有机化学

健康管理学院 邓华明

第十章　羧酸及其衍生

学习目标

1 ．掌握羧酸及其衍生物的命名；
2 ．掌握羧酸及其衍生物的化学性质；
3 ．了解几种重要的羧酸的性质及应用。

第一节　　羧酸

酸的分类和命名

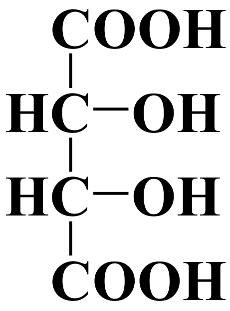
1. 羧酸的分类

- 根据R的种类
  - 芳香酸
  - 脂肪酸
  - 饱和酸
  - 不饱和酸
- 根据分子中羧基的数目
  - 一元酸
  - 二元酸
  - 多元酸

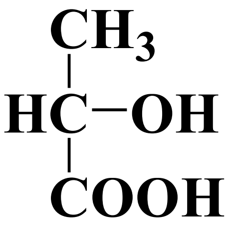
（二）羧酸的命名

1. 俗名

$HCOOH$



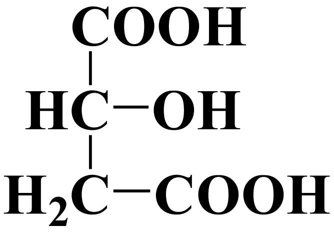
$$\begin{array}{c}\mathrm{COOH}\\ |\\ \mathrm{HC-OH}\\ |\\ \mathrm{HC-OH}\\ |\\ \mathrm{COOH}\end{array}$$



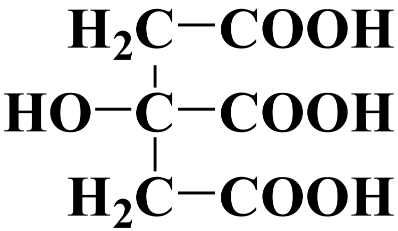
$$\begin{array}{c}\mathrm{CH_3}\\ |\\ \mathrm{HC-OH}\\ |\\ \mathrm{COOH}\end{array}$$

ÒÏËá　**酒石酸**　**乳酸**

CH_3COOH



$$\begin{array}{l}\quad\mathrm{COOH}\\ \quad |\\ \mathrm{HC-OH}\\ \quad |\\ \mathrm{H_2C-COOH}\end{array}$$



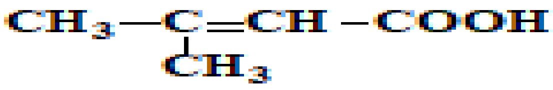
$$\begin{array}{c}\mathrm{H_2C-COOH}\\ |\\ \mathrm{HO-C-COOH}\\ |\\ \mathrm{H_2C-COOH}\end{array}$$

醋酸　**苹果酸**　**柠檬酸**

2. 系统命名法

(1) 脂肪族羧酸

- **选取含羧基的最长碳链——主链**
- **从靠近羧基的一端开始编号**
- **取代基、重键的位置用阿拉伯数字标出**

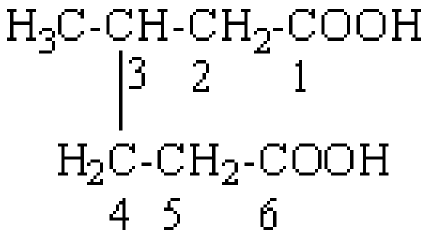


$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-COOH$

3-甲基-2-丁烯酸

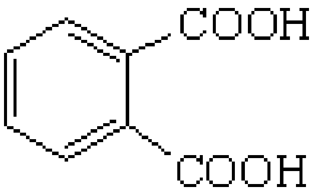
$CH_3CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCH_2COOH$

β-甲基戊酸（3-甲基戊酸）

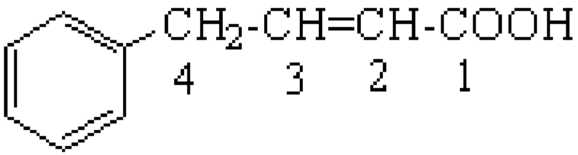


$$\begin{array}{l} H_3C\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}COOH \\ \qquad\ \ | \\ \qquad H_2C\text{-}CH_2\text{-}COOH \end{array}$$

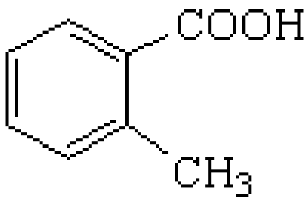
3-甲基己二酸



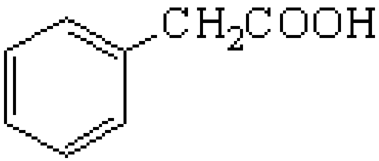
邻苯二甲酸



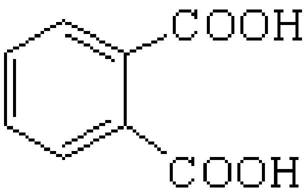
4-苯基-2-丁烯酸



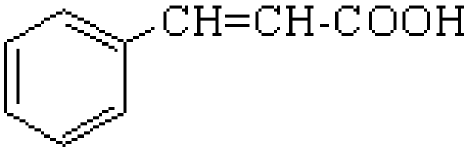
邻甲基苯甲酸



苯乙酸



邻苯二甲酸



β-苯基丙烯酸（肉桂酸）

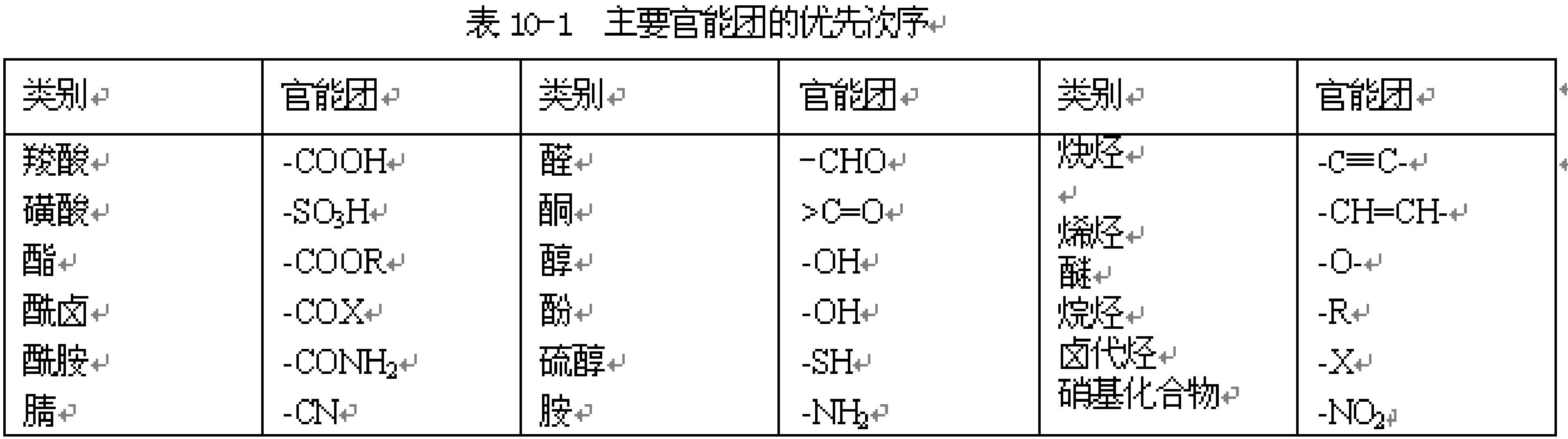
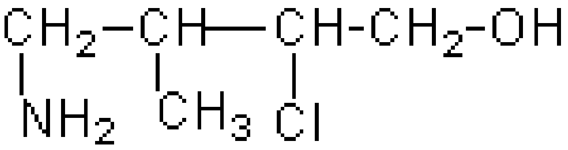


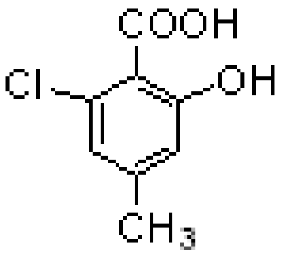
表 10-1　主要官能团的优先次序

类别	官能团	类别	官能团	类别	官能团
羧酸	-COOH	醛	-CHO	炔烃	-C≡C-
磺酸	$-SO_3H$	酮	>C=O	烯烃	-CH=CH-
酯	-COOR	醇	-OH	醚	-O-
酰卤	-COX	酚	-OH	烷烃	-R
酰胺	$-CONH_2$	硫醇	-SH	卤代烃	-X
腈	-CN	胺	$-NH_2$	硝基化合物	$-NO_2$

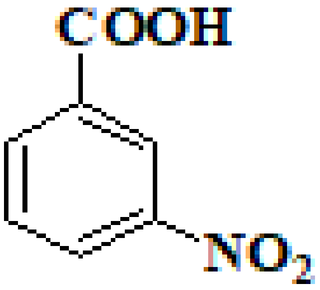


$$\underset{NH_2}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-OH$$

3-甲基-4-氨基-2-氯-1-丁醇



4-甲基-2-羟基-6-氯苯甲酸

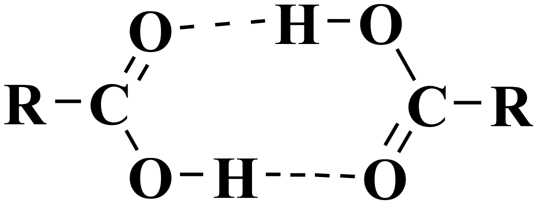


3-硝基苯甲酸（或间-）

二、羧酸的性质

（一）物理性质

1. 分子中有两个部位可形成 H- 键，常以二聚体存在



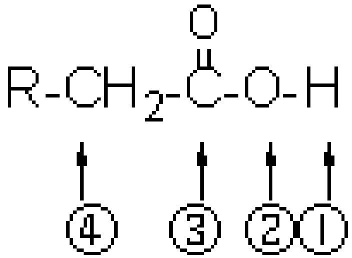
1） b.p 很高（比 M 相近的醇高）

例： $M_{甲酸} = M_{乙醇}$，

b.p 100.7℃ 78.5℃

2） 与水形成 H- 键 => 易溶于水

C1—C4 的酸与水混溶， R 增大，水溶性↓



$$R-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-H$$

①羟基中的氢原子的酸性和成盐反应

②羟基被取代的反应

③羰基的还原和脱羧反应

④α-H的取代反应

OH 氧上带孤对电子，与 C=O 的 +π 键共轭

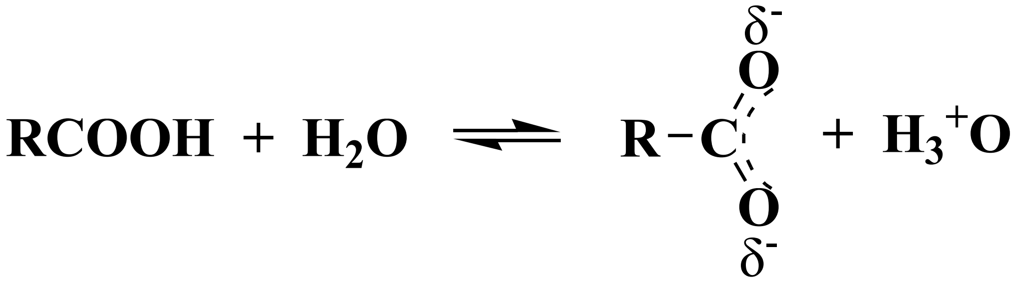
结果： O–H 键极化加大，H 易离去 → 酸性

使得羧基碳原子上的正电性削弱

亲核加成比醛酮难

α–H 的酸性比醛酮弱

酸根负电荷平均分布在两个 O 原子上——稳定



$$\mathrm{RCOOH} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{R{-}C}\begin{matrix}\overset{\delta^-}{\mathrm{O}}\\ \underset{\delta^-}{\mathrm{O}}\end{matrix} + \mathrm{H_3{}^{+}O}$$

- $CH_3COOH+NaOH \rightarrow CH_3COONa+H_2O$
- $CH_3COOH+NaHCO_3 \rightarrow CH_3COONa+CO_2\uparrow+H_2O$

酸性大小：

大多无机酸 > 羧酸 > H_2CO_3 > 苯酚 > ROH

pKa （甲酸 3.75） 4.75-5 6.37 9.98 16-17

溶于 Na_2CO_3

思考

- 羧酸的酸性是如何变化的，受什么影响呢？

各种羧酸的酸性强弱规律如下：

- （1）饱和一元羧酸中，甲酸的酸性最强。
- （2）饱和一元羧酸的烃基连有吸电子基团（如 -X， -NO_2， -OH 等）时酸性增强，基团的电负性越大，数目越多，离羧基越近，酸性越强。连有供电子基团（-CH_3）时，酸性减弱。

酸性 $FCH_2COOH>ClCH_2COOH>BrCH_2COOH>ICH_2COOH>CH_3COOH$

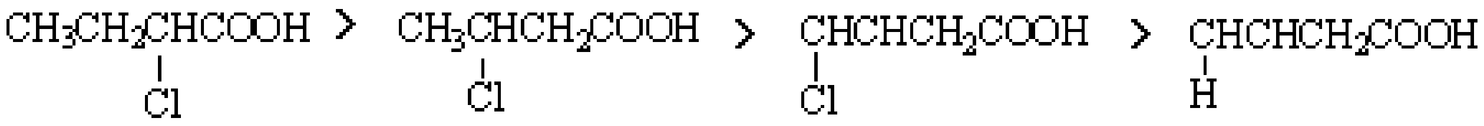
pKa 2.66 2.86 2.89 3.16 4.76

酸性 $CH_3COOH>CH_3CH_2COOH>(CH_3)_3CCOOH$

pKa 4.76 4.87 5.05

（3）取代基的位置跟羧基越远，酸性越小。

酸性


$$\underset{\mathrm{Cl}}{\mathrm{CH_3CH_2CHCOOH}} > \underset{\mathrm{Cl}}{\mathrm{CH_3CHCH_2COOH}} > \underset{\mathrm{Cl}}{\mathrm{CHCHCH_2COOH}} > \underset{\mathrm{H}}{\mathrm{CHCHCH_2COOH}}$$

pKa 2.86 4.41 4.70 4.82

（4）吸电子基增多酸性增强。

酸性 $\mathrm{ClCH_2COOH > Cl_2CHCOOH > Cl_3CCOOH}$

pKa 2.86 1.29 0.65

（5）低级的饱和二元羧酸的酸性比饱和一元羧酸的酸性强，特别是乙二酸。

（6）羧基直接连于苯环上的芳香族羧酸比饱和一元羧酸的酸性强，但比甲酸弱。

	$HCOOH$	C_6H_5COOH	CH_3COOH	CH_3CH_2COOH
pK_a	3.77	4.19	4.76	4.88

常见基团的吸电子诱导效应（-I）的强弱次序是：

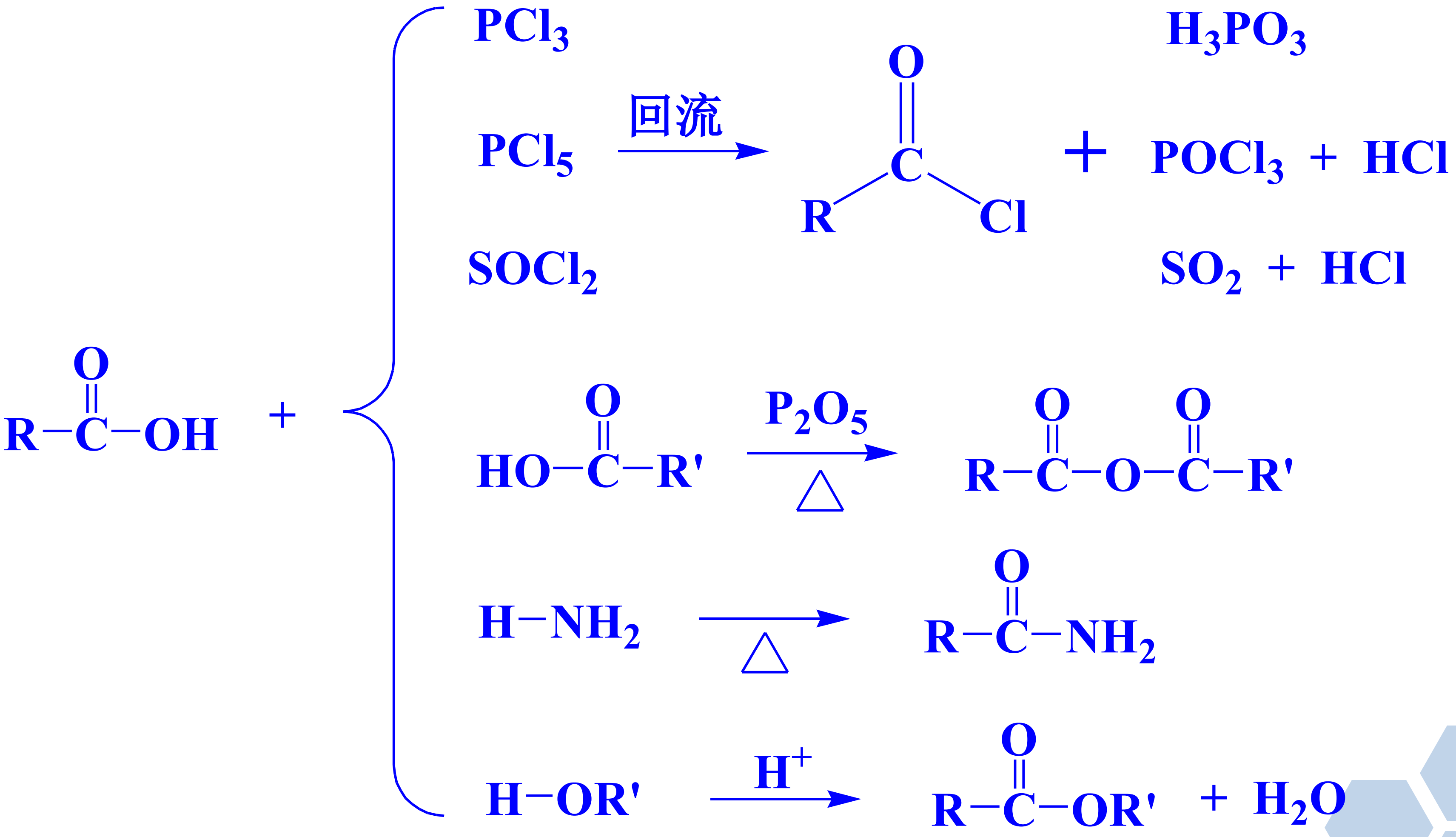
$-NO_2 > -SO_3H > -CN > -COOH > -F > -Cl > -Br > -I > -C \equiv CH > --C_6H_5 > -CH=CH_2 > H$

常见基团的给电子诱导效应（+I）的强弱次序是：

$(CH_3)_2C- > (CH_3)_2CH- > CH_3CH_2- > -CH_3 > H$

特别指出的是，上述原子或基团的诱导效应大小次序，只有当它们与同一种原子相连时才是正确的，在不同的化合物中，它们诱导效应的强弱次序是不完全一致的。

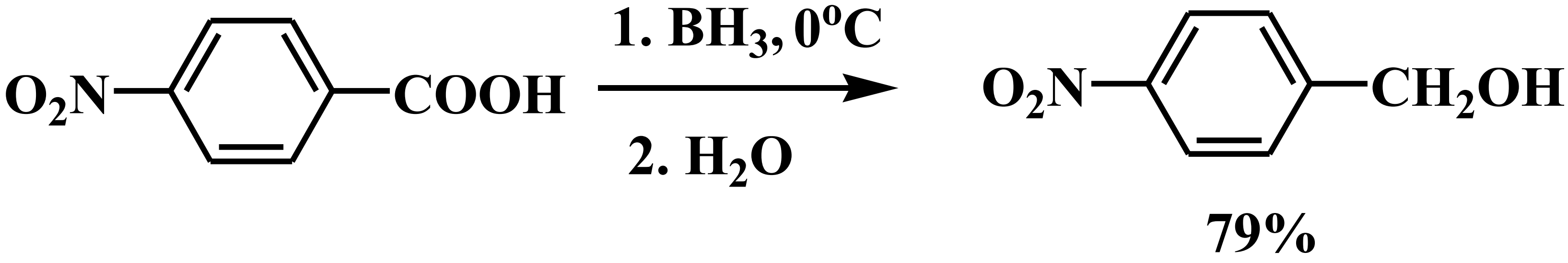
2. 羧基中羟基被取代的反应

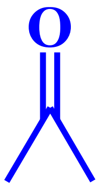


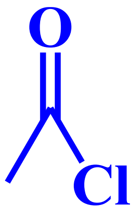
3. 羧酸的还原反应

$$CH_2{=}CH{-}CH_2COOH \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ LiAlH_4} CH_2{=}CH{-}CH_2CH_2OH$$

不影响双键



不还原 

, —CN, —NO$_2$, —COOR, 

但还原双键

4. 脱羧反应

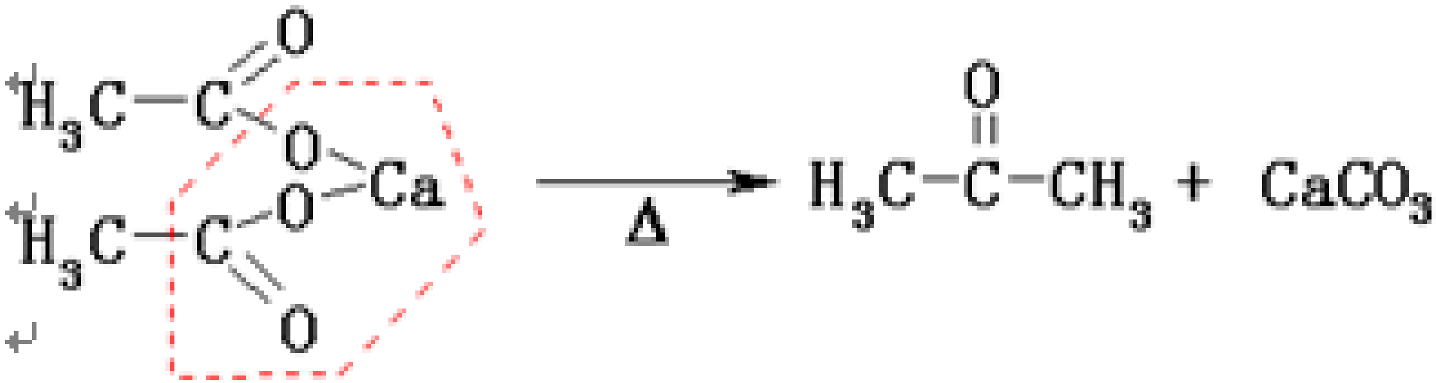
羧酸脱去二氧化碳的反应称为脱羧酸反应。

羧酸的一价碱金属盐在高温下脱羧生成烷烃，这是实验室中制取少量甲烷的方法。

$$CH_3COONa + NaOH \xrightarrow[\Delta]{CaO} CH_4 + Na_2CO_3$$

4. 脱羧反应

羧酸的二价碱土金属盐加热脱羧生成酮 .



$$Cl_3C{-}COOH \xrightarrow[\triangle]{} CHCl_3 + CO_2$$

α(β)-C 上有强吸电子基的羧酸不稳定

5. α-H 的取代反应

羧酸的 α-H 不如醛酮的活泼，需红磷（光、碘、硫等）催化：

$$CH_3COOH \xrightarrow{Br_2 + P} BrCH_2COOH \rightarrow \quad \rightarrow Br_3CCOOH$$

α- 卤代酸在合成上很有用：

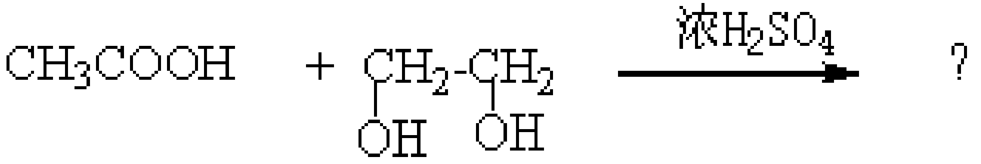
X ⇨ NH_2,CN,OH 等 ⇨ 多功能基化合物

三、重要的羧酸及其应用

❖ **自学**

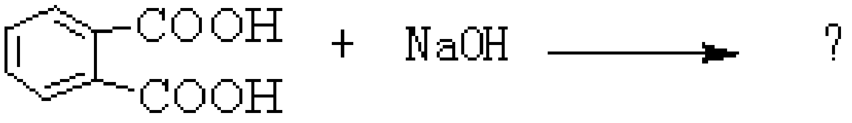
【练习 10-2】 完成下列反应

(1)

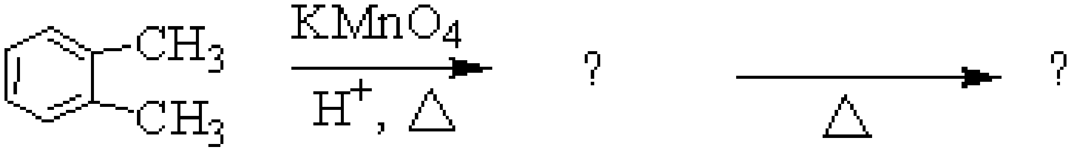


$$CH_3COOH + \underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH_2} \xrightarrow{\text{浓}H_2SO_4} ?$$

(2)



(3)

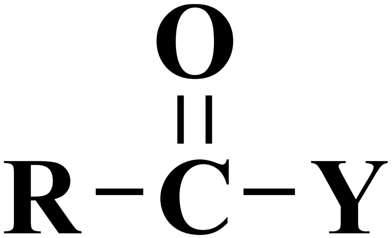


【练习 10-3】 写出丙酸与下列试剂作用的主要产物

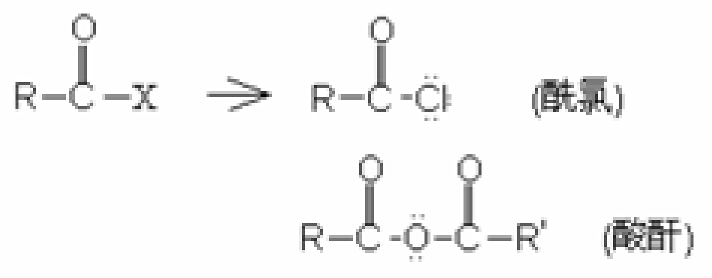
(1) PBr_3　　(2) $SOCl$　　(3) $(CH_3CO)_2O$

(4) C_2H_5OH, △, H^+　　(5) NH_3 , △　　(6) Br_2, 红 P

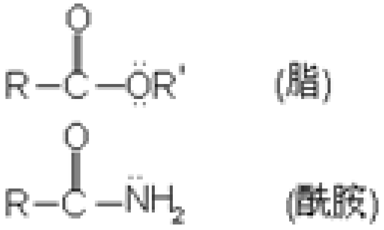
第二节 羧酸衍生物



$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Y$$



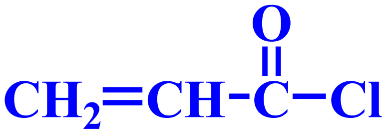
$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-X \rightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\ddot{\underset{..}{Cl}}: \quad R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\ddot{\underset{..}{O}}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'$$

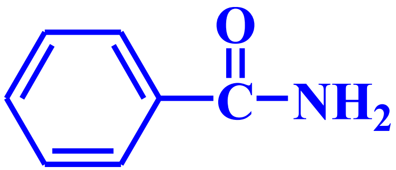


$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\ddot{\underset{..}{O}}R' \quad R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\ddot{N}H_2$$

2. 命名

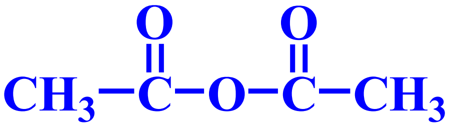
（1） 酰氯和酰胺——根据酰基来命名

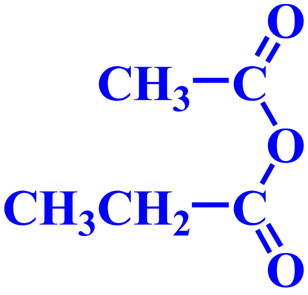

$CH_2{=}CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$

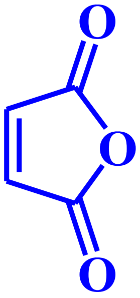


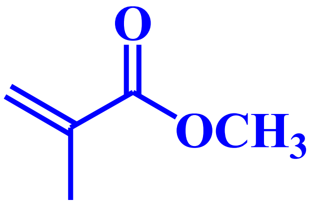
丙烯酰氯　　苯甲酰胺

（2）酸酐和酯——根据水解后生成的酸（和醇）来命名


$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$







乙酐
（单酐）

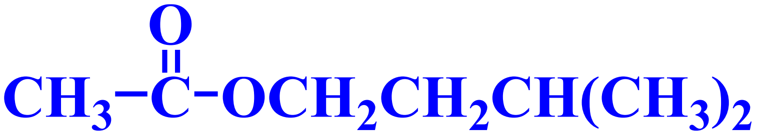
乙丙酐
（混酐）

顺丁烯二酸酐
（马来酸酐）

二、羧酸衍生物的性质

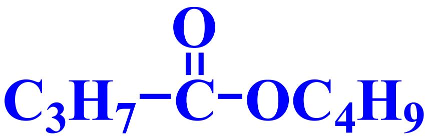
1. 物理性质

a) 不少挥发性酯具有花果香气——可作香料



$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_2CH(CH_3)_2$

香蕉香



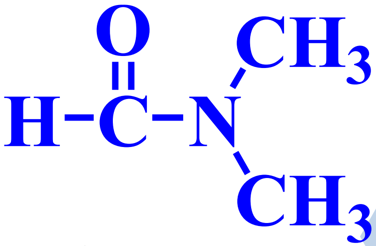
$C_3H_7-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_4H_9$

菠萝香

$C_4H_9-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_2CH(CH_3)_2$

苹果香

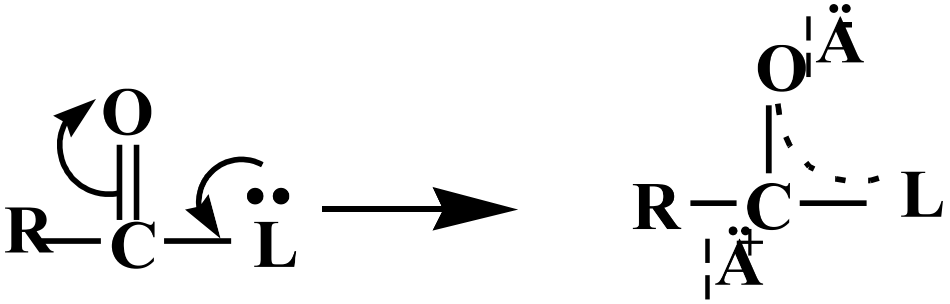
b) 酰胺分子之间形成多个氢键， b.p.（ m.p. ）比相应羧酸还高。甲酰胺（ b.p. 111°C/20mm ），其余均为固体



N,N- 二甲基甲酰胺（ DMF ）

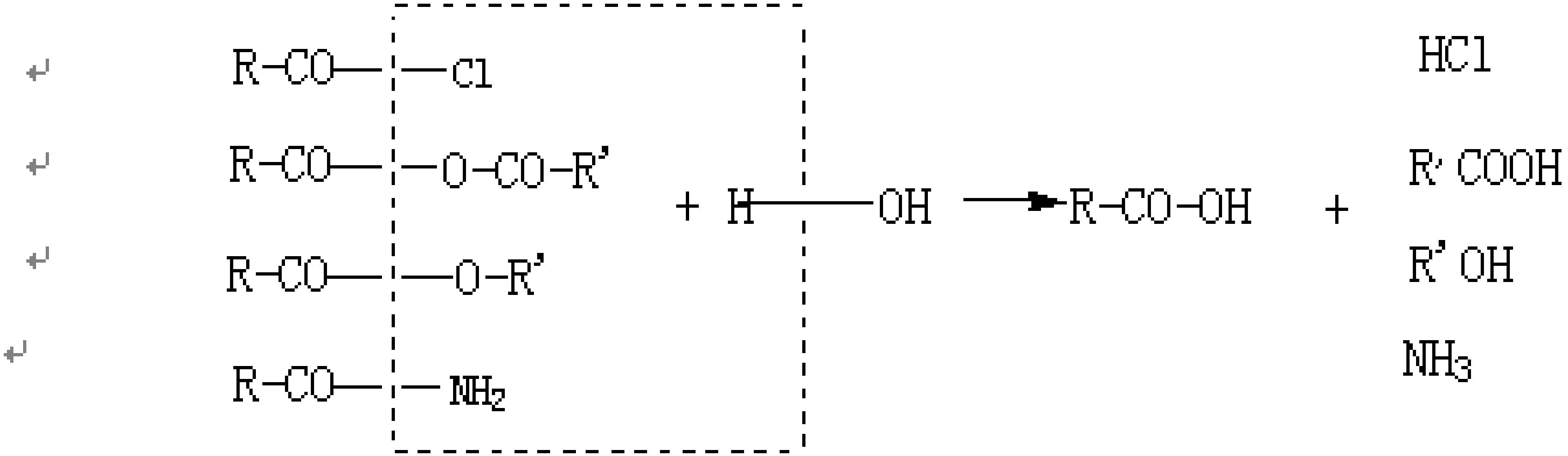
2. 化学性质

结构：



（1）水解

酰氯、酸酐、酯和酰胺都能与水作用，生成相应的羧酸。



$R{-}CO{-}Cl$

$R{-}CO{-}O{-}CO{-}R'$

$R{-}CO{-}O{-}R'$

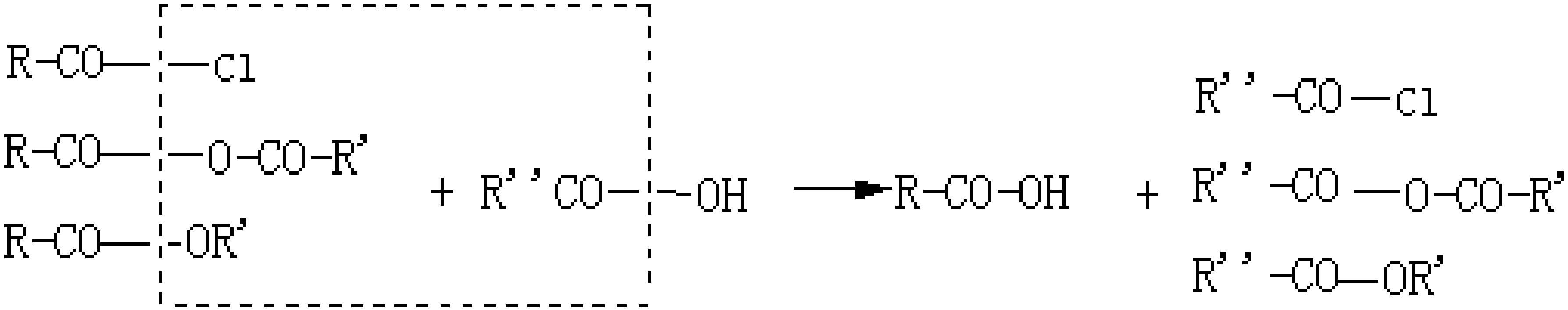
$R{-}CO{-}NH_2$

$+ H{-}OH \longrightarrow R{-}CO{-}OH +$ HCl / $R'COOH$ / $R'OH$ / NH_3

酰氯、酸酐、酯和酰胺水解的活性顺序是：酰氯＞酸酐＞酯＞酰胺

（2）酸解和醇解

酰氯、酸酐及酯能被酸解或醇解，酸解形成羧酸，醇解形成酯。



R-CO—Cl

R-CO—O-CO-R'

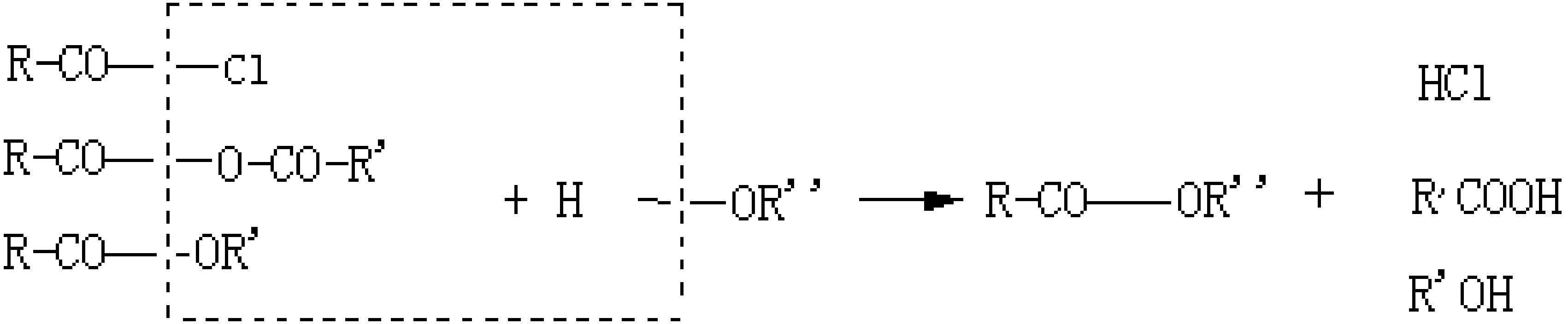
R-CO—OR'

+ R''CO—OH ⟶ R-CO-OH +

R''-CO—Cl

R''-CO—O-CO-R'

R''-CO—OR'



R-CO—Cl

R-CO—O-CO-R'

R-CO—OR'

+ H—OR'' ⟶ R-CO—OR'' +

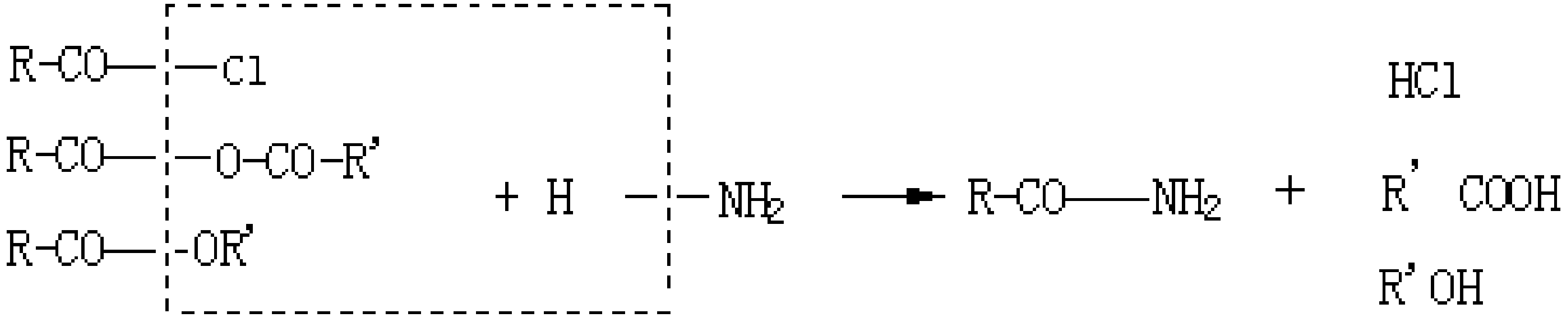
HCl

R'COOH

R'OH

（3）氨解

酰氯、酸酐及酯能进行氨解形成酰胺。



$$\left.\begin{array}{l} R-CO-Cl \\ R-CO-O-CO-R' \\ R-CO-OR' \end{array}\right. + H-NH_2 \longrightarrow R-CO-NH_2 + \left.\begin{array}{l} HCl \\ R'COOH \\ R'OH \end{array}\right.$$

2．还原反应

酰氯、酸酐、酯和酰胺比羧酸易被还原。在氢化铝锂的作用下，它们分别被还原成相应的醇或胺。

$$\begin{array}{lcl}
R{-}CO{-}Cl & & RCH_2OH + HCl \\
R{-}CO{-}O{-}CO{-}R' & \xrightarrow{LiAlH_4} & RCH_2OH + R'CH_2OH \\
R{-}CO{-}O{-}R' & & RCH_2OH + R'OH \\
R{-}CO{-}NH_2 & & RCH_2NH_2
\end{array}$$

- 酯分子中的α—碳原子上的氢（$R—CH_2—CO—OR'$）比较活泼，在醇钠的作用下，α—氢原子与另一分子酯中的烷氧基形成醇，其余的基团则缩合成β—酮酸酯，此反应叫酯缩合反应。例如，两分子的乙酸乙酯在乙醇钠的作用下生成乙酰乙酸乙酯。

$$CH_3\text{-}CO\boxed{O\text{-}C_2H_5 + H}\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}O\text{-}C_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa} CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}O\text{-}C_2H_5 + C_2H_5OH$$

三、重要的羧酸衍生物及其应用

- **自学**

Thank you