

第十二章

羧 酸

(Carboxylic acid)

主要内容

- 一. 羧酸的结构、命名及物理性质
- 二. 羧酸的反应
 - 1、影响酸性的因素
 - 2、羧酸衍生物的生成
 - 3、羟基酸的脱水反应
- 三. 羧酸的制备
- 四. 二元羧酸
- 五. 取代酸
- 六. 酸碱理论

一.羧酸的分类、结构、命名

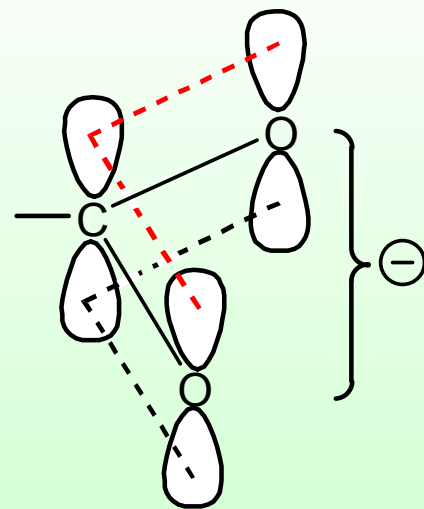
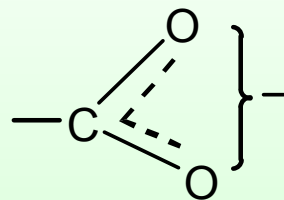
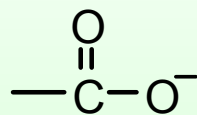
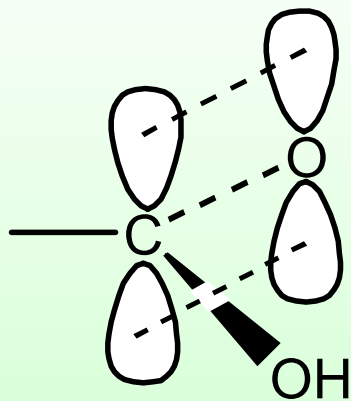
1.分类:

按羧基数目分: 一元, 二元, 三元, 多元酸

按烃基类型分: 脂肪酸, 芳香酸, 饱和酸, 不饱和酸

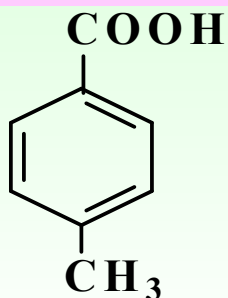
2.羧基的结构:

羧基负离子的结构:

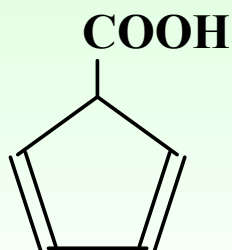


(B)含环羧酸

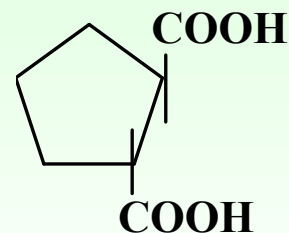
羧基与环相连：母体为芳烃(或脂环烃)名称+甲酸。



对甲基苯甲酸

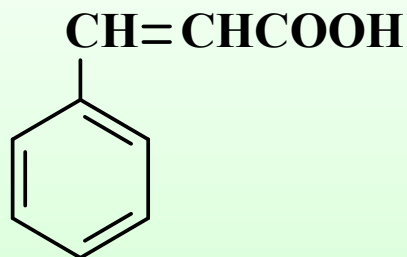


2,4-环戊二烯甲酸

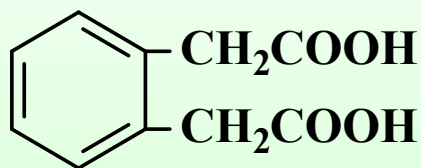


反-1,2-环戊烷二甲酸

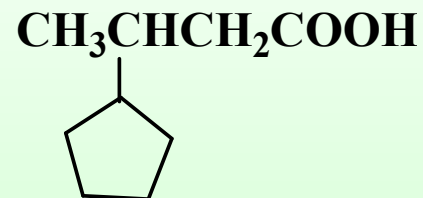
羧基与侧链相连：母体为脂肪酸。



3-苯基丙烯酸

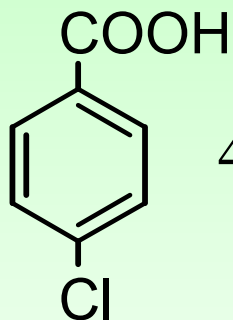


1,2-苯二乙酸

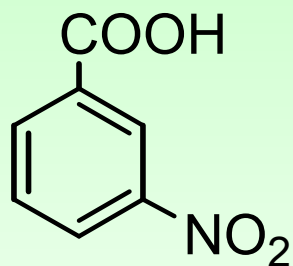


3-环戊基丁酸



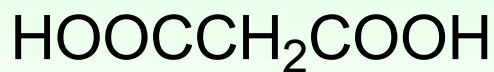


4-氯-苯甲酸
(对氯苯甲酸)

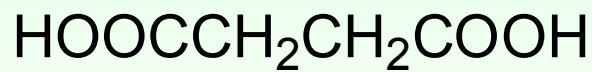


3-硝基-苯甲酸
(间硝基苯甲酸)

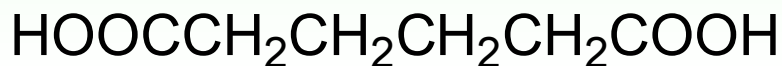
二酸:



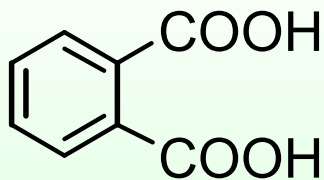
丙二酸



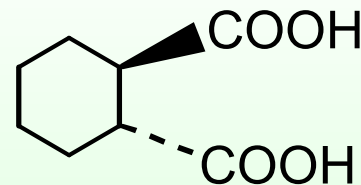
丁二酸



己二酸



邻苯二甲酸



反-1,2-环己二酸

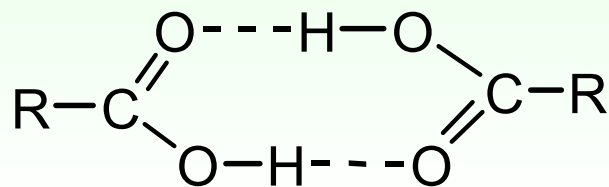
二 物理性质和光谱性质

羧酸是含有相同碳原子数的烃类含氧衍生物中沸点最高的化合物。

例：甲酸 $M=46$ b.p. 101°C

乙醇 $M=46$ b.p. 78°C

因为：

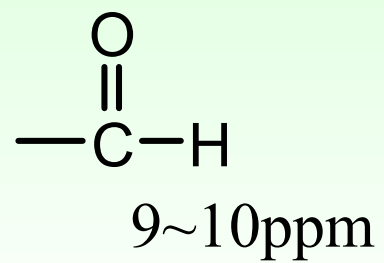
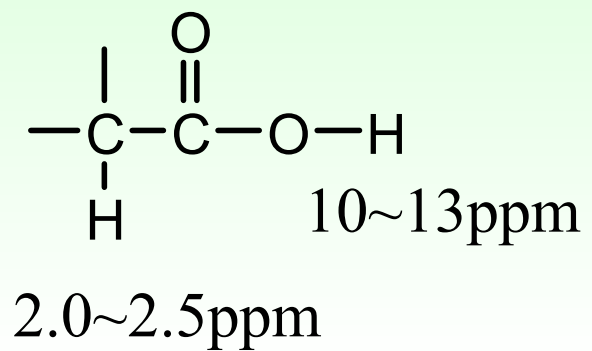


二缔合体

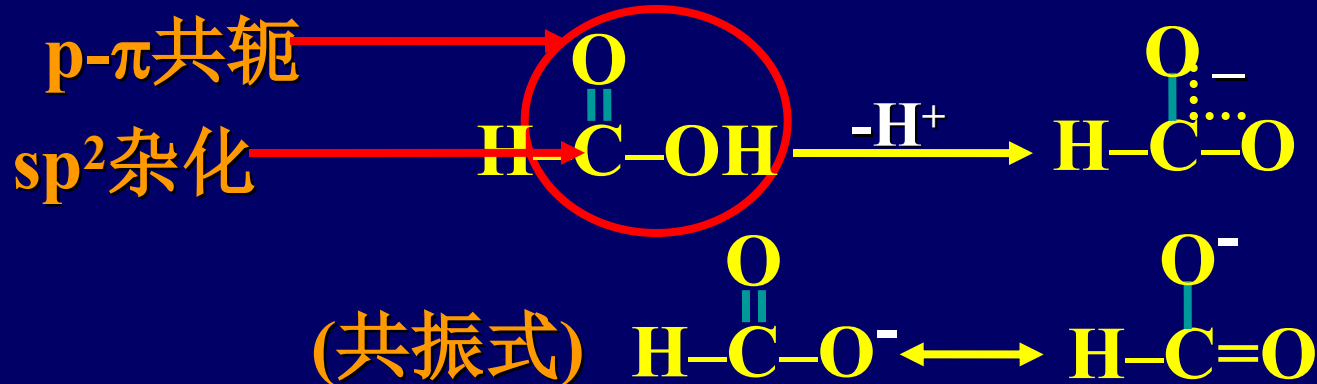
例：	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$	CH_3COCH_3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
b.p.	7.9	56	97	141

IR:	$\nu_{\text{O-H}}$	$2500 \sim 4000\text{cm}^{-1}$	强而宽的吸收峰
	$\nu_{\text{C=O}}$	$1720 \sim 1690\text{cm}^{-1}$	形成缔合体波长红移
	$\nu_{\text{C-O}}$	$1315 \sim 1280\text{cm}^{-1}$	宽峰

^1H NMR:

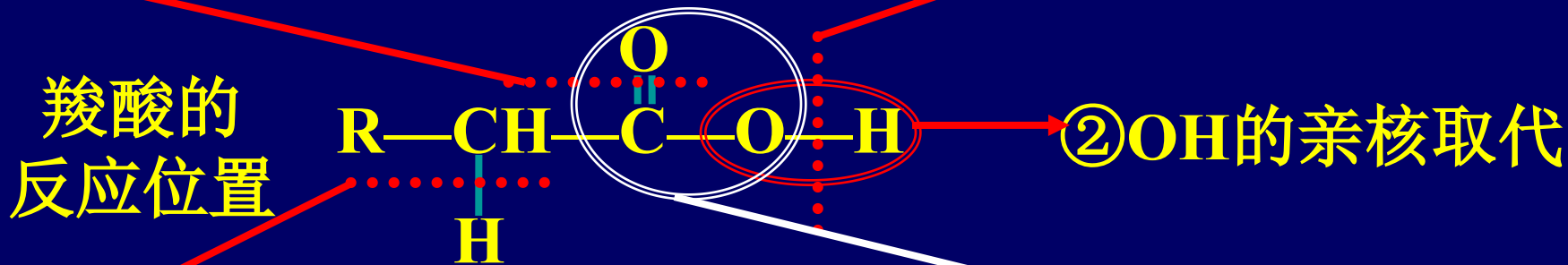


官能团结构分析: $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—OH}$ 羧基=(羰基+羟基)



两个C—O
键等长:
0.127nm

③还原、亲核加成(比羰基难) \rightarrow ①酸性(比醇强)



⑤α-H的取代(比羰基难) \rightarrow ④脱羧反应



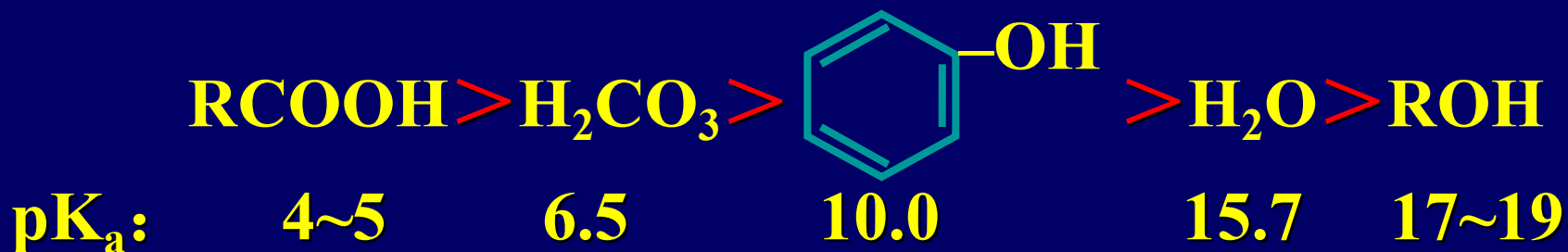
三、羧酸的化学性质

(一) 酸性和影响因素

1、酸性和成盐



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.76 \times 10^{-5} \quad \text{p}K_a = 4.76$$



2、影响酸性的因素

——(1)电子效应、(2)场效应、(3)氢键、(4)空间效应

(1)电子效应——诱导效应、共轭效应

①吸电作用使酸性增强，供电作用使酸性减弱



②电子效应具有加和性



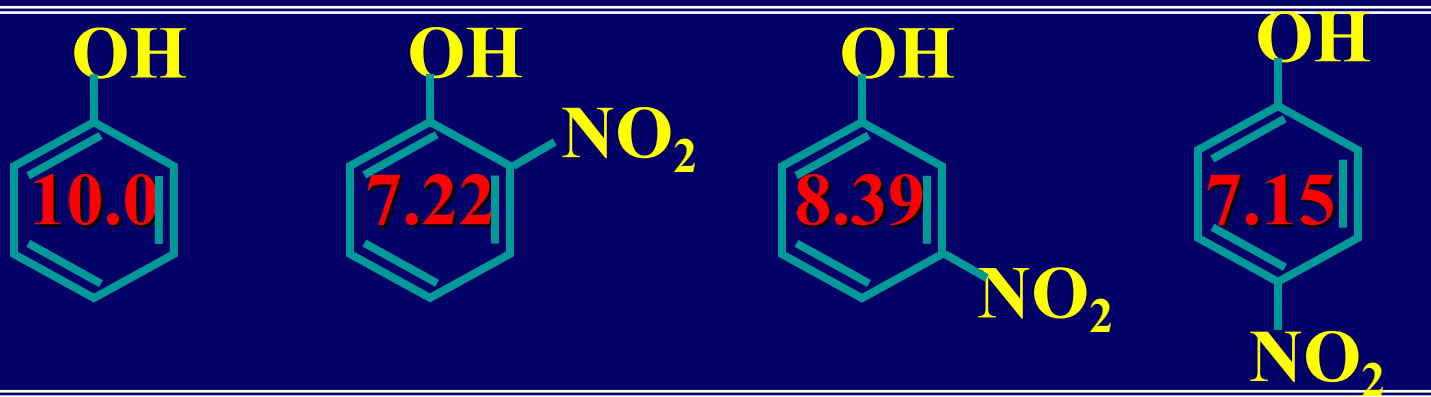
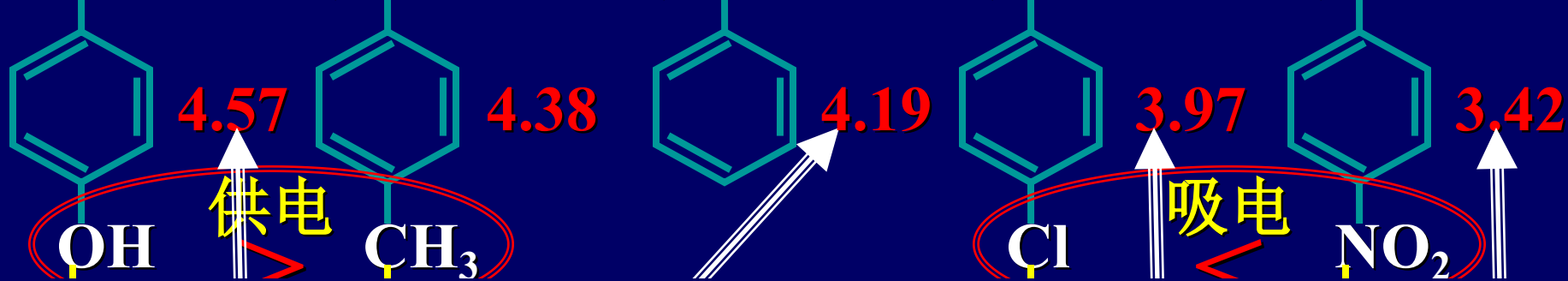
③诱导效应随碳链传递迅速减弱 丁酸(4.82)



诱导效应

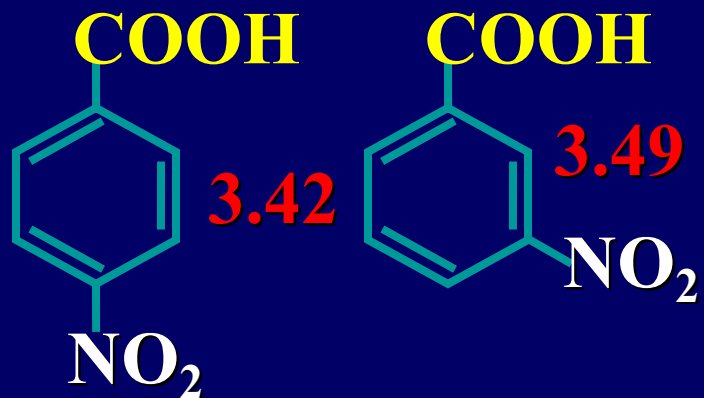
④在共轭体系中应按照电子效应的总结果排序

COOH < COOH < COOH < COOH < COOH



有共轭效应。
共轭效应。

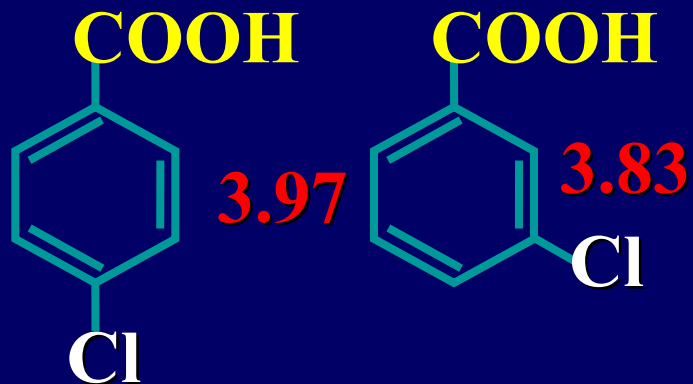




p-NO₂—诱导(吸电)+共轭(吸电)

~~m-NO₂—诱导(吸电)+共轭(吸电)~~

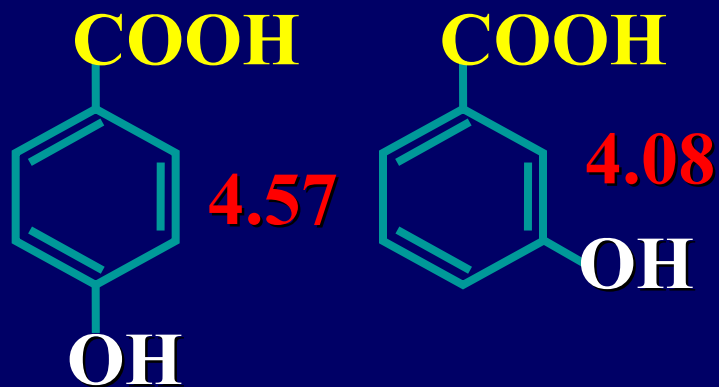
吸电作用更强



p-Cl—诱导(吸电) > 共轭(供电)

~~m-Cl—诱导(吸电) > 共轭(供电)~~

吸电作用更强



p-OH—诱导(吸电) < 共轭(供电)

~~m-OH—诱导(吸电) < 共轭(供电)~~

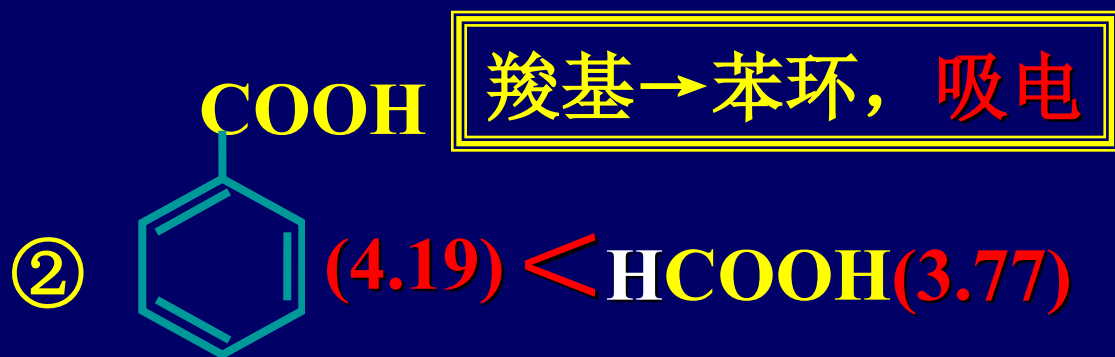
吸电作用

供电作用

练习1：解释下列顺序



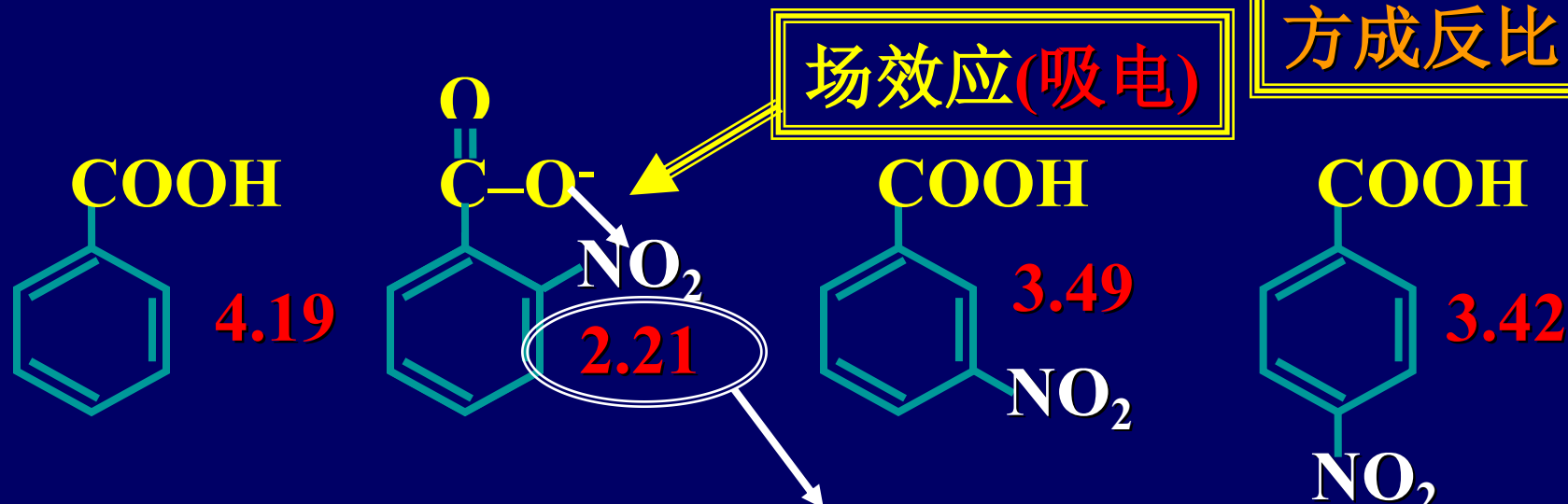
—OH在非共轭体系中只有诱导效应，是吸电基团。



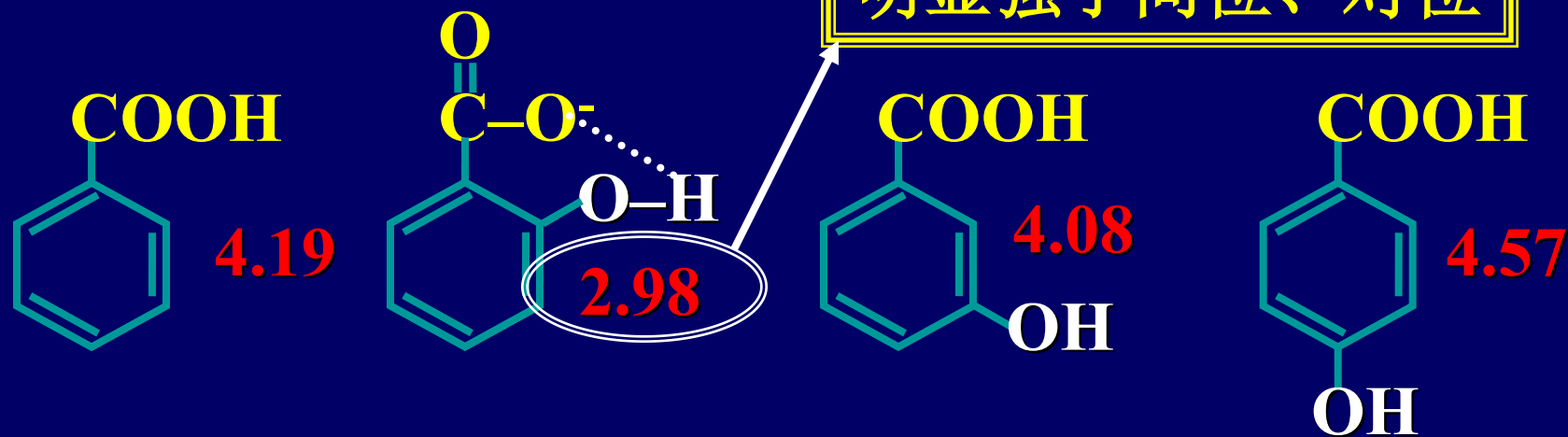
诱导效应——通过碳链传递的静电作用

(2)场效应——通过空间传递的静电作用

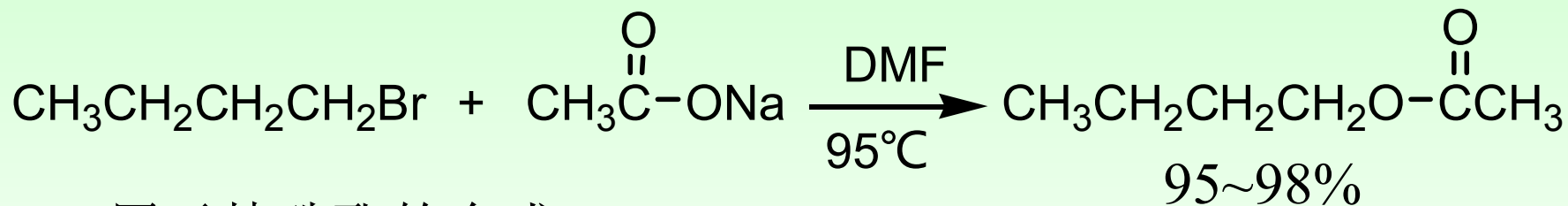
场效应与
距离的平
方成反比



(3)氢键

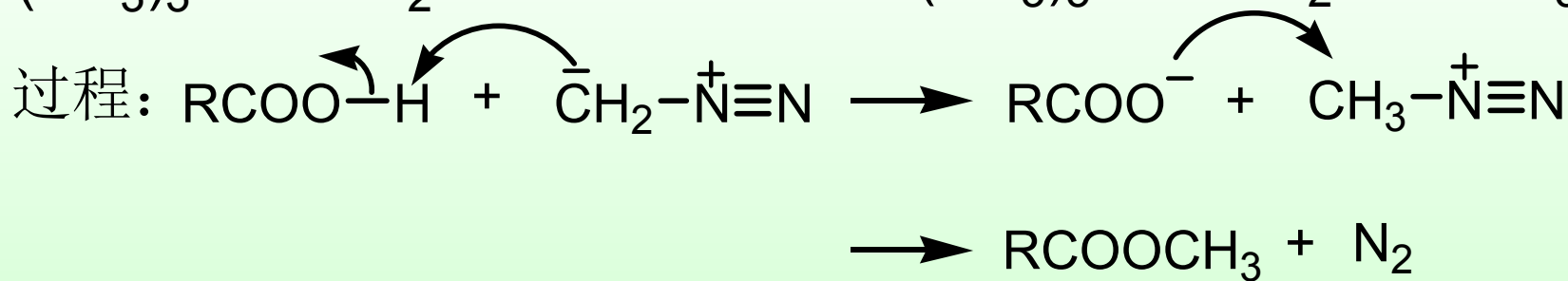
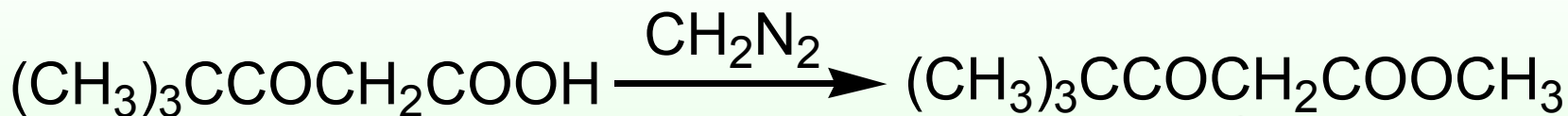


2. 羧酸的盐与卤代烷反应生成酯



用于特殊酯的合成。
用伯卤代烷。

3. 羧酸与重氮甲烷反应生成酯



用于特殊酯的合成。

4、二元羧酸的酸性

$$\textcircled{3} \text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2}$$

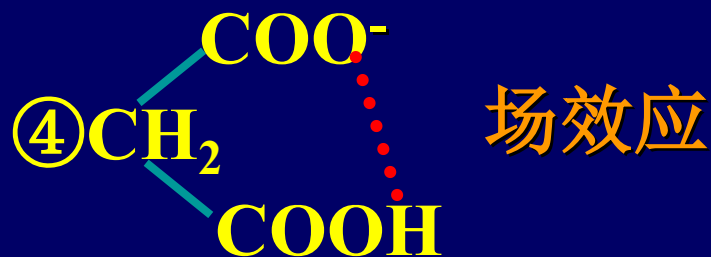
二元酸	$\text{p}K_{a1}$	$\text{p}K_{a2}$
$^-\text{OOC}-\text{COOH}$	1.23	4.19
$^-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	2.83	5.69
$^-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	4.16	5.61
$^-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	4.34	5.41

①
②
④

① $-\text{COOH}$ 的吸电作用，随碳链增长而减弱

② $-\text{COO}^-$ 的供电作用，随碳链增长而减弱

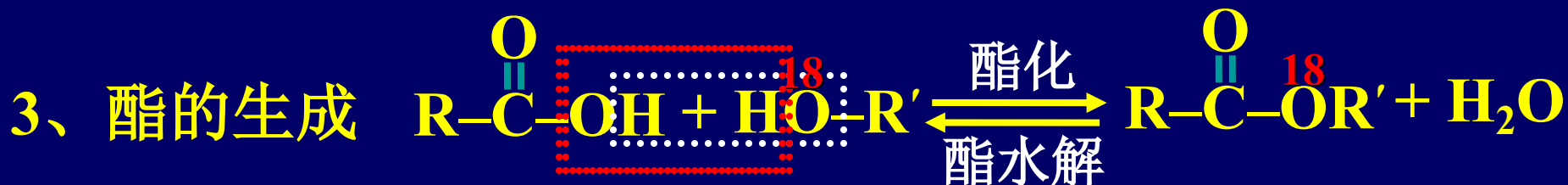
③ 从 $\text{H}-\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$ 负离子中，不易再解离 H^+



(二) 羧酸衍生物的生成



5、6员环酐，受热即可脱水生成。

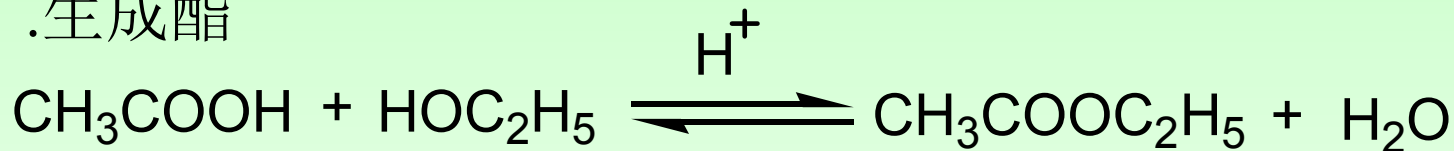


反应能力：伯醇 > 仲醇 > 叔醇

4、酰胺的生成



1) .生成酯

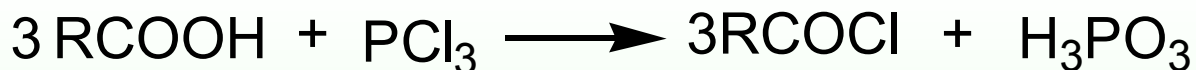


可逆反应，要提高产率采取两种方法使平衡右移：

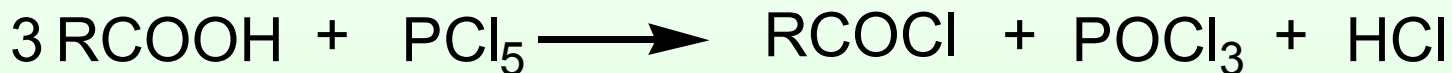
- ①一种原料过量，在此乙醇过量，使平衡右移。
- ②将生成的水蒸出，使平衡右移。

2) .生成酰卤

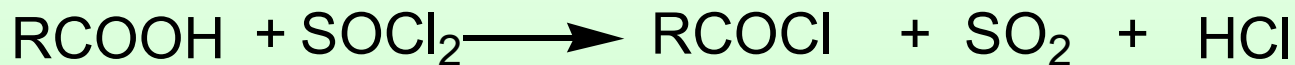
羧酸与 PCl_3 ， PCl_5 ， SOCl_2 作用得酰卤。



用于制低沸点的酰卤，因 H_3PO_3 的沸点是 200°C 。

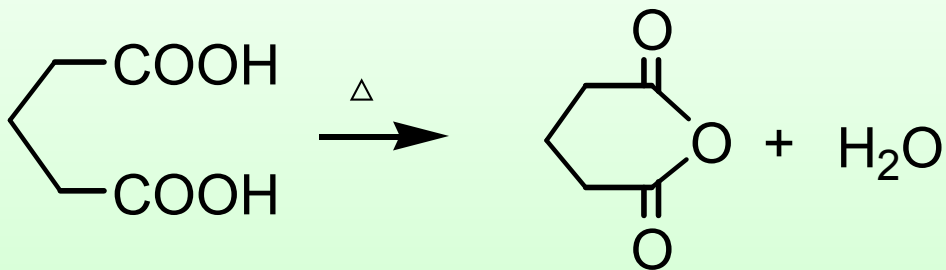
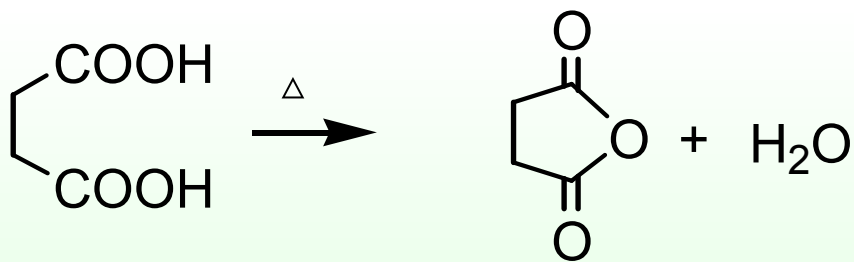
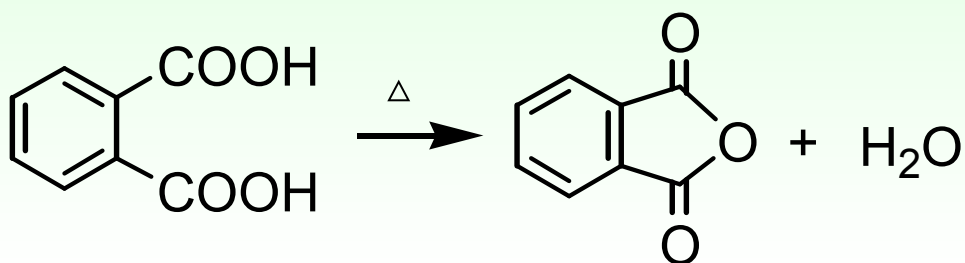
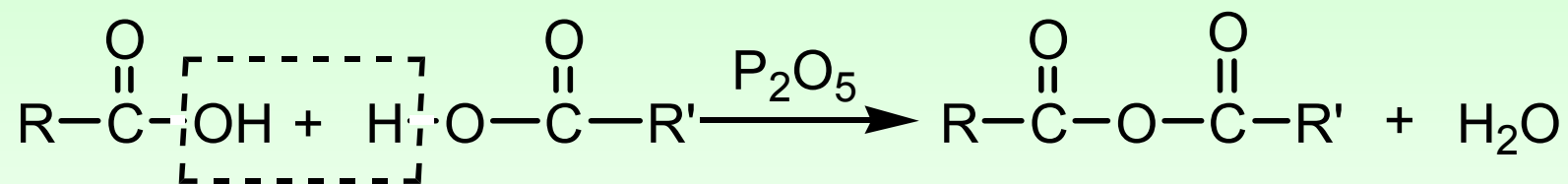


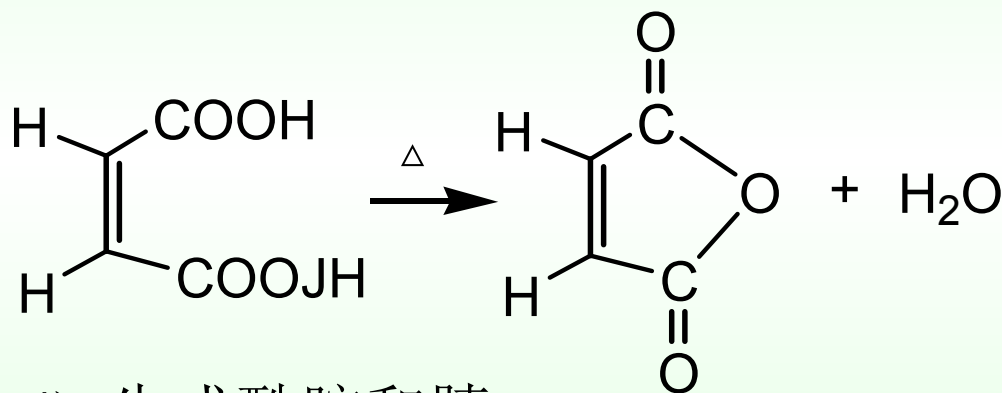
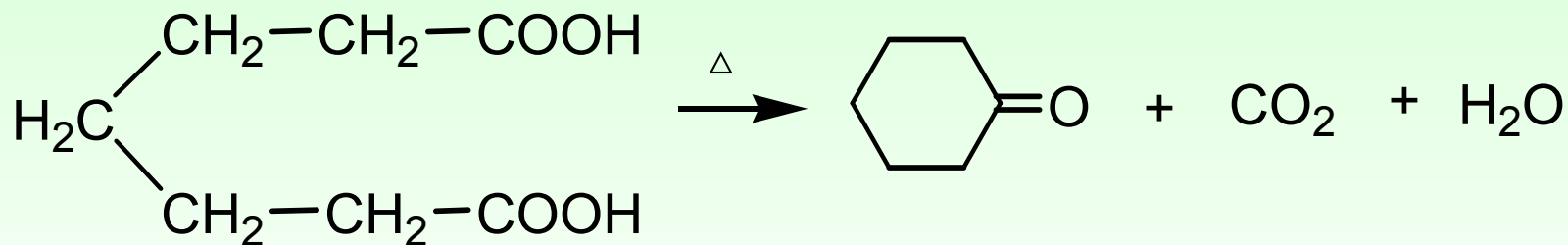
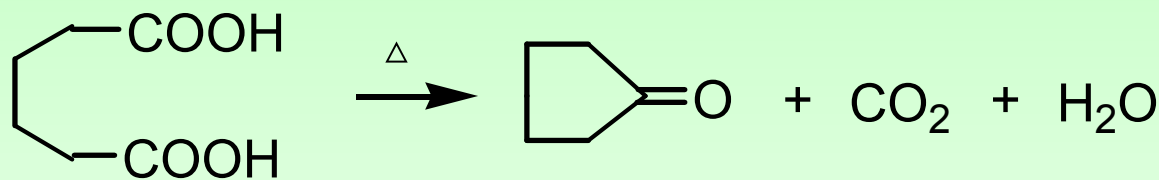
用于制高沸点的酰卤，因 POCl_3 的沸点是 107°C 。



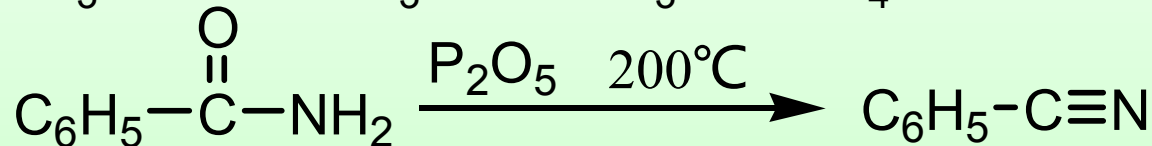
用于制各种酰卤。

3). 生成酸酐





4). 生成酰胺和腈



苯甲酰胺

苯甲腈



羧酸还原较难，一般通过酯还原

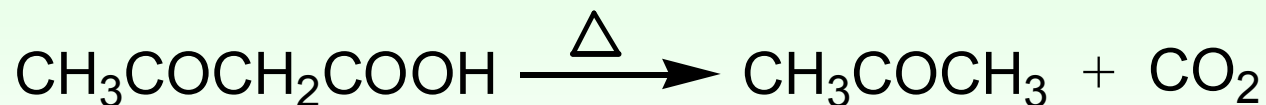
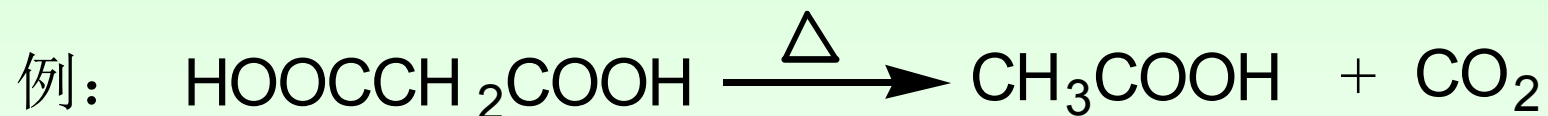
(四) 脱羧反应



实验室
甲烷制
备办法

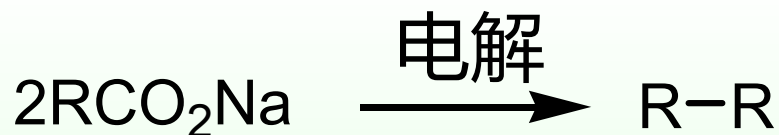
羧基中脱羧的反应

当羧基的 α -C 上有吸电子基团时，容易进行脱羧反应。

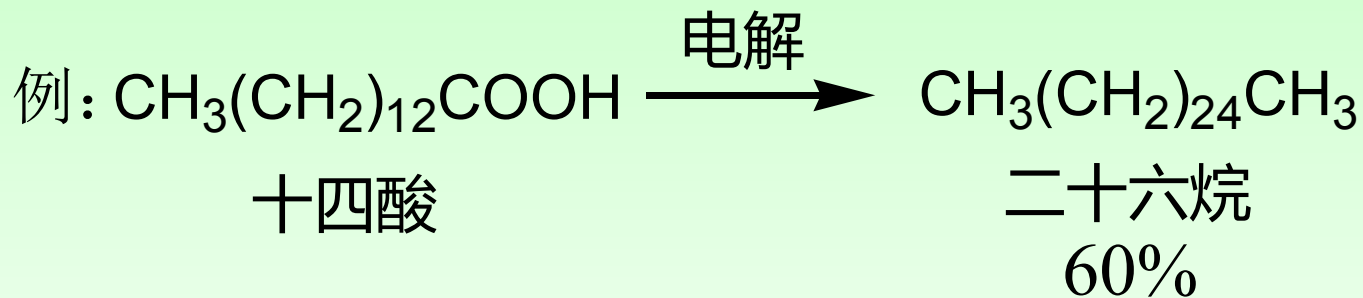


1). 科尔伯 (H. Kolbe) 反应

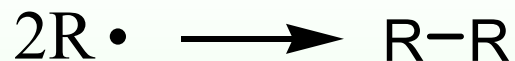
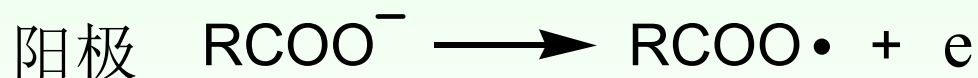
指羧酸的碱金属盐电解生成烃的反应。



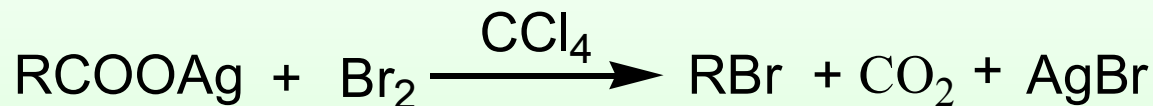
用于制备结构特殊的烃。



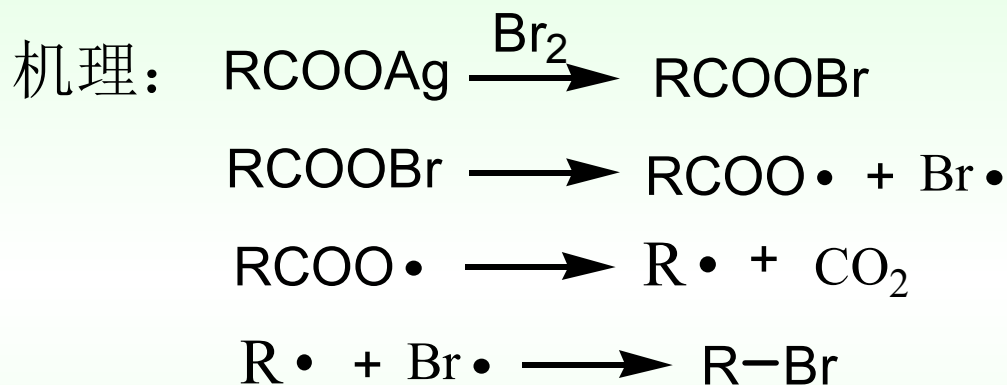
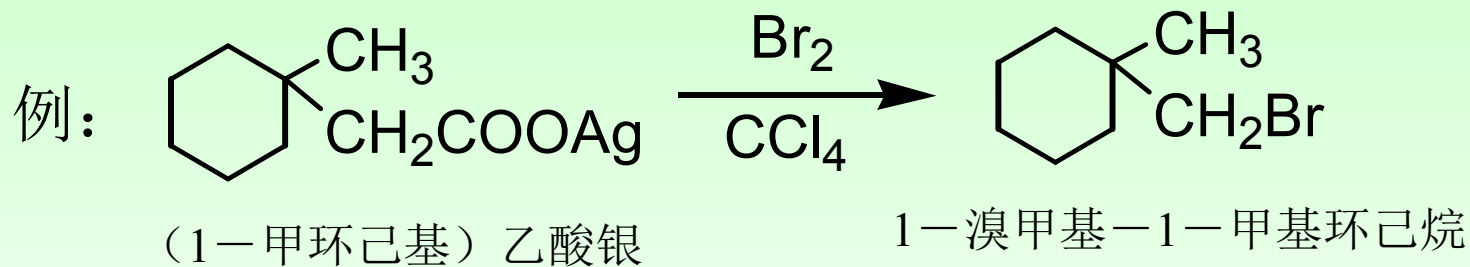
机理:



2). 汉斯狄克 (H. Hunsdiecker) 反应

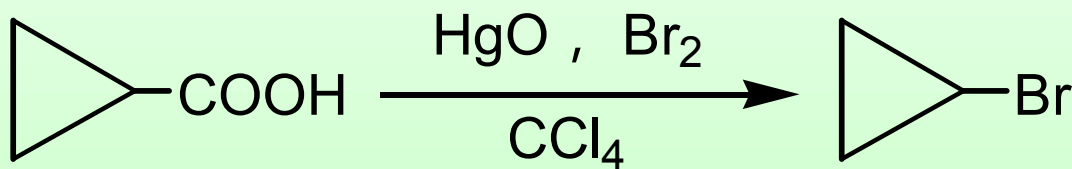


用于制备特殊结构而且少一个碳原子的溴代烃。

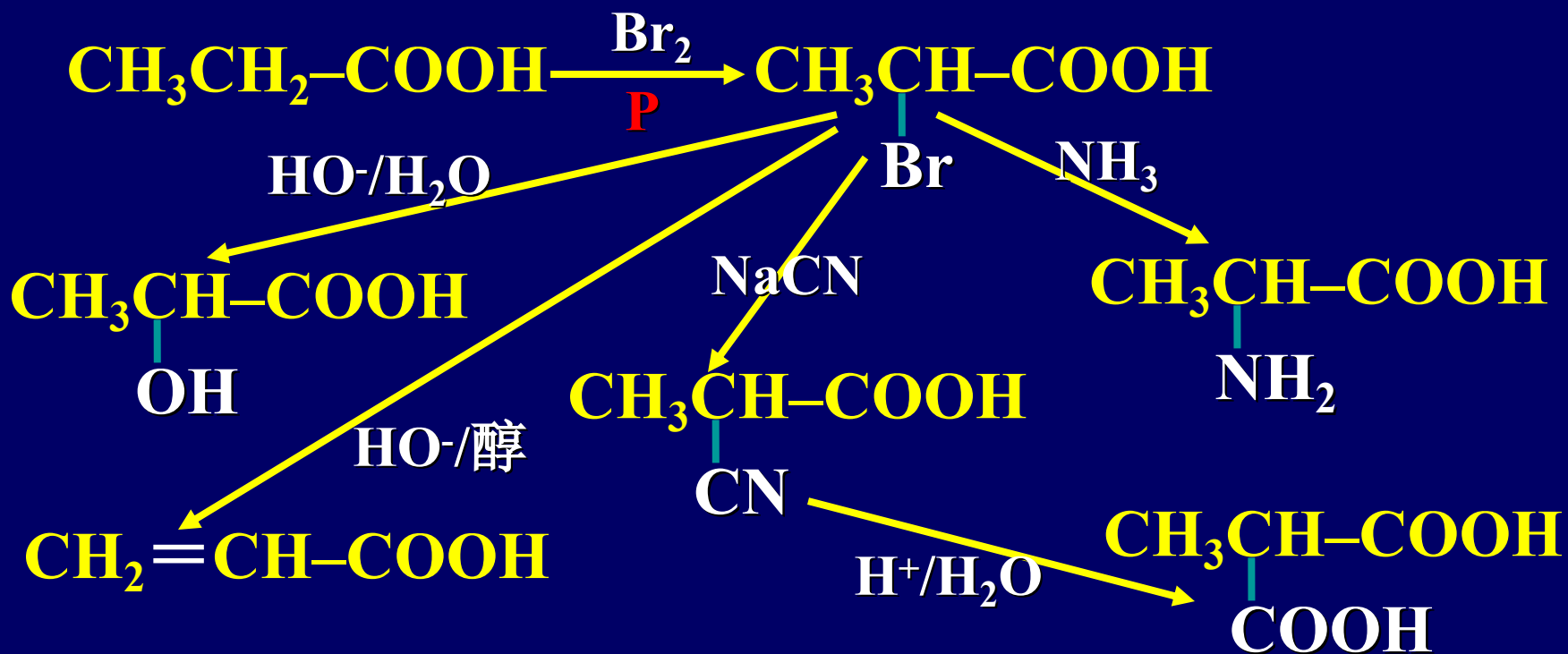


要求在水条件下操作，而制备无水银盐较困难，产率也不理想。改进方法如下：

3). 克利斯脱 (S. T. Cristol) 反应

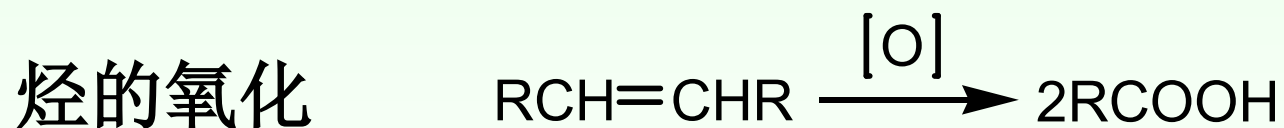
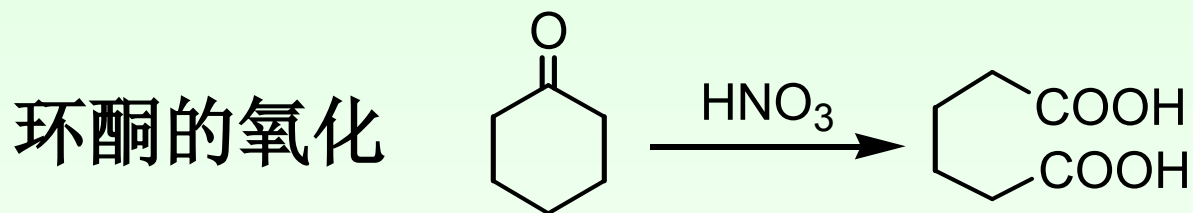
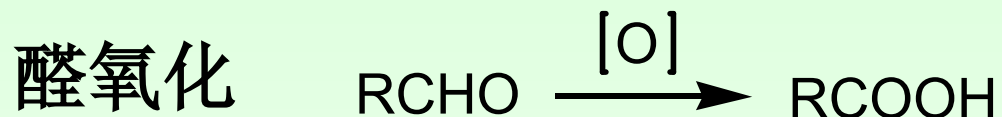
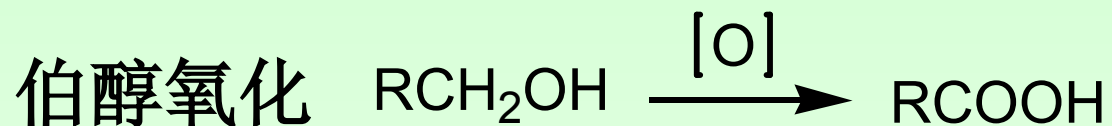


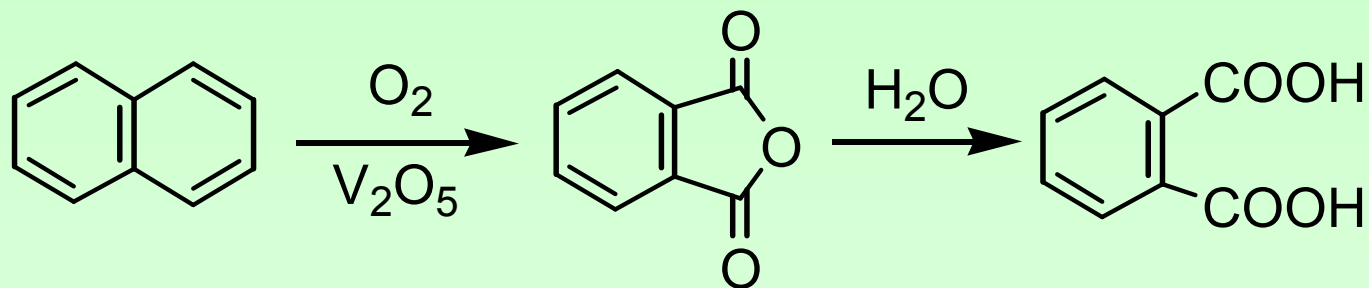
(五) α -H的取代反应



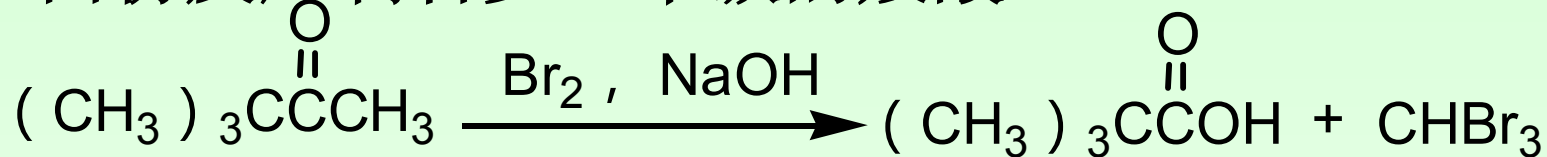
四 制备方法

1. 氧化法





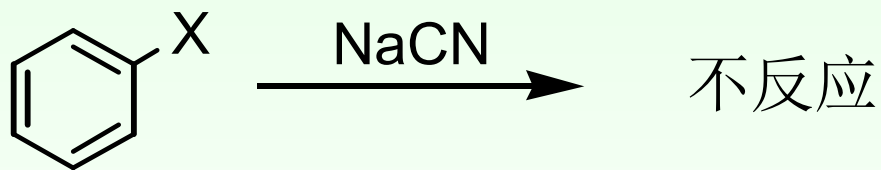
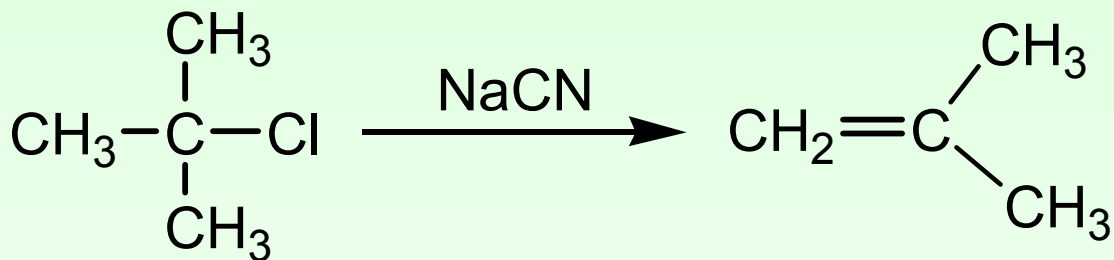
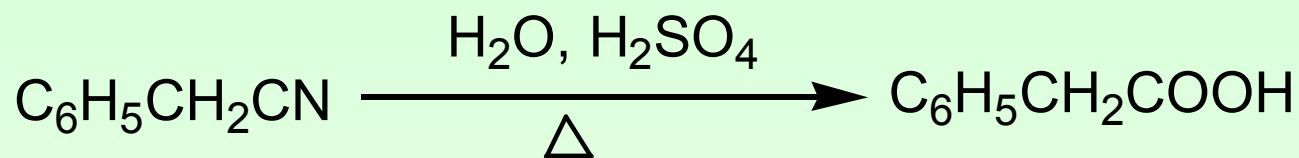
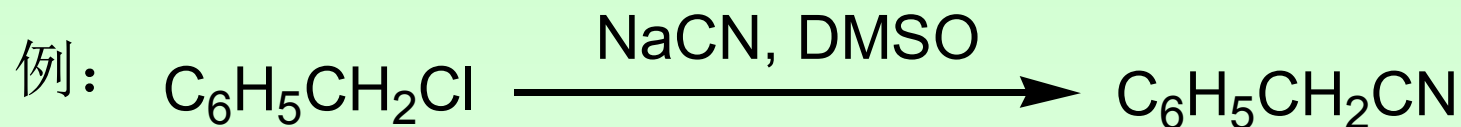
卤仿反应制备少一个碳的羧酸



- 1) 1°醇、醛和芳烃的氧化
- 2) 烯烃、炔烃的氧化断裂
- 3) 甲基酮的卤仿反应

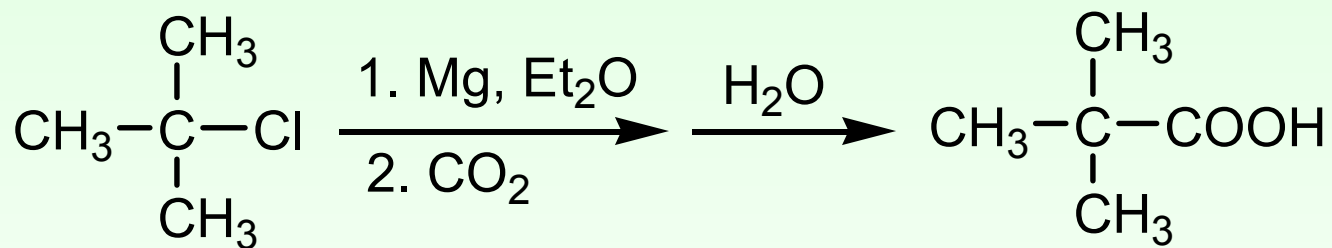
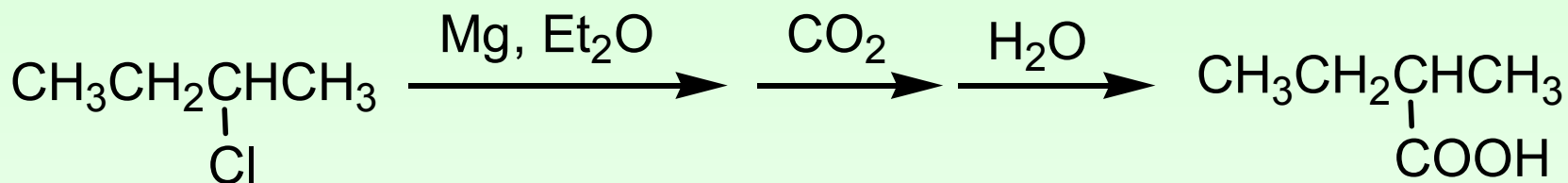
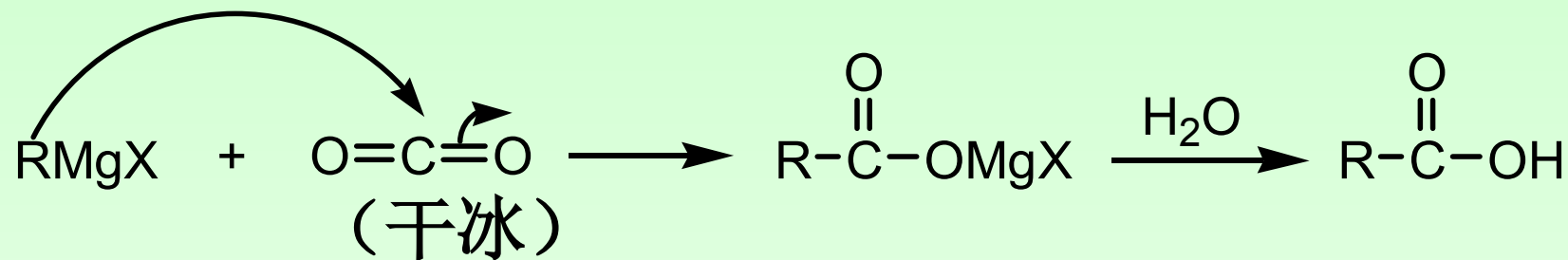
2. 腈化物的水解

腈在酸性或碱性溶液中水解生成羧酸，腈由伯卤代烷与氰化钾发生 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应制备。

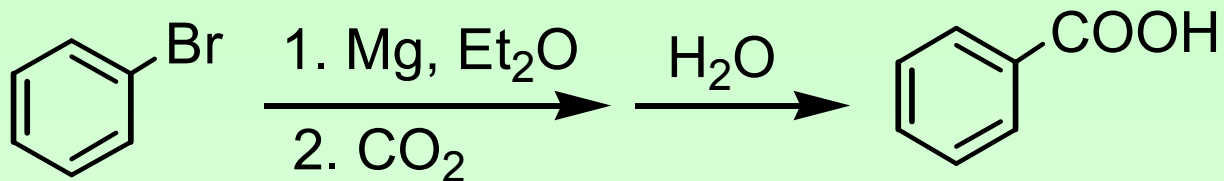


用来从伯卤代烷制备增长一个碳原子的羧酸。

3. 格氏试剂法



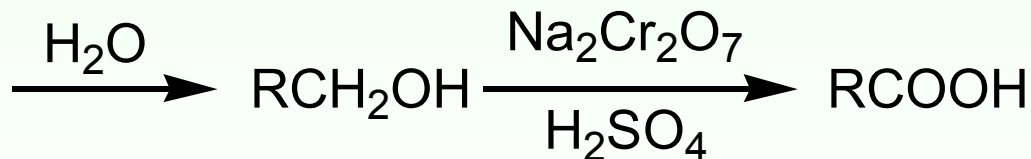
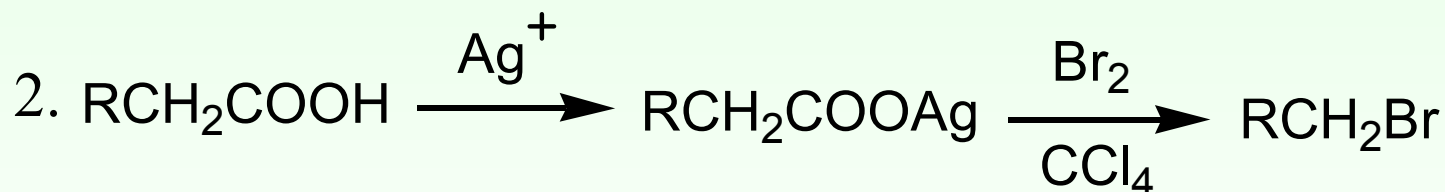
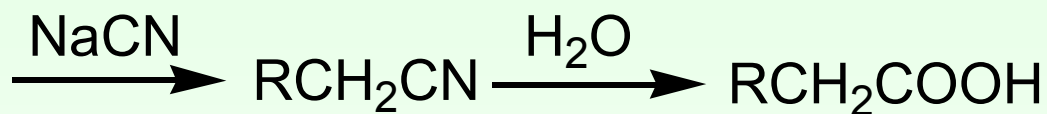
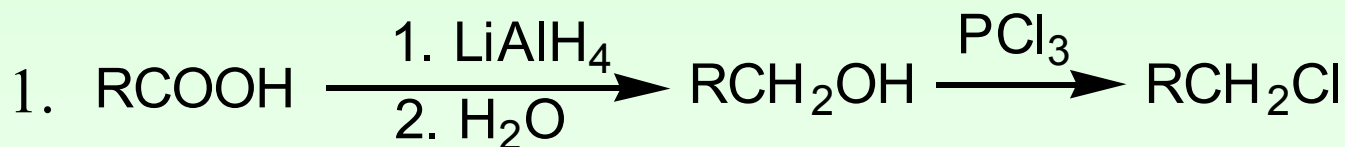
用来从卤代烷（伯、仲、叔）制备增长一个碳原子的羧酸。

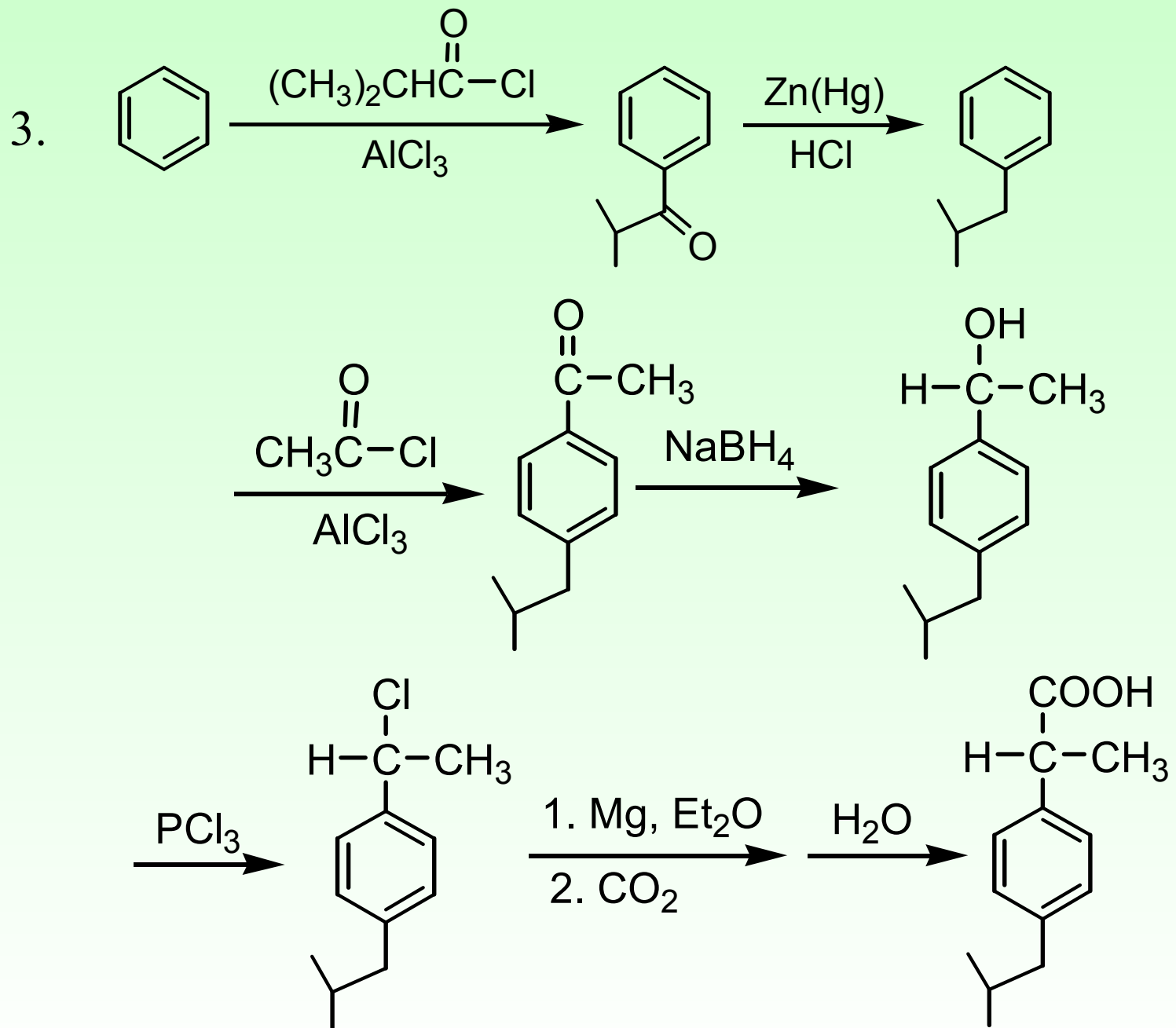


练习：1. 从RCOOH合成RCH₂COOH。

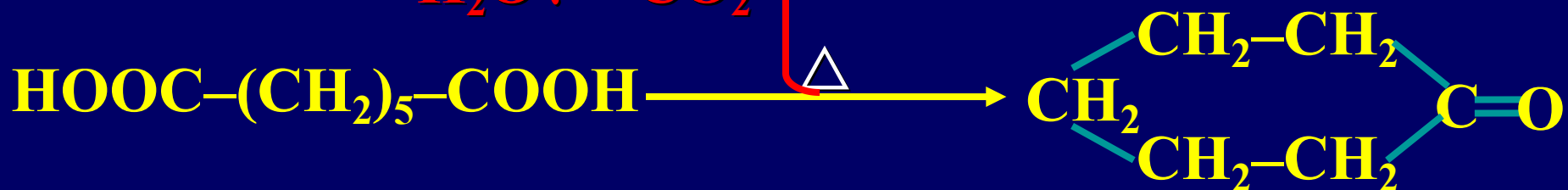
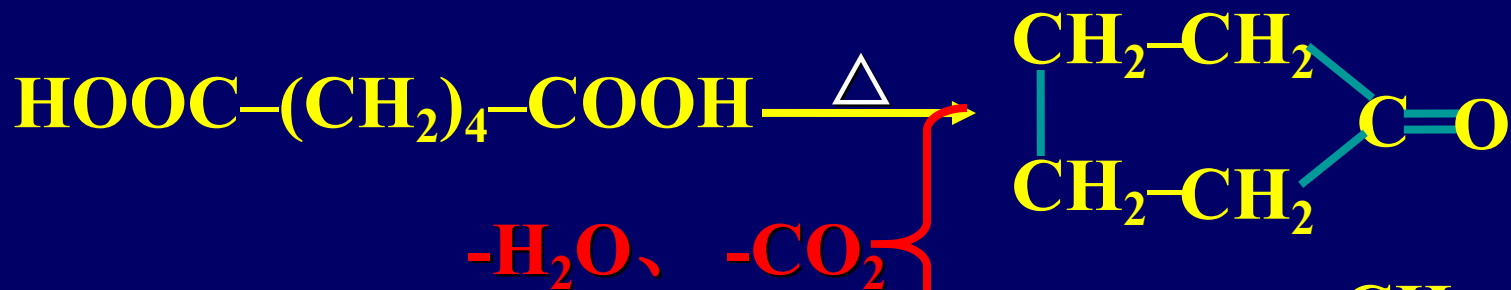
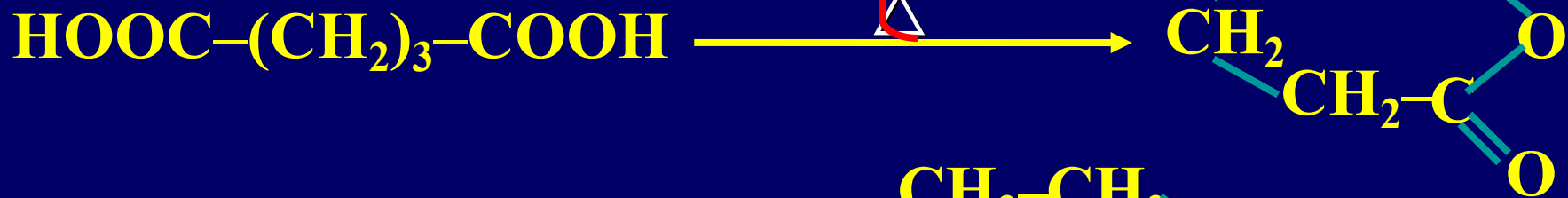
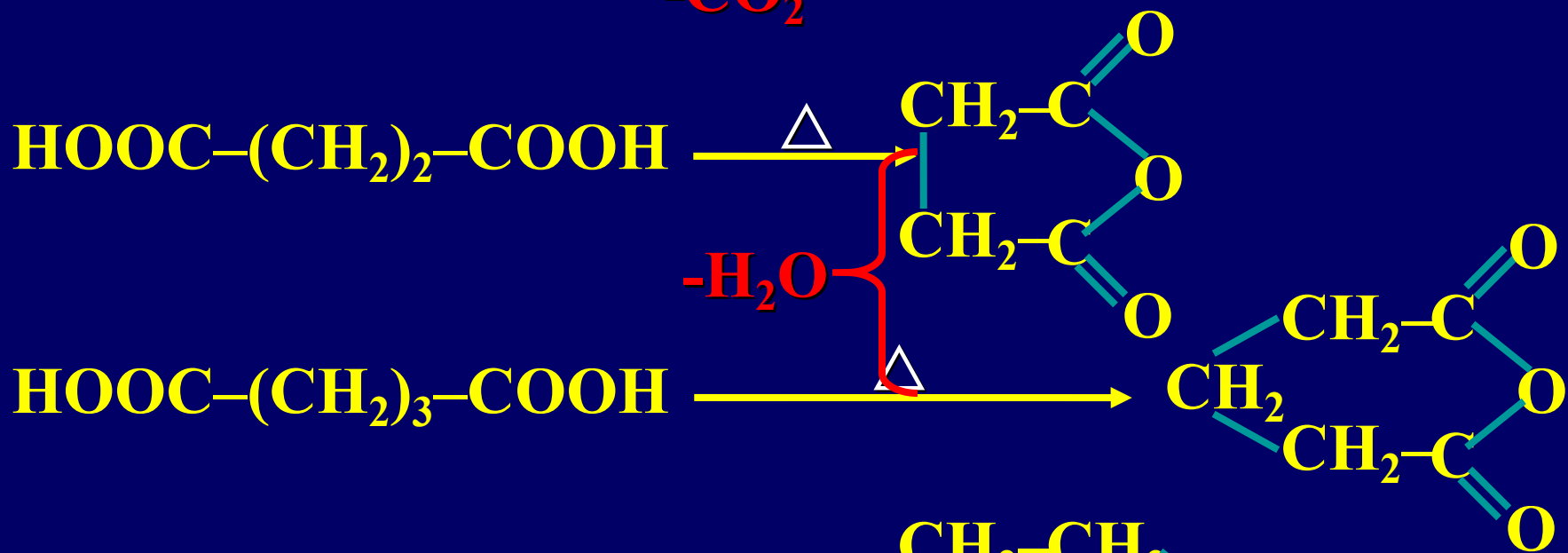
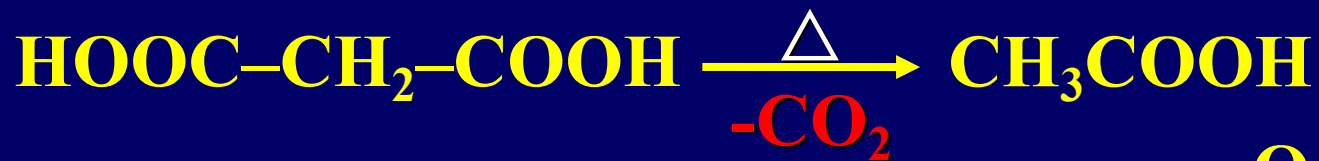
2. 从RCH₂COOH合成RCOOH。

3. 从苯合成2-（4-异丁基苯基）丙酸。

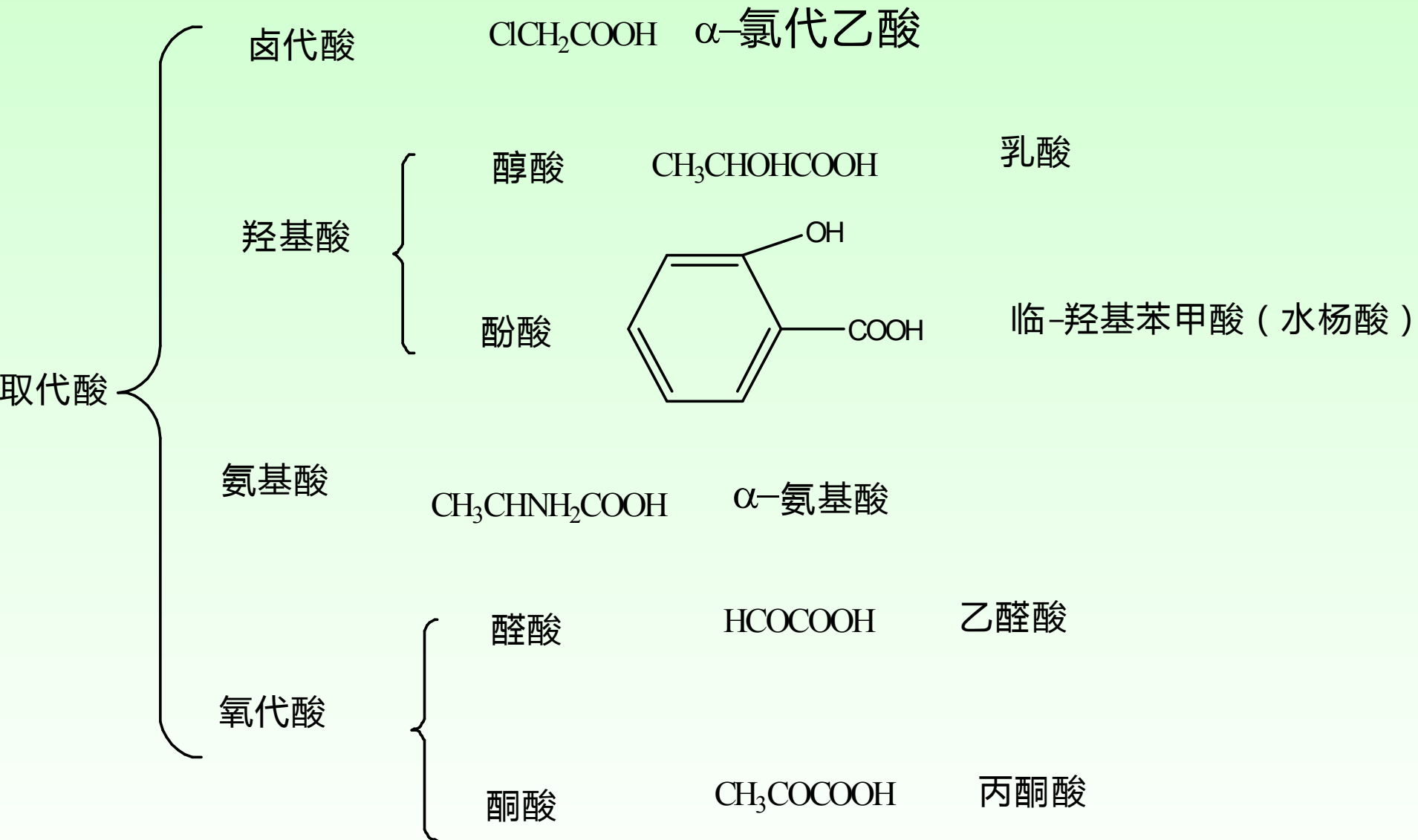




五. 二元酸的性质(脱羧、脱水反应)



六 取代酸



1. 卤代酸

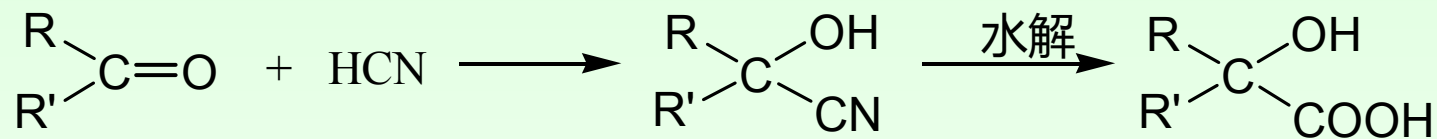
酸性: $\text{FCH}_2\text{COOH} > \text{ClCH}_2\text{COOH} > \text{BrCH}_2\text{COOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$

与碱反应: $\text{ClCH}_2\text{COOH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{ClCH}_2\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

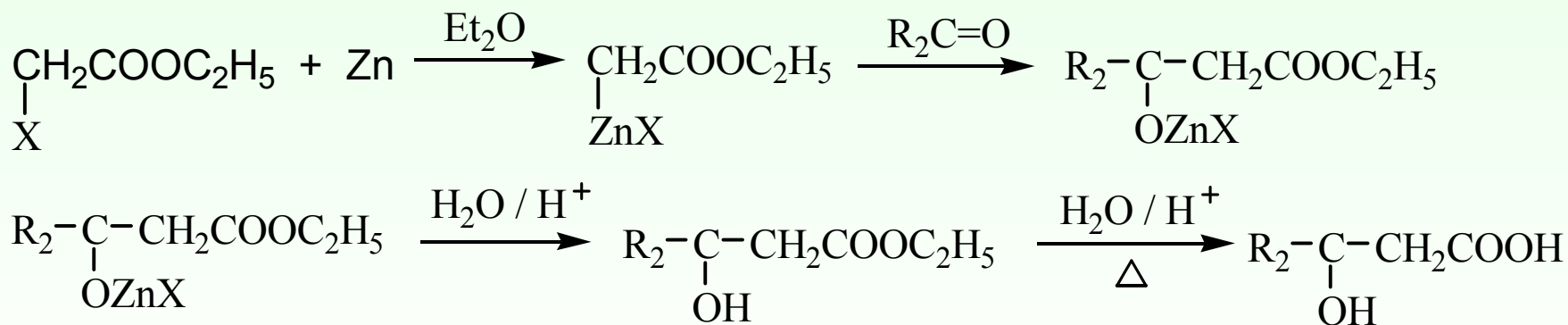
2. 羟基酸

制备 (1) 水解: $\text{R}-\underset{\text{X}}{\text{CH}}\text{COOH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{COOH} + \text{X}^-$

(2) 氰醇水解

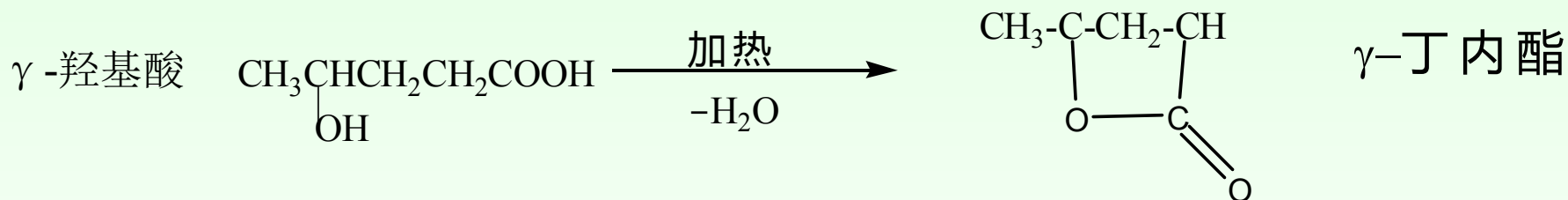
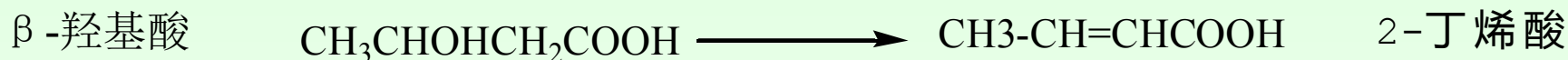
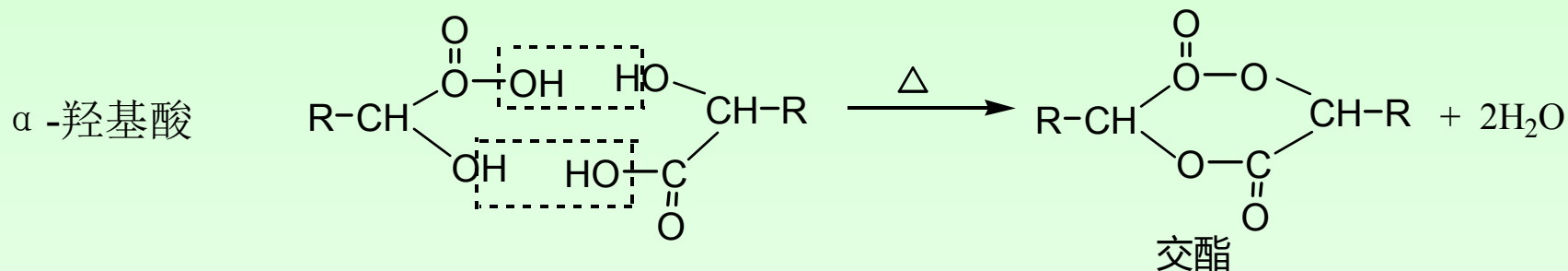


(3) Reformatsky反应 制备 β -羟基酸

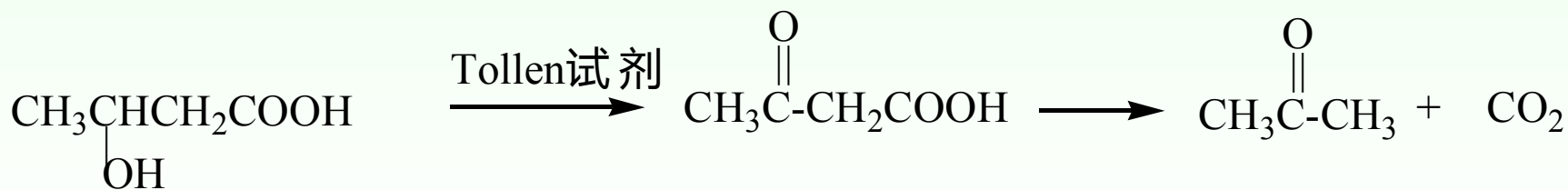


(3). 羟基酸的性质

具有醇和酸的共性，也有因羟基和羧基的相对位置的互相影响的特性反应

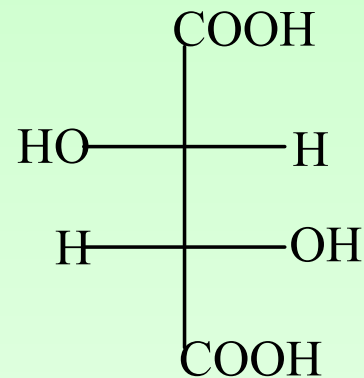
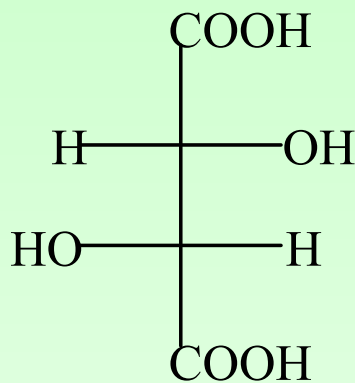
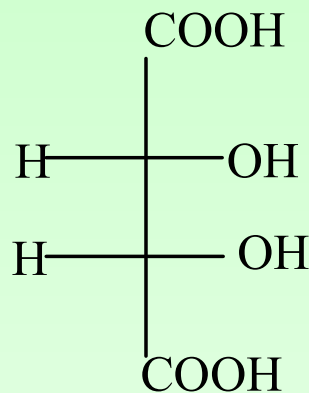


氧化反应

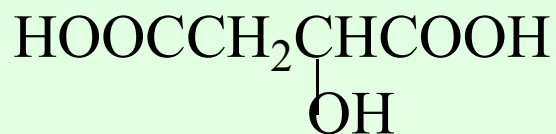


介绍几种重要的羟基酸

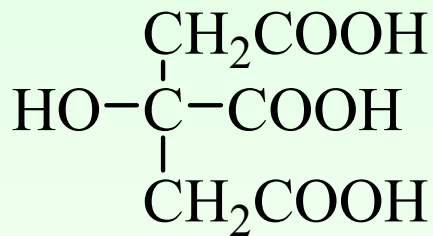
(1) 酒石酸



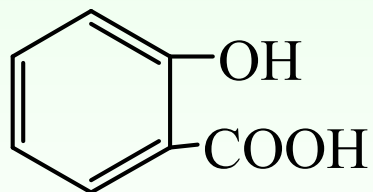
(2) 苹果酸



(3) 柠檬酸

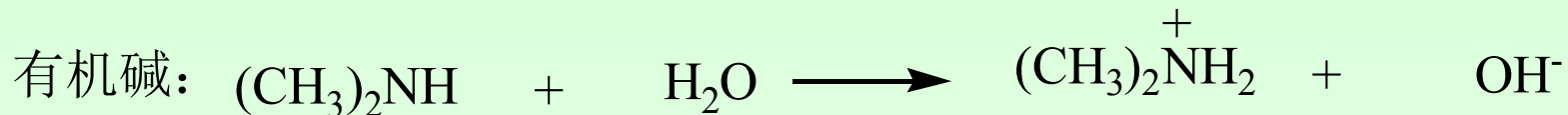
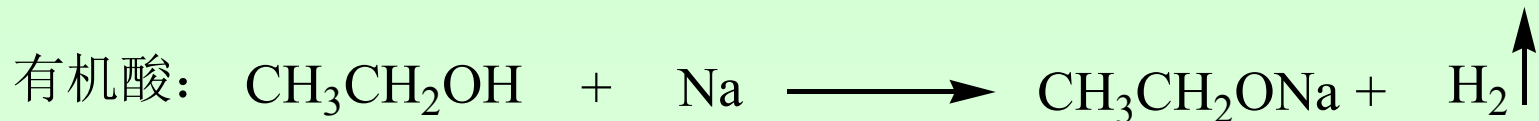


(4) 水杨酸



八 酸碱理论 (Carboxylic Acid and Base Theories)

电离学说：酸生成 H^+ ，碱生成氢氧根离子 $[OH]^-$ ，局限在溶液中。



1 布朗斯特酸碱理论

酸：凡是能释放质子的任何分子或离子都是酸。

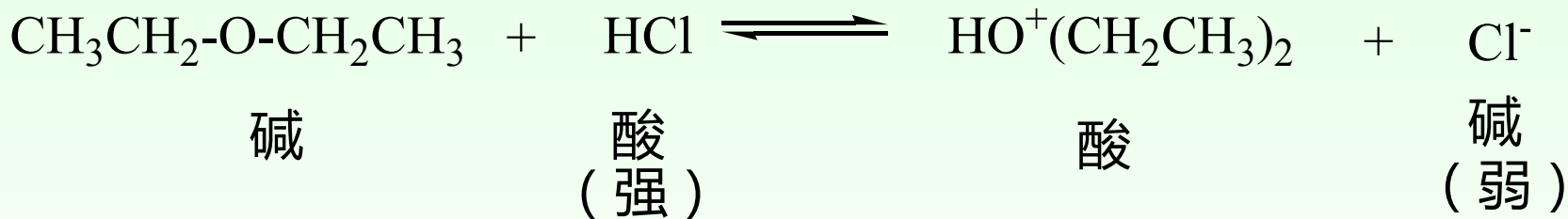
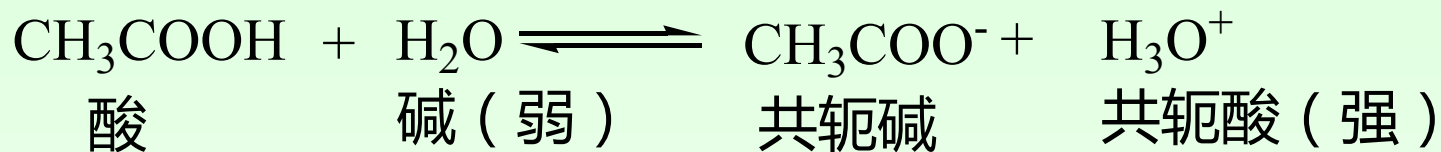
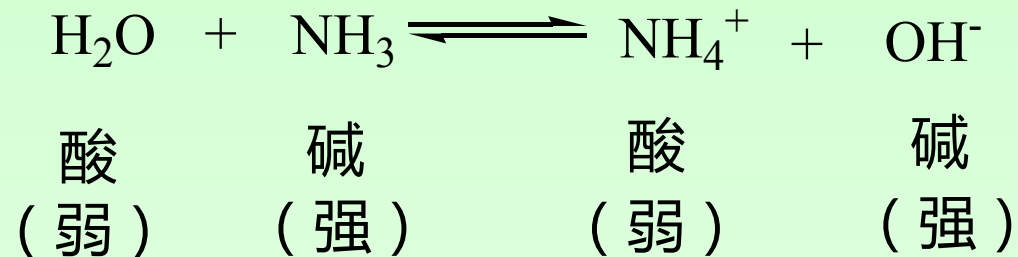
碱：凡是能与质子化合的分子或离子都是碱。

酸失去质子剩余的基团就是它的共轭碱，

碱得到质子生成的物质就是它的共酸；

失质子的能力愈强酸性愈强，而其共轭碱的碱性就愈弱。

例如:

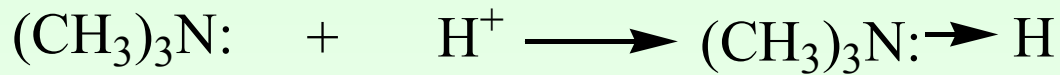


2 路易斯酸碱理论

布伦斯特酸碱理论仅限于质子，
路易斯酸碱理论则限于电子对。

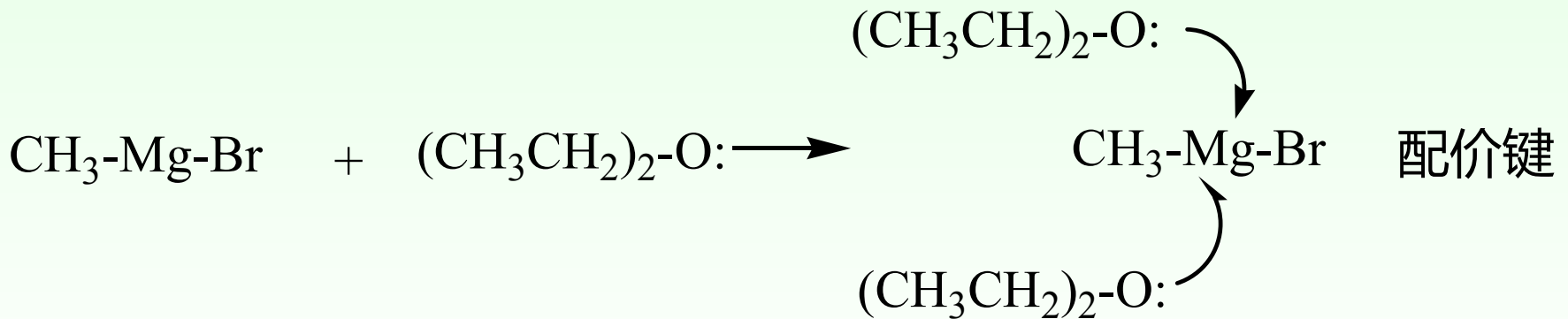
定义：酸——能接受外来电子对的任何分子或离子

碱——电子对的给予体。

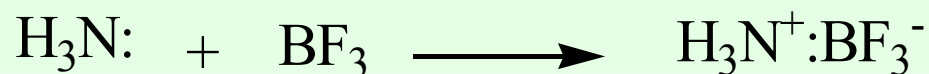
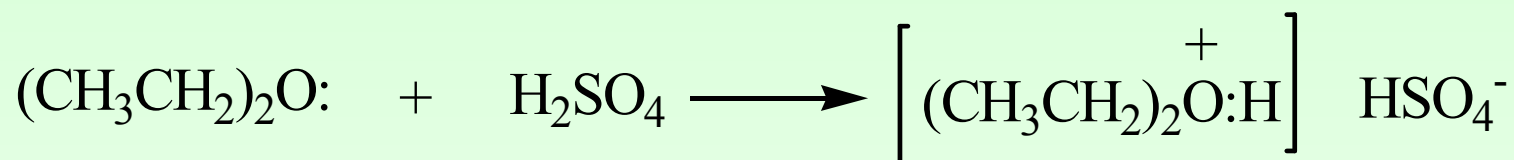
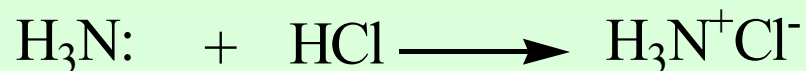
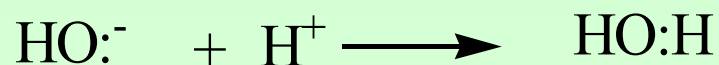


碱

盐



酸碱中和作用——实质上是形成配价键产生酸碱加合物



路易斯酸： 1) 质子酸 H^+ HCl H_2SO_4

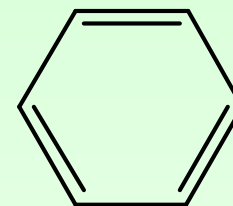
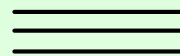
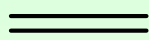
2) 有接受电子对能力的空轨道的分子
 BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , FeCl_3 等

3) 正离子 R_3C^+ , Na^+ , M^+

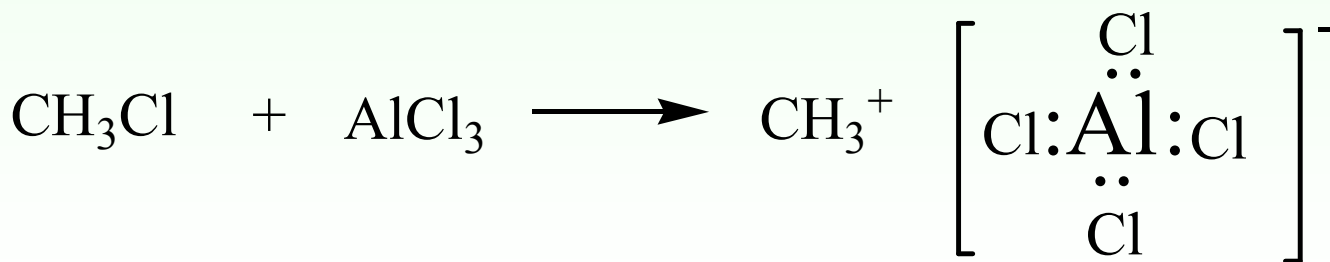
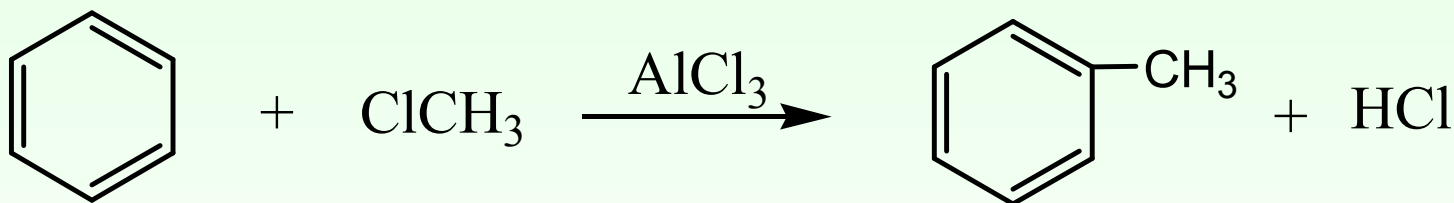
路易斯碱： 1) 阴离子 HO^- , CH_3O^- , Cl^-

2) 分子 H_2O , H_3N , R_2O , R_2S , RNH_2

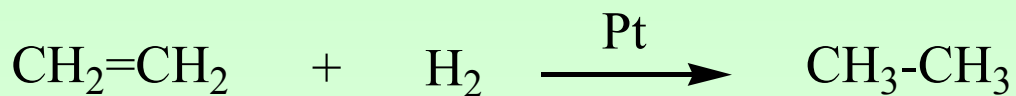
π -键



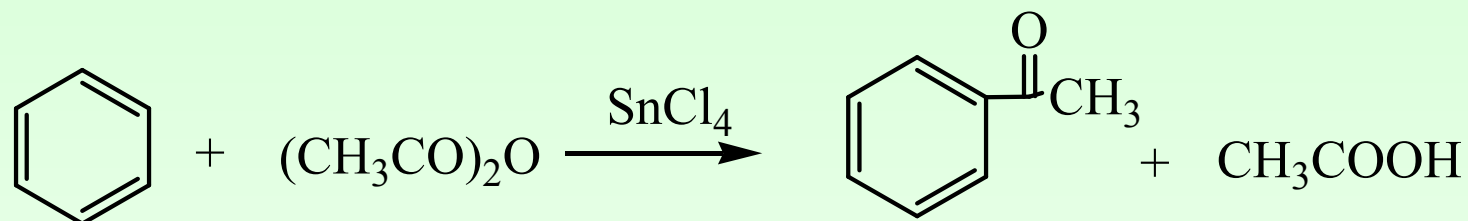
实例： 1) 应用于F-D反应



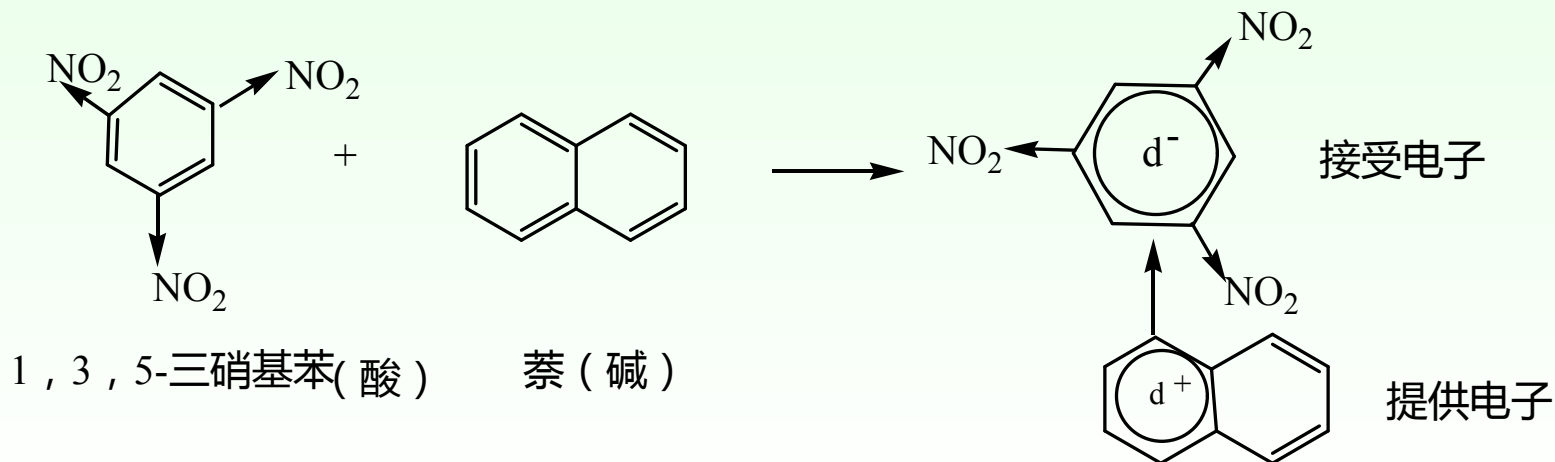
2) 催化氢化



Pt 活化双键，使氢易于与双键加成



3). 有机分子酸碱反应



总结

1、影响酸性的因素

诱导效应——以脂肪族酸为讨论对象

共轭效应——以取代苯甲酸为讨论对象

场效应、氢键.

2、 α -H的卤代反应可用于制备许多其他取代物

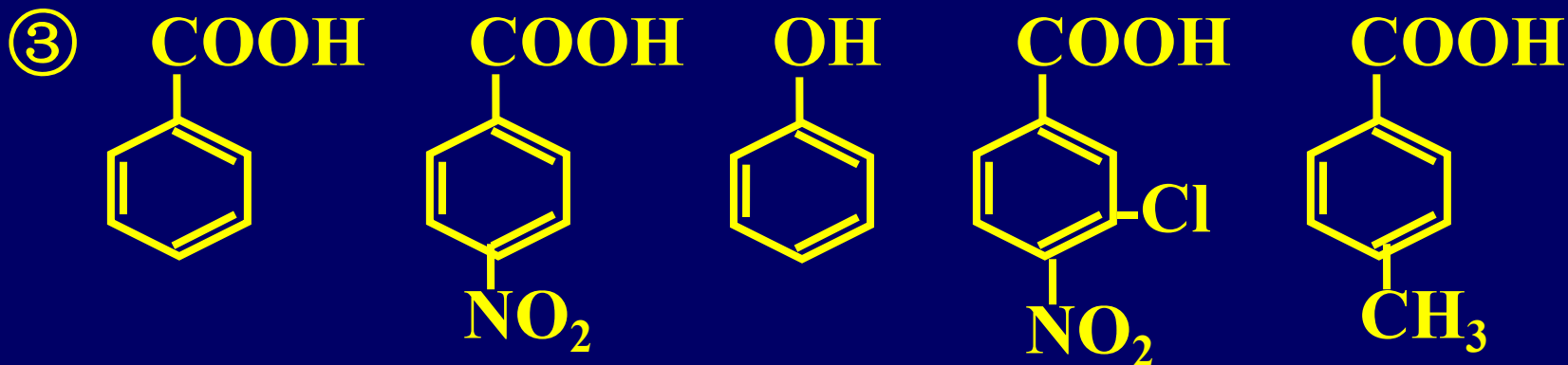
3、Reformatsky反应可用于制备 β -羟基酸

练习

一、比较酸性强弱

① 丙二酸、丁二酸、2-氯丙二酸、2-甲基丁二酸

② 三氟乙酸、氯乙酸、溴乙酸、乙醇、乙酸



二、用化学方法鉴别

① 甲酸、甲醇、乙醛、乙酸

② 苯甲酸、苯甲醛、苯酚、苯乙酮

三、以乙烯为原料，经Reformatsky反应制备3-羟基丁酸

作业

P336: 1 1, 2, 3, 4

4,5,9