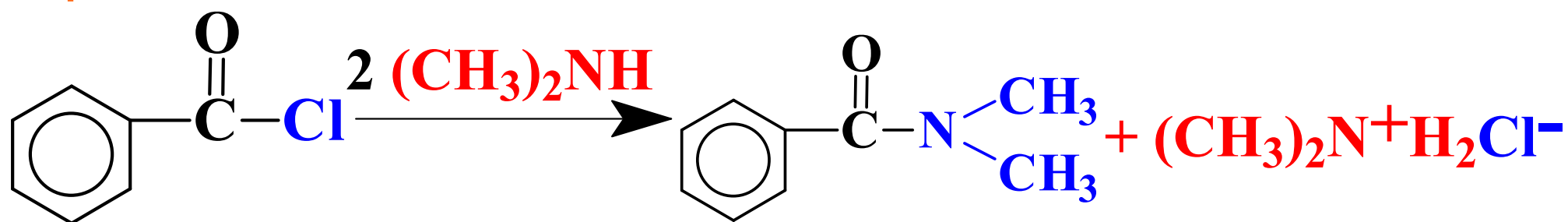
的确良

### 3. 氨解

- 酰氯、酸酐、酯与浓氨水或胺（ $\text{R-NH}_2$ 、 $\text{R}_2\text{-NH}$ ）反应是制备酰胺或N-取代酰胺的另一种方法。
- 乙酰氯与浓氨水反应（如用稀氨水，会伴有水解反应）由于太过激烈，反应不易控制，所以制备乙酰胺是用乙酸酐与浓氨水反应。

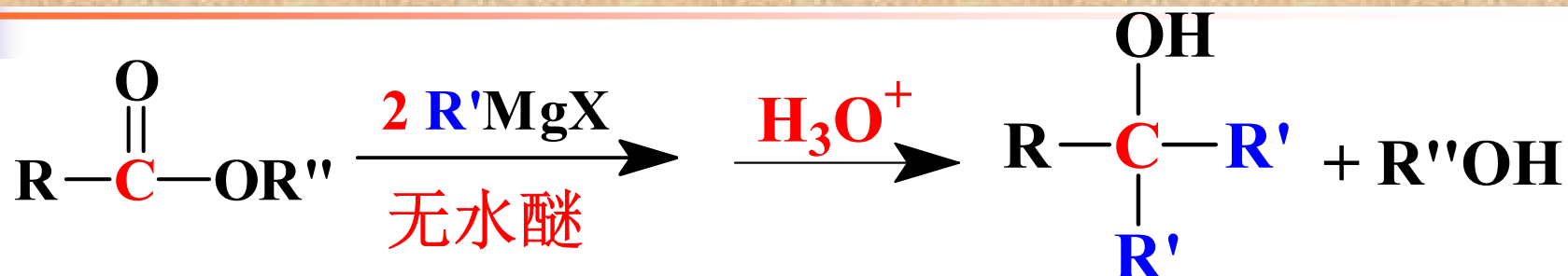


# 氨解

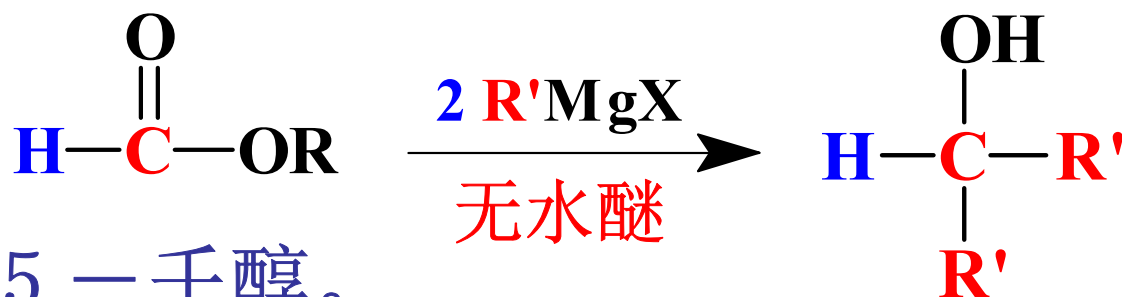


- 丁二酰亚胺与溴作用生成N-溴代丁二酰亚胺（NBS），是一重要的溴代试剂，常用于烯烃的 $\alpha$ 位溴代。

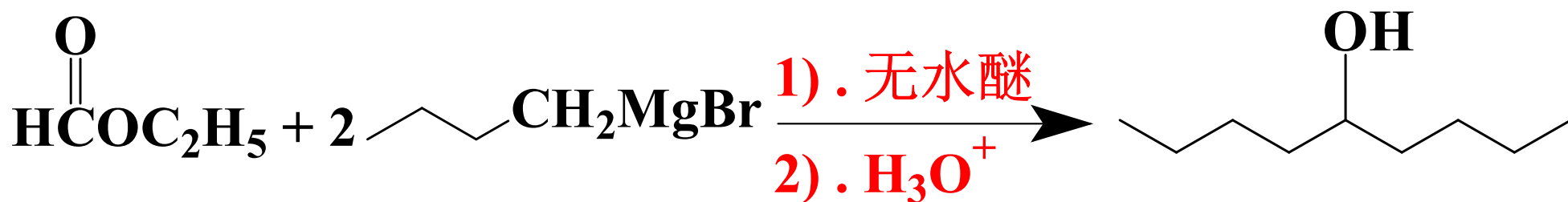
## 4. 与格氏试剂反应——制醇



- 以酯为原料，通过与格氏试剂反应制得的是叔醇，但若采用的是甲酸酯，则得到高产率的仲醇。



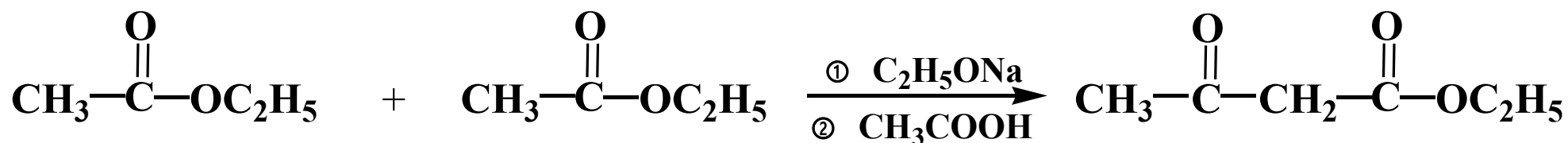
- 如制备 5-壬醇。



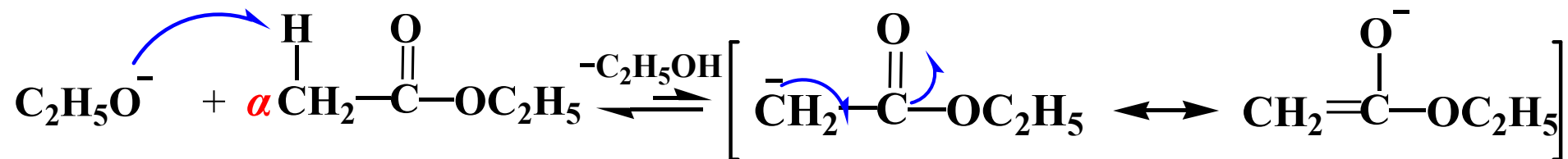
## 5. Claisen 酯缩合

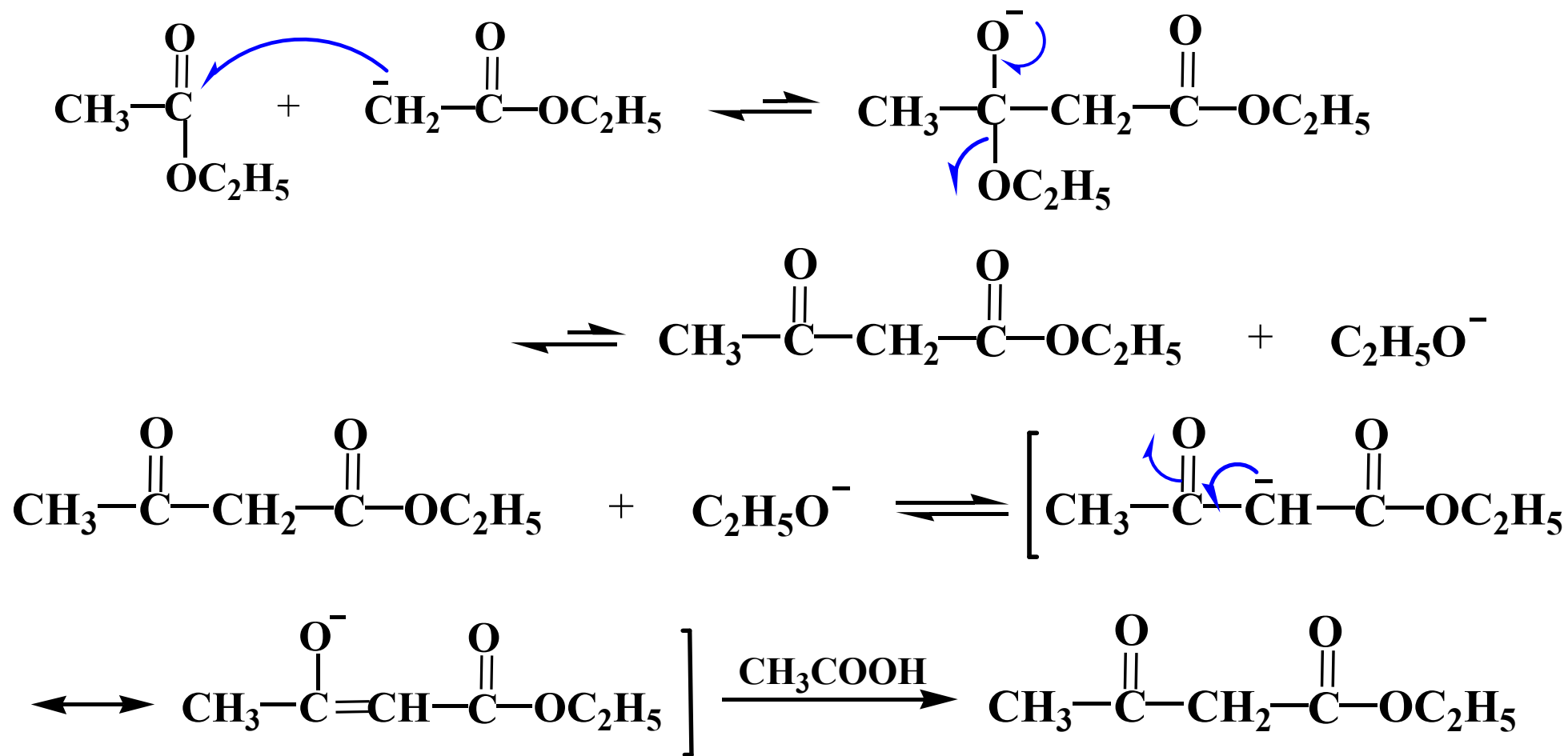
含 $\alpha$ -H的酯在强碱(如：乙醇钠)催化下缩合，生成 $\beta$ -酮酸酯的反应称为**Claisen**酯缩合。

### (1) 相同酯的自身缩合



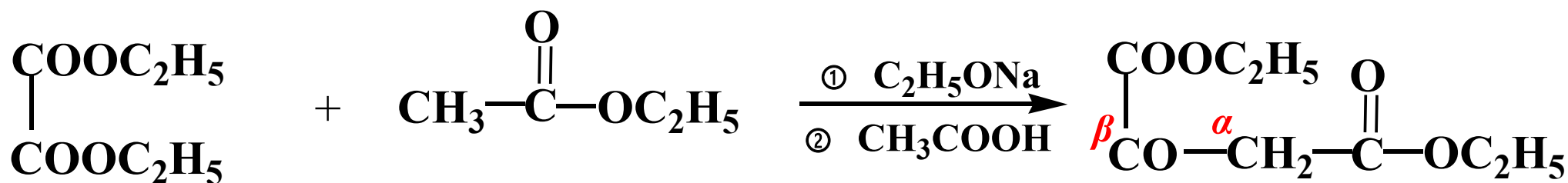
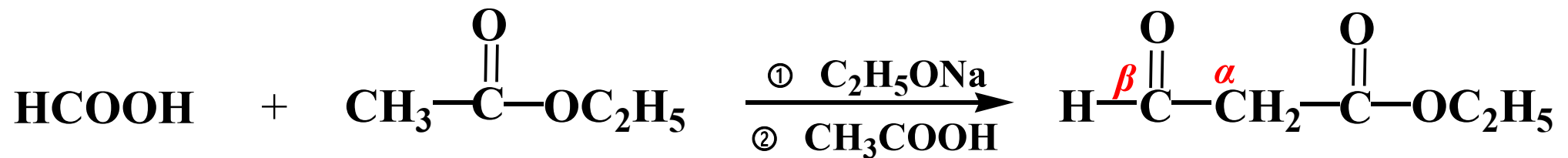
反应机理：



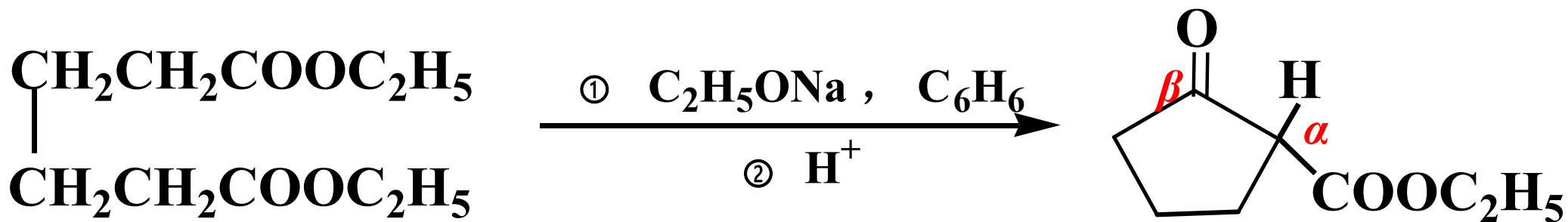


## (2) 不同酯的交错缩合

含 $\alpha$ -H的酯与不含 $\alpha$ -H的酯(如：甲酸酯、苯甲酸酯、乙二酸酯和碳酸酯)之间不仅可以缩合，而且具有应用价值。如：



### (3) 分子内的Claisen酯缩合——Dieckmann缩合

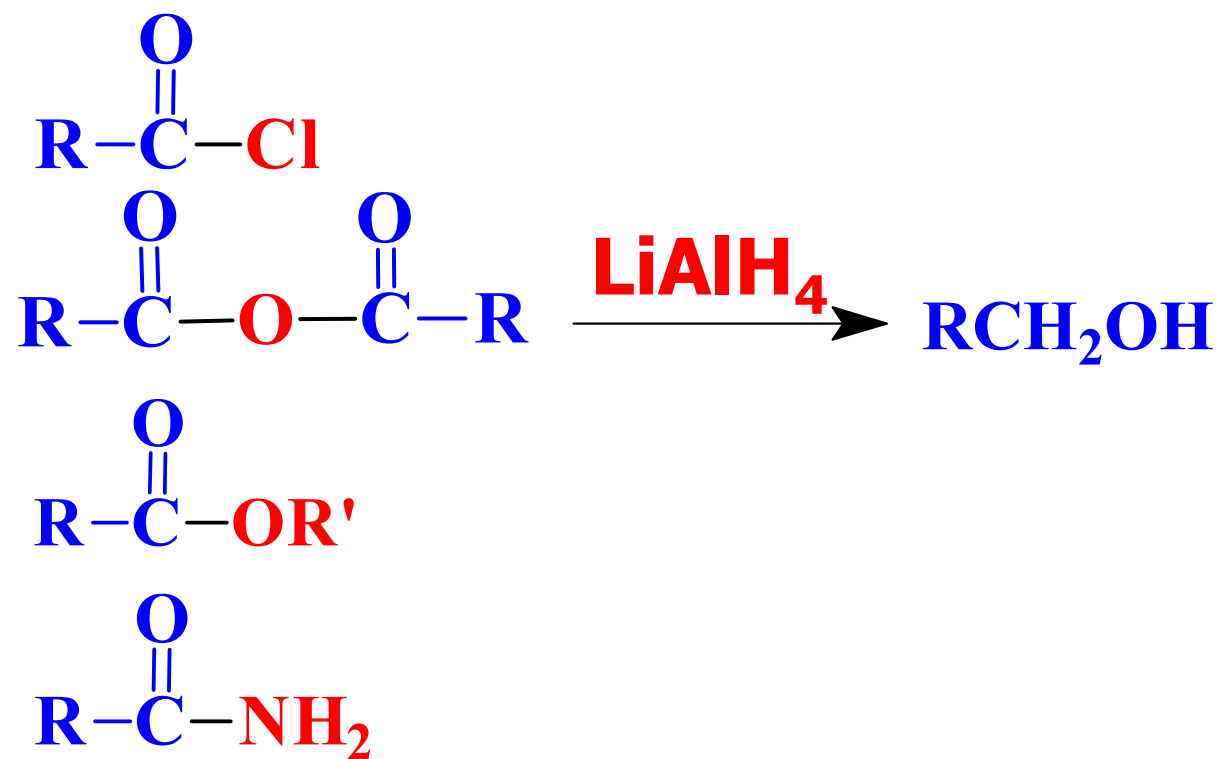


**Dieckmann缩合**主要用于制备五元和六元环状 $\beta$ -酮

酸酯。

## 10.8.2 羧酸衍生物的还原

- 羧酸衍生物比羧酸易还原，还原方法可采用催化加氢或用 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{NaBH}_4$ 或 $\text{Na}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等化学还原剂还原。

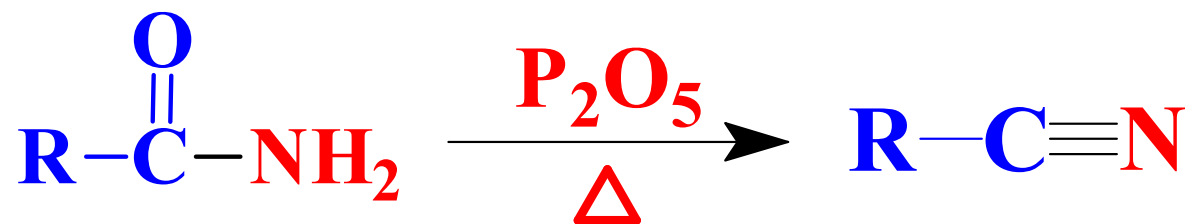


- 采用 $\text{LiAlH}_4$ 还原，反应不能停留在醛酮，会直接还原到醇，但分子中的双键、叁键保留，不会被还原。

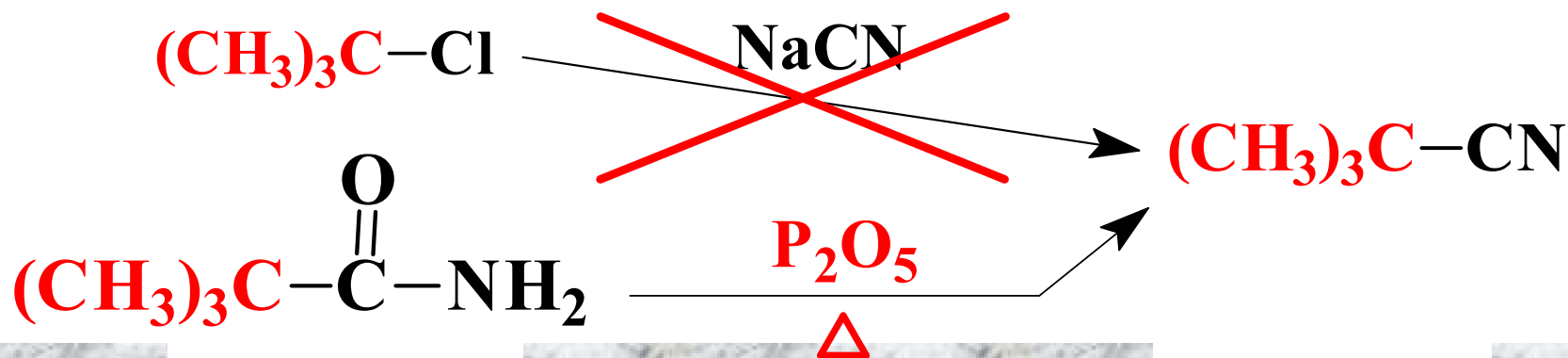


## 10.8.3 酰胺的脱水

- 1. 酰胺脱水成腈
- 酰胺与强脱水剂 $P_2O_5$ 共热，可脱水生成腈，是实验室制备腈，尤其是结构特殊不能用卤烃制备的腈。

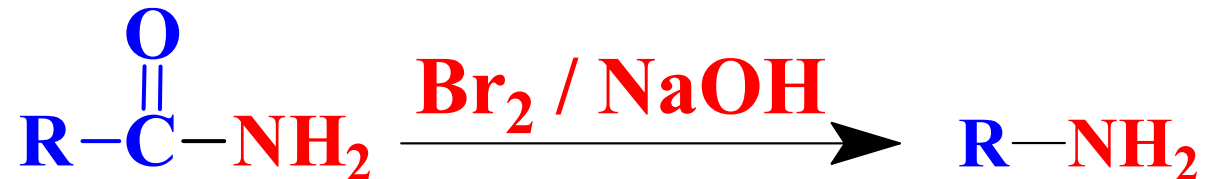


- 结构特殊不能用卤烃与氰化钠（剧毒，严格控制的试剂）制备的腈，可用此方法制备。如：

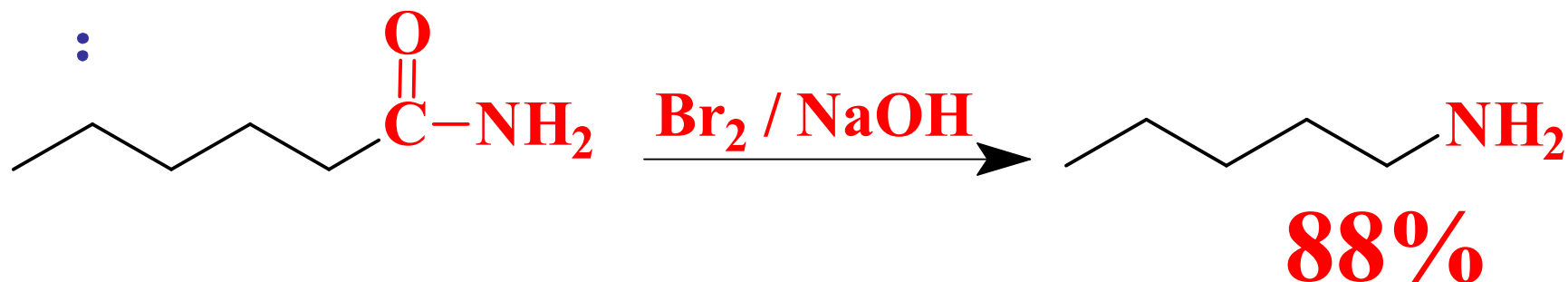


### 3. 酰胺降解 *Hofmann* 反应

- 酰胺与次溴酸钠的碱溶液（即： $\text{Br}_2/\text{NaOH}$ ）反应时，可脱去羰基生成伯胺，产物比原料减少了一个碳原子，称为酰胺的降解反应，又称霍夫曼降解。
- 此反应是为数不多的可减少主链碳原子数的反应。

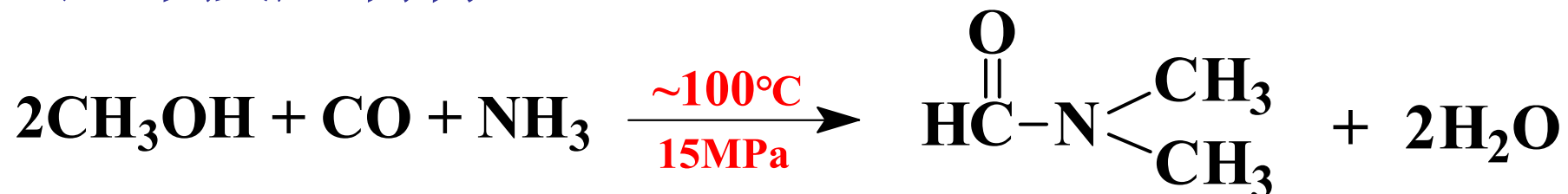


- 此反应过程虽然复杂，但产率较好，产物较纯。如



## 9.9 重要的羧酸衍生物

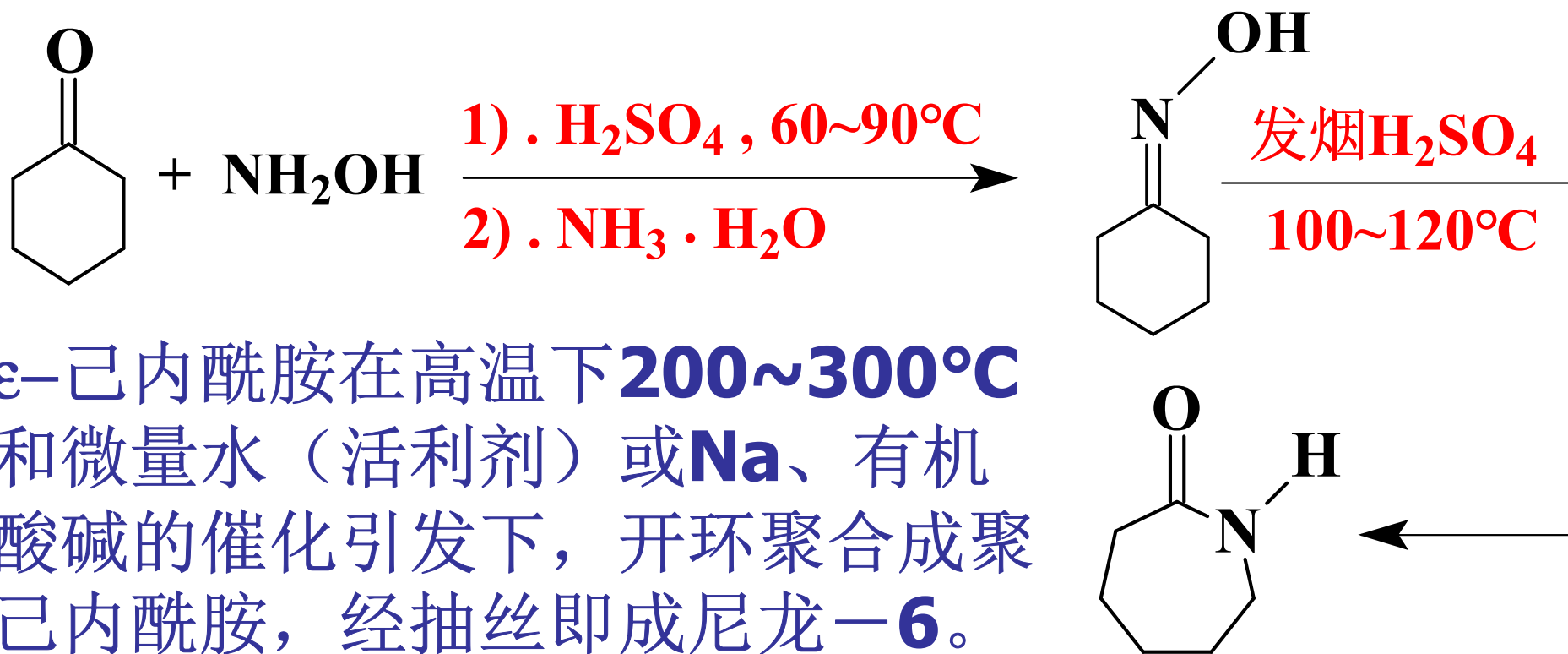
- **1. N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)**
- 无色透明液体，有氨的气味，熔点 $-61^{\circ}\text{C}$ ，沸点 $153^{\circ}\text{C}$ 。工业上以甲醇、 $\text{CO}$ 和 $\text{NH}_3$ 为原料，在高压下反应制得。



- **N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)** 化学性质稳定，沸点高、毒性小，是优良的有机溶剂，还可用于合成农药、药物等产品。

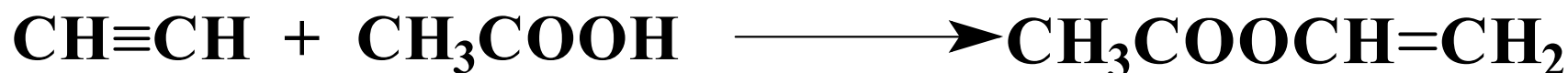
## 2. 己内酰胺

- $\epsilon$ -己内酰胺，白色固体，熔点 $69^{\circ}\text{C}$ ， $216.9^{\circ}\text{C}$ ，易溶于水和许多有机溶剂中，有毒，工业上主要用环己酮来制备。



### 3. 乙酸乙烯酯

- 无色可燃液体，有强烈刺激性气味，其蒸气对眼有刺激性，熔点 $-92.8^{\circ}\text{C}$ ，沸点 $72.5^{\circ}\text{C}$ ，微溶于水，能溶于许多有机溶剂。工业上乙炔和乙酸制得。



- 此物质经聚合成为聚乙酸乙烯酯，水解后或与甲醇发生酯交换反应，即得到聚乙烯醇。
- 聚乙烯醇为白色固体，可用作涂料和粘合剂。
- 聚乙烯醇抽丝后含有 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的甲醛水溶液，在 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 下处理，可发生部分的缩醛化，制成聚乙烯醇缩甲醛纤维，商品名“维纶”。

# 羧酸小结

- 一、命名或写结构式\*\*\*\*\*
- 二、羧酸的制法\*\*\*\*\*
  - ① 伯醇氧化      ② 腈水解
  - ③ 格氏试剂      ④ 烯炔、芳烃侧链氧化
- 三、化学性质\*\*\*\*\*
  - ① 酸性      ② 羧酸还原
  - ③ 脱羧      ④  $\alpha$ -H卤代
- 四、**HCOOH**      有酸也有醛的部分性质

# 羧酸衍生物小结

- 五、羧酸衍生物的命名
- 六、羧酸衍生物制法和性质
  - ① 酰卤、邻苯二甲酸酐的制法
  - ② 水解反应及反应活性
  - ③ 醇解——酯交换反应
  - ④ 酯与格氏试剂的反应
  - ⑥ 酰胺的降解（霍夫曼反应）