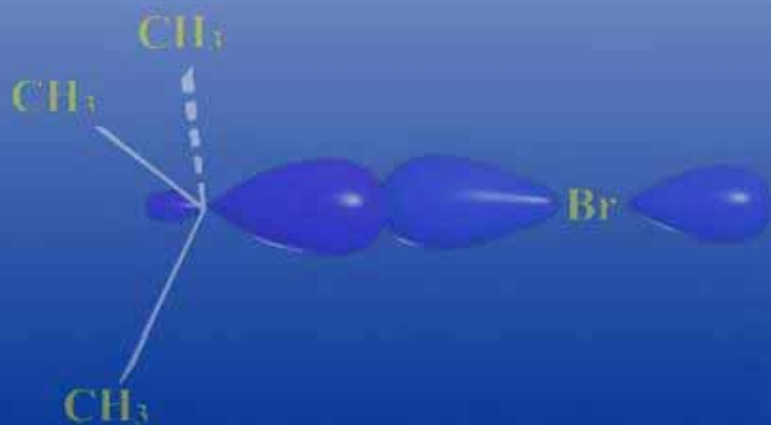


# 第十二章 羧酸



# 第一节 羧酸的分类和命名

分子中含有 - COOH羧基 ( Carboxy group ) 的化合物叫羧酸。

## 一、分类

按与羧酸相连的烃基不同，分为：脂肪酸 ( fatty acids ) ，芳香酸 ；  
饱和酸和不饱和酸。

按羧基的数目不同，分为：一元酸 ( monocarboxylic acids ) ，二元酸  
或多元酸。

一元饱和羧酸称为脂肪酸， $\text{RC}(=\text{O})-$  酰基， $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  羧酸基

## 二、命名

但要注意三点：

系统命名与俗名的联系，如苯甲酸俗名为安息香酸、丁二酸的俗名为琥珀酸等。

用希腊字母表示取代基位次的方法。

含十个碳以上的直链酸命名时要加一个碳字。

## 第二节 饱和一元羧酸的物理性质和光谱性质

### 一、物理性质

#### 1. 物态

C1~C3 有刺激性酸味的液体，溶于水。

C4~C9 有酸腐臭味的油状液体（丁酸为脚臭味），难溶于水。

> C9 腊状固体，无气味。

#### 2. 熔点

有一定规律，随着分子中碳原子数目的增加呈锯齿状的变化。

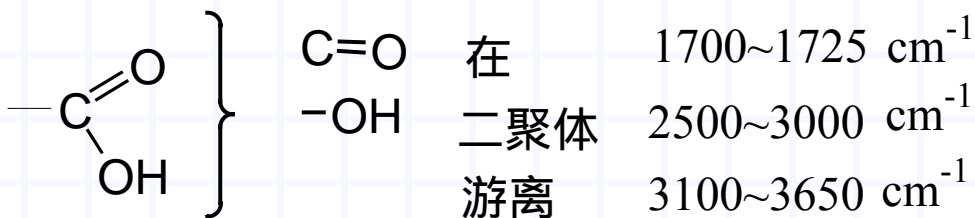
乙酸熔点16.6℃，当室温低于此温度时，立即凝成冰状结晶，故纯乙酸又称为冰醋酸。

#### 3. 沸点

比相应的醇的沸点高。原因：通过氢键形成二聚体。

## 二、羧酸的光谱性质

IR：反映出-C=O和-OH的两个官能团



- OH 在2500 ~ 3000cm<sup>-1</sup>有宽而强的伸缩振动吸收峰。

C=O 1690 ~ 1720cm<sup>-1</sup> C-O 1280 ~ 1315cm<sup>-1</sup>

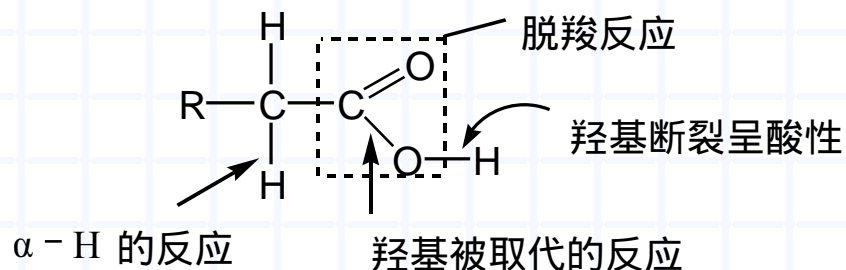
<sup>1</sup>HNMR：-COO-H = 10.5 ~ 12  
HCR<sub>2</sub>COOH δ=2~2.6

### 第三节 羧酸的化学性质

羧酸是由羟基和羰基组成的，羧基是羧酸的官能团，因此要讨论羧酸的性质，必须先剖析羧基的结构。羧基的结构为一个P-共轭体系。当羧基电离成负离子后，氧原子上带一个负电荷，更有利于共轭，故羧酸易离解成负离子。

由于共轭作用，使得羧基不是羰基和羟基的简单加合，所以羧基中既不存在典型的羰基，也不存在着典型的羟基，而是两者互相影响的统一体。

羧酸的性质可从结构上预测，有以下几类：



## 一、酸性

羧酸具有弱酸性，在水溶液中存在着如下平衡：



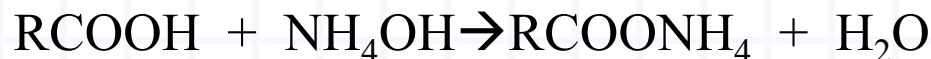
乙酸的离解常数 $K_a$ 为 $1.75 \times 10^{-5}$

甲酸的 $K_a=2.1 \times 10^{-4}$ ， $\text{p}K_a=3.75$

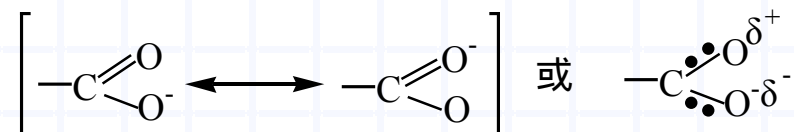
其他一元酸的 $K_a$ 在 $1.1 \sim 1.8 \times 10^{-5}$ 之间， $\text{p}K_a$ 在4.7~5之间。

可见羧酸的酸性小于无机酸而大于碳酸（ $\text{H}_2\text{CO}_3$   $\text{p}K_{a1}=6.73$ ）。

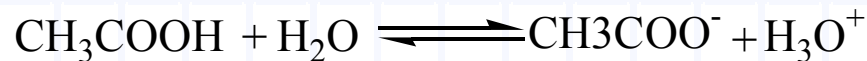
故羧酸能与碱作用成盐，也可分解碳酸盐。此性质可用于醇、酚、酸的鉴别和分离，不溶于水的羧酸既溶于 $\text{NaOH}$ 也溶于 $\text{NaHCO}_3$ ，不溶于水的酚能溶于 $\text{NaOH}$ 不溶于 $\text{NaHCO}_3$ ，不溶于水的醇既不溶于 $\text{NaOH}$ 也溶于 $\text{NaHCO}_3$ 。



如果羧基中的氢解离后，羧酸负离子在下列两个极限结构中共振：



这两个极限式相等，共振所得到的杂化体最稳定，氢负离子易离去而显示酸性。



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K_a = 17.5 \times 10^{-5}$$

$$\text{PK}_a = 4.74$$

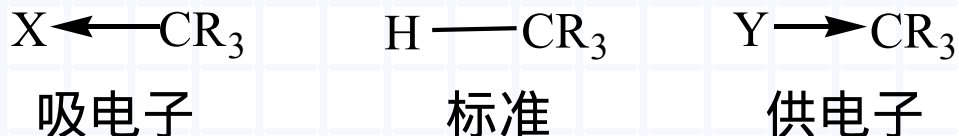
注：1 Pka值愈小，酸性愈强。

2 基团的电子效应对羧酸酸性的影响非常明显。

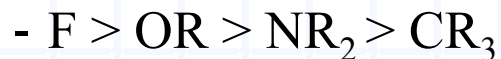
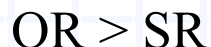
## 影响羧酸酸性的主要因素：

### 1. 电子效应对酸性的影响

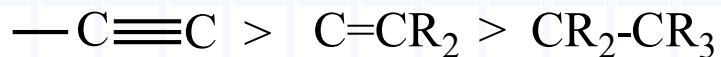
1) 诱导效应 诱导效应式原子键的静电作用。



A 与碳原子直接相连的原子，同一族的随原子序数增加而吸电子诱导效应降低，同一周期自左向右吸电子诱导效应增加。



B 与碳原子直接相连的基团不饱和的程度愈大，吸电子愈强。





C 正电荷具有吸电子诱导效应，负电荷有给电子诱导效应。

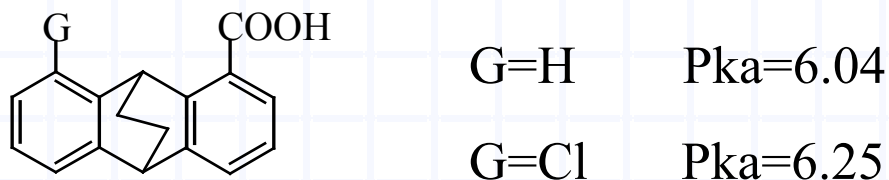
D 与碳直接相连的原子上有配价键，有强吸电子诱导效应。

一般次序为：

吸电子： $\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{C} \equiv \text{C} > \text{OCH}_3 > \text{OH} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{C}=\text{C} > \text{H}$

供电子： $(\text{CH}_3)_3\text{C} > (\text{CH}_3)_2\text{CH} > \text{CH}_3\text{CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{H}$

## 2) 场效应



### 3) 共轭效应

共轭体系中取代基能降低共轭体系的电子密度，吸电子共轭效应。  
增加共轭体系的电子密度，给电子共轭效应。

讨论一下苯环中共轭与诱导同时存在下的情况：

- A 对位为OH，OCH<sub>3</sub>，NH<sub>2</sub>时，共轭效应 > 诱导效应，使酸性减弱。
- B 对位为Cl，Br，I时，共轭效应 < 诱导效应，使酸性增加。
- C 对位为NO<sub>2</sub>，CN来说，酸性增强。
- D 间位，主要是诱导作用。

## 2. 取代基位置对苯甲酸酸性的影响

取代苯甲酸的酸性与取代基的位置、共轭效应与诱导效应的同时存在和影响有关，还有场效应的影响，情况比较复杂。

可大致归纳如下：

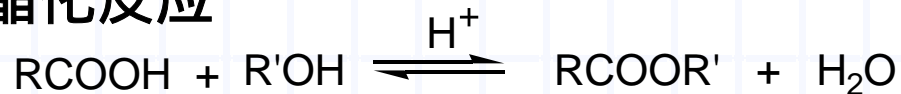
A 邻位取代基（氨基除外）都使苯甲酸的酸性增强（位阻作用破坏了羧基与苯环的共轭）。

B 间位取代基使其酸性增强。

C 对位上是第一类定位基时，酸性减弱；是第二类定位基时，酸性增强。

## 二、羧基上的羟基（OH）的取代反应

### 1. 酯化反应



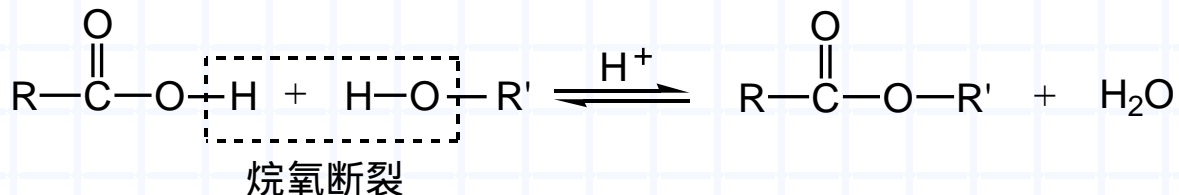
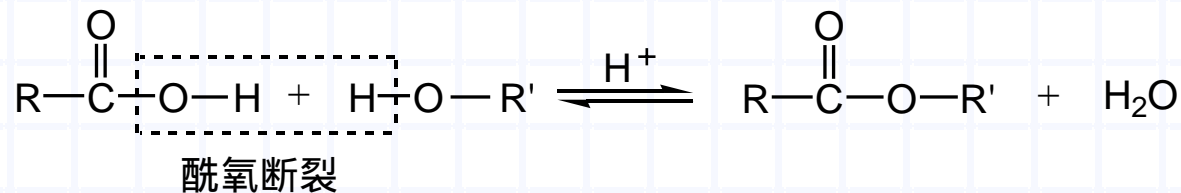
- (1) 酯化反应是可逆反应， $K_c \approx 4$ ，一般只有2/3的转化率。  
提高酯化率的方法：a 增加反应物的浓度（一般是加过量的醇）  
b 移走低沸点的酯或水

- (2) 酯化反应的活性次序：

酸相同时  $\text{CH}_3\text{OH} > \text{RCH}_2\text{OH} > \text{R}_2\text{CHOH} > \text{R}_3\text{COH}$

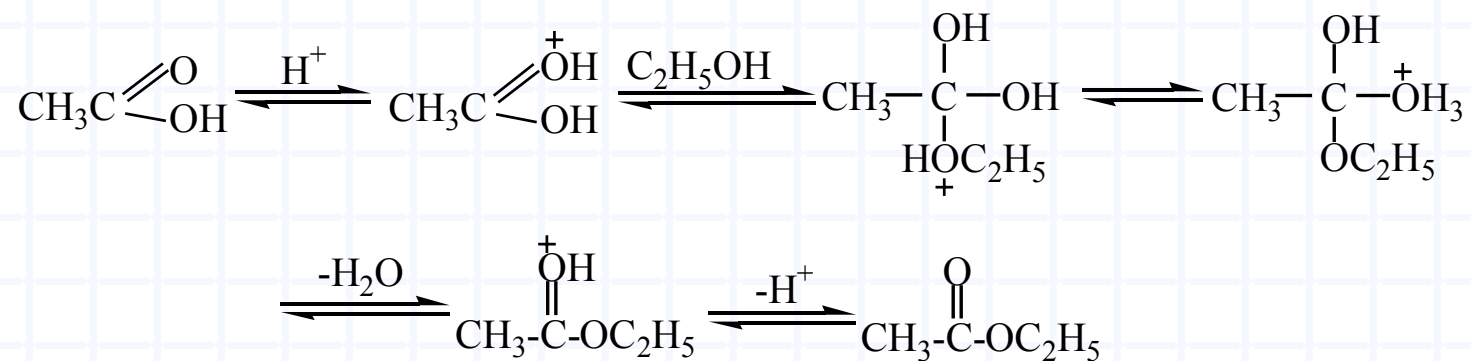
醇相同时  $\text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{RCH}_2\text{COOH} > \text{R}_2\text{CHCOOH} > \text{R}_3\text{CCOOH}$

- (3) 成酯方式



#### (4) 酯化反应历程

1°、2° 醇为酰氧断裂历程，3° 醇（叔醇）为烷氧断裂历程。



#### (5) 羧酸与醇的结构对酯化速度的影响：

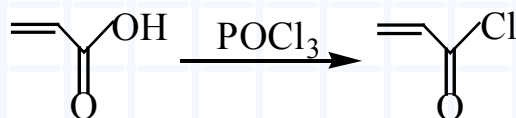
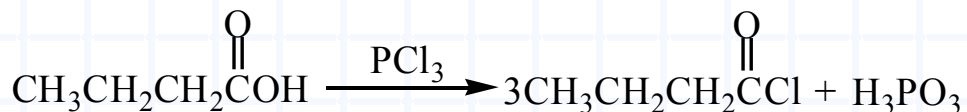
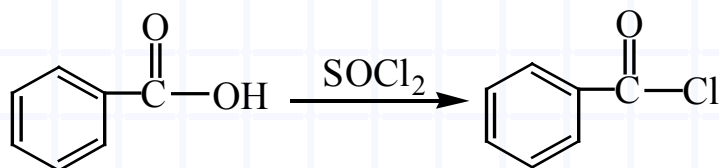
对酸：HCOOH > 1° RCOOH > 2° RCOOH > 3° RCOOH

对醇：1° ROH > 2° ROH > 3° ROH

## 2. 酰卤的生成

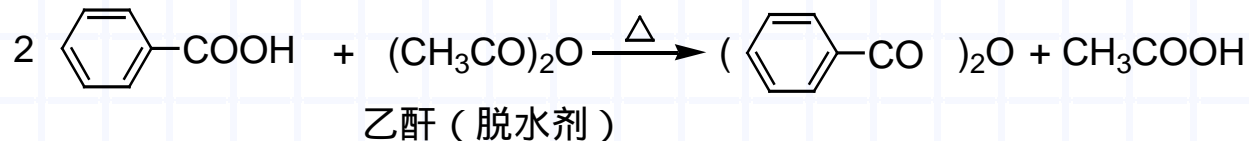
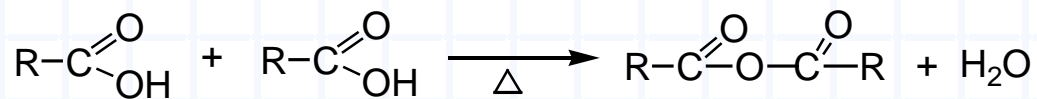
羧酸与 $PX_3$ 、 $PX_5$ 、 $SOCl_2$ 作用则生成酰卤。

三种方法中，方法3的产物纯、易分离，因而产率高。是一种合成酰卤的好方法。



### 3. 酸酐的生成

酸酐在脱水剂作用下加热，脱水生成酸酐。

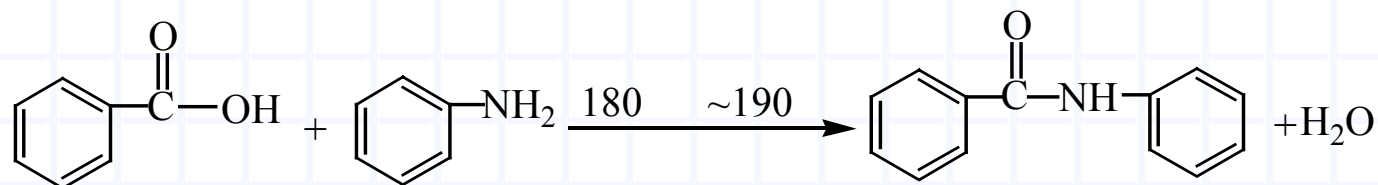


因乙酐能较迅速的与水反应，且价格便宜，生成的乙酸有易除去，因此，常用乙酐作为制备酸酐的脱水剂。

1,4和1,5二元酸不需要任何脱水剂，加热就能脱水生成环状（五元或六元）酸酐。

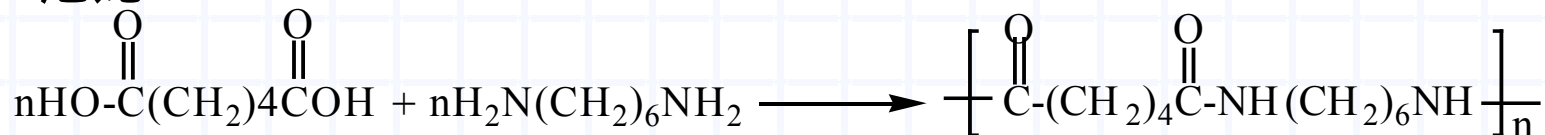
## 4. 酰胺的生成

在羧酸中通入氨气或加入碳酸铵，可得到羧酸铵盐，铵盐热解失水而生成酰胺。



重要的应用：二元酸与二元胺作用形成线性的聚酰胺。

尼龙 - 66：



合成纤维，工程塑料。

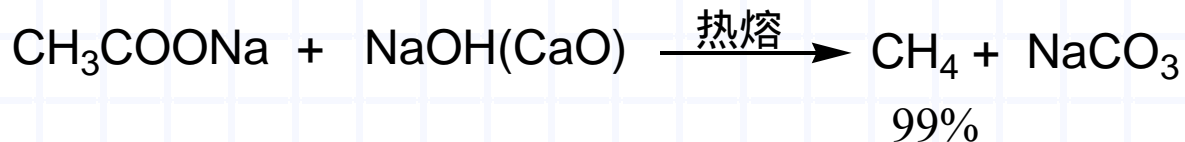
由癸二酸与癸二胺缩聚形成尼龙 - 1010。



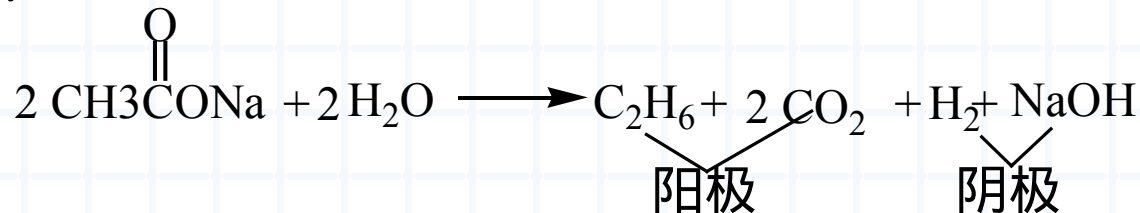
### 三、脱羧反应

羧酸在一定条件下受热可发生脱羧反应

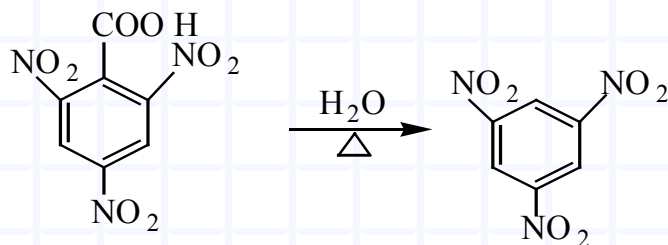
无水醋酸钠和碱石灰混合后强热生成甲烷，是实验室制取甲烷的方法。



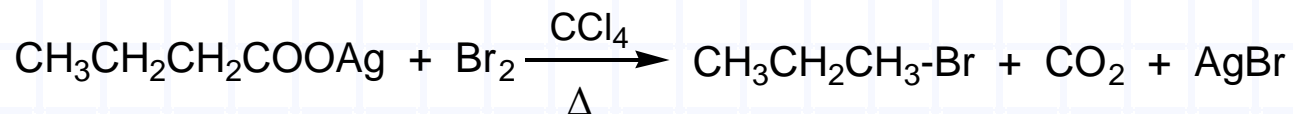
柯尔伯法：



其他直链羧酸盐与碱石灰热熔的产物复杂，无制备意义。芳香的脱羧有合成意义。



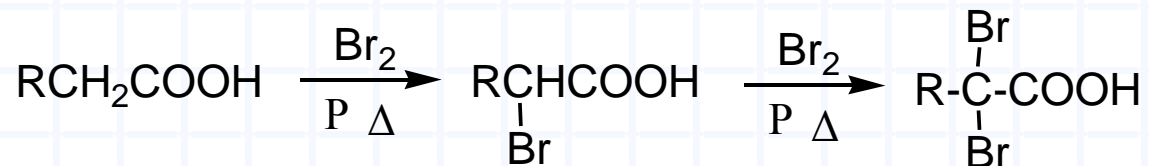
一元羧酸的 碳原子上连有强吸电子基团时，易发生脱羧。  
**洪塞迪克尔**（Hunsdiecker）反应，羧酸的银盐在溴或氯存在下脱羧生成卤代烷的反应。



此反应可用来合成比羧酸少一个碳的卤代烃。

## 四、-H的卤代反应

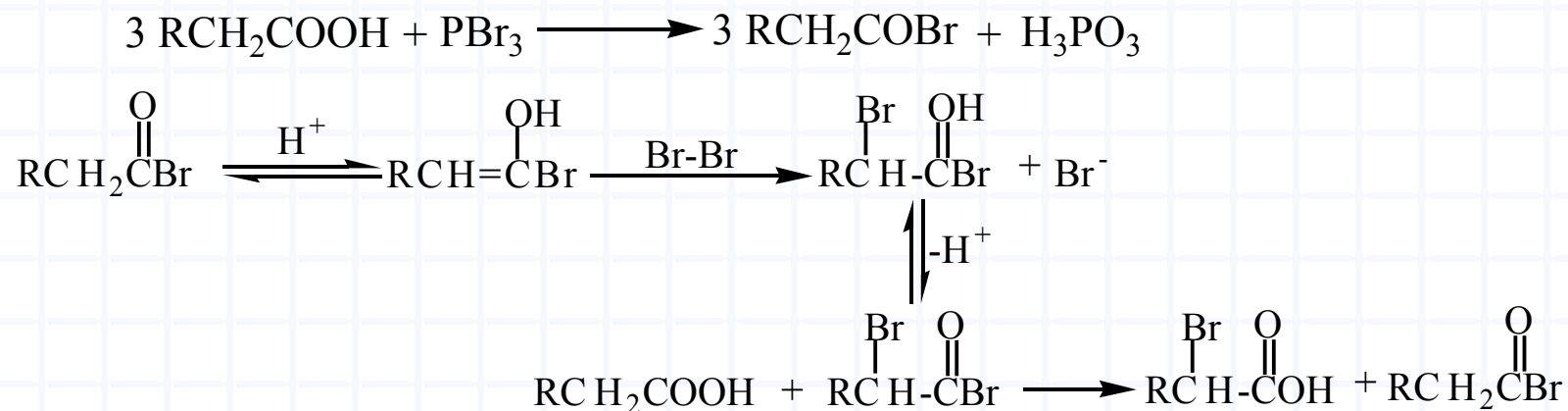
Hell-Volhard-Zelinski Reaction：在催化量的三氯化磷，三溴化磷等催化作用下，卤素顺利取代羧酸的 -H



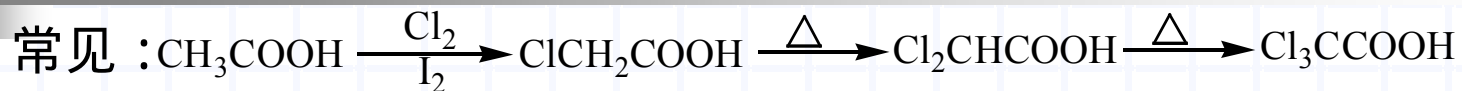
控制条件，反应可停留在一取代阶段。

-卤代酸很活泼，常用来制备 -羟基酸和 -氨基酸。

Mechanism：



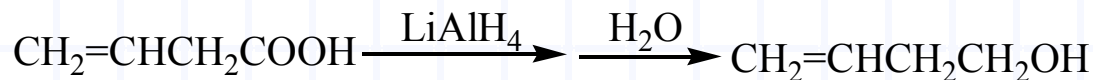
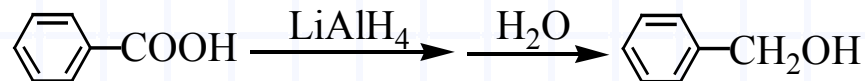
真正的反应是溴与酰溴的烯酸式反应。



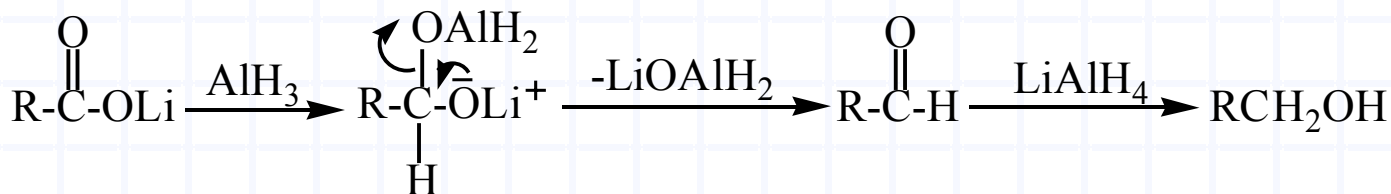
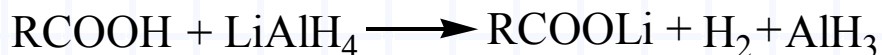
控制氯的含量。

## 五、羧酸的还原

羧酸很难被还原，只能用强还原剂LiAlH<sub>4</sub>才能将其还原为相应的伯醇，但不还原C=C。H<sub>2</sub>/Ni、NaBH<sub>4</sub>等都不能使羧酸还原。乙硼烷也可使羧酸还原成一级醇，但也还原C=C。



Mechanism :



Professor Shang Yongjia

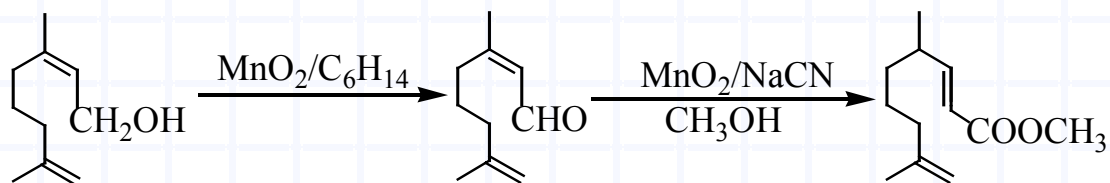
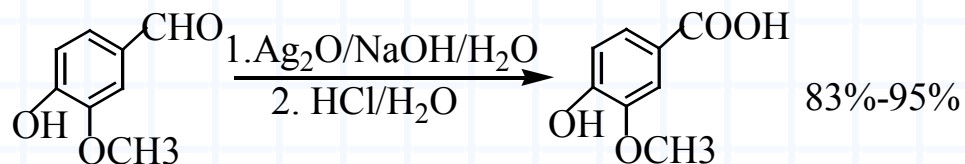
## 第四节 羧酸的来源和制备

来源：羧酸广泛存在与自然界，常见的羧酸几乎都有俗名。自然界的羧酸大都以酯的形式存在于油、脂、蜡中。油、脂、蜡水解后可以得到多种羧酸的混合物。

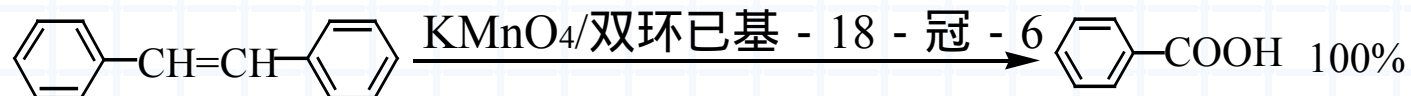
制法：

### 一、氧化法

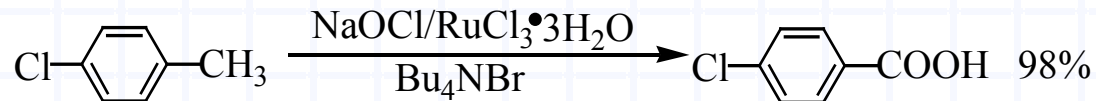
#### 1. 醛、伯醇的氧化



## 2. 烯烃的氧化 (适用于对称烯烃和末端烯烃)



## 3. 芳烃的氧化 (有 -H 芳烃氧化为苯甲酸)



## 4. 碘仿反应制酸 (用于制备特定结构的羧酸)

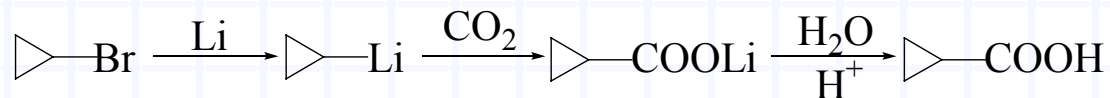
## 二、羧化法

### 1. 格式试剂合成法

格式试剂与二氧化碳加合后，酸化水解得羧酸。

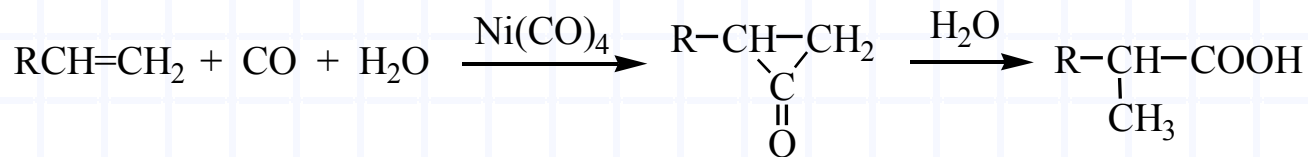


此法用于制备比原料多一个碳的羧酸，但乙烯式卤代烃难反应。有机锂化合物也可合成羧酸。



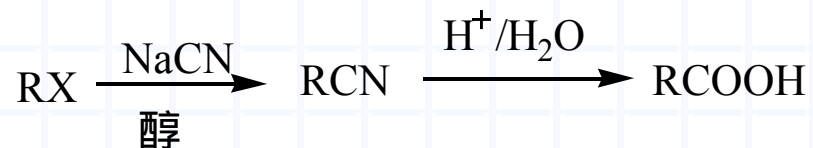
### 2. 烯烃羰基化法

烯烃在 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 催化剂的存在下吸收 $\text{CO}$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 而生成羧酸。



### 三、水解法

1. 腈的水解 (制备比原料多一个碳的羧酸)



此法仅适用于1°RX (2°、3°RX与NaCN作用易发生消除反应)。

2. 羧酸衍生物的水解

油脂和羧酸衍生物得羧酸, 及副产物甘油和醇。

3. 通过丙二酸二乙酯合成各种羧酸。



## 第六节 二元羧酸

### 一、物理性质

1. 物态 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。
2. 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。

### 二、二元羧酸的化学性质

#### 1. 具有羧酸的通性

对酸性而言  $pK_{a1} > pK_{a2}$

#### 2. 二元羧酸受热反应的规律

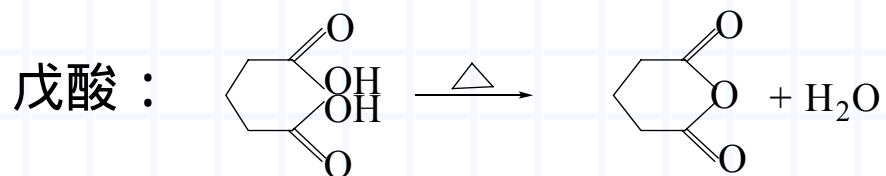
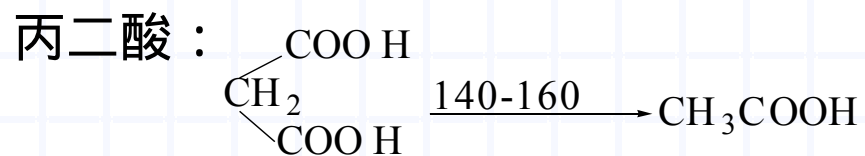
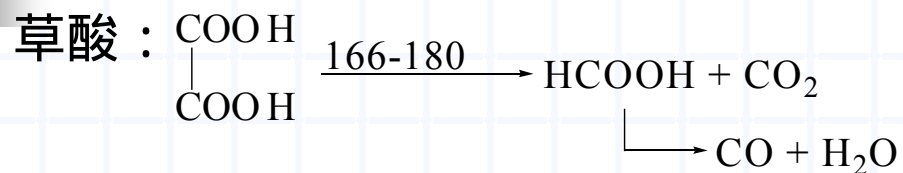
- (1) 乙二酸、丙二酸受热脱羧生成一元酸，
- (2) 丁二酸、戊二酸受热脱水（不脱羧）生成环状酸酐，
- (3) 己二酸、庚二酸受热既脱水又脱羧生成环酮，

#### 3. 与二元醇反应

二元酸与二元醇反应可生成环酯（但仅限于五元环或六元环），也可以生成聚酯。

### 三、重要的二元羧酸

## 热分解反应



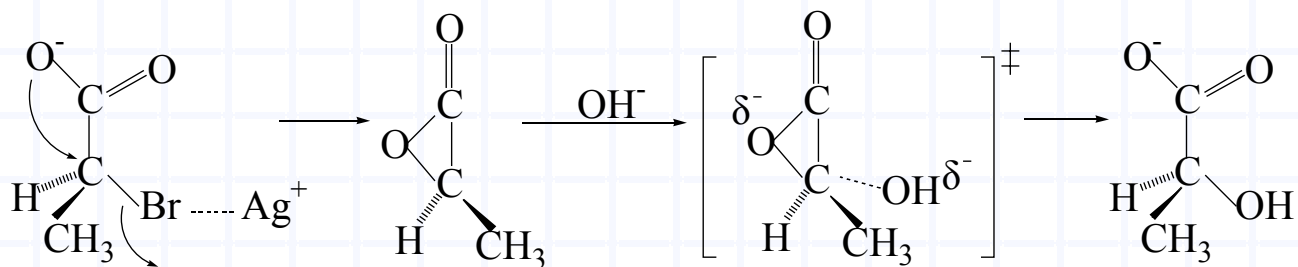
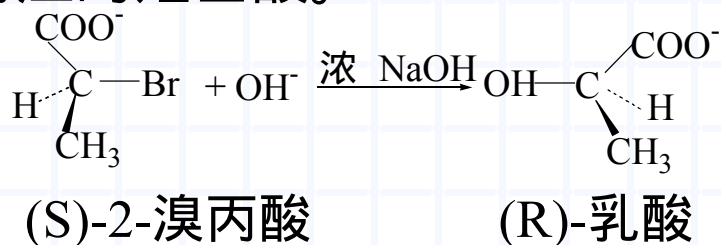
己二酸和庚二酸则生成环酮，庚二酸以上二元酸在加热时生成聚酐。

## 第七节 取代羧酸

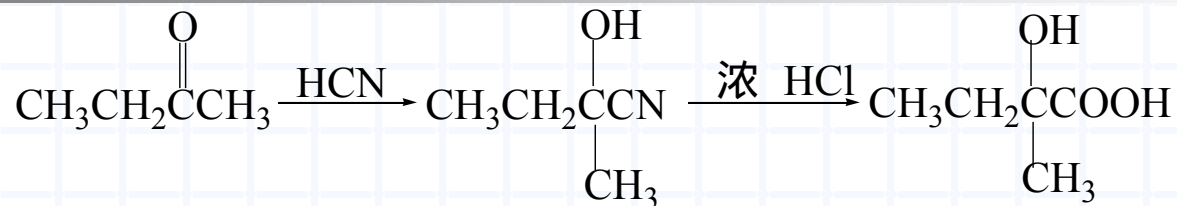
### 一、羟基酸

#### 1. 制法

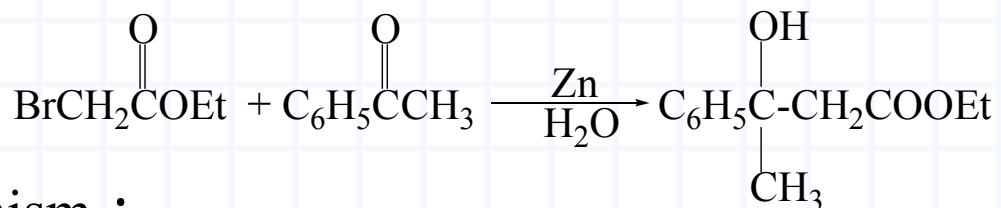
(1) 卤代酸水解 用碱或氢氧化银处理  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{COOH}$  ,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{COO}^-$  等卤代酸时可生成对应的羟基酸。



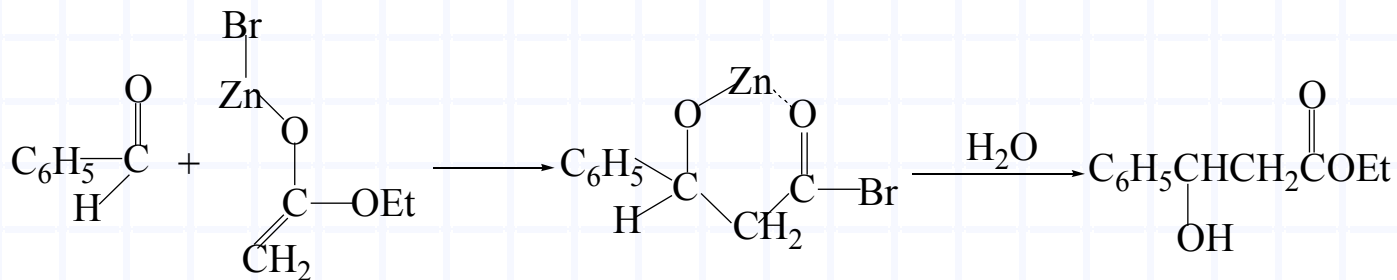
## (2) 氰醇水解 制 $\alpha$ -羟基酸



(3) **列佛尔曼斯基** ( Reformatsky ) 反应 制备  $\alpha$ -羟基酸的方法。  
 $\alpha$ -卤代酸酯在锌粉作用下与醛、酮反应，生成  $\alpha$ -羟基酸酯， $\alpha$ -羟基酸酯水解生成  $\alpha$ -羟基酸。



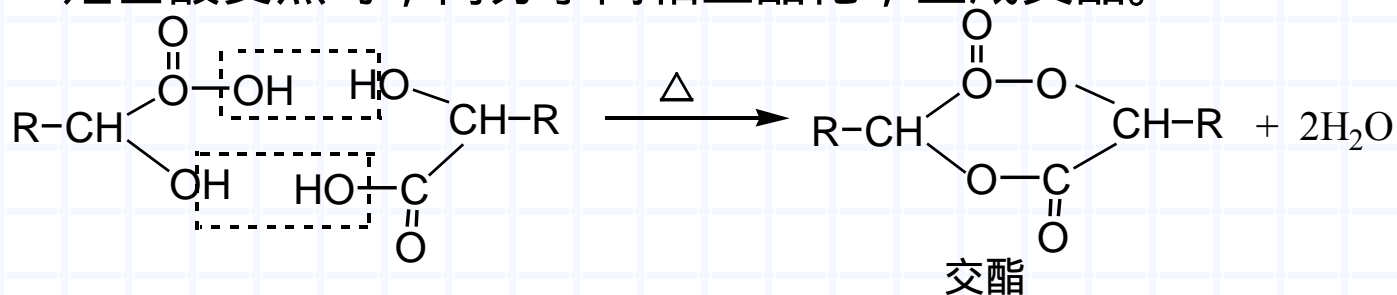
Mechanism :



## 2. 羟基酸的性质

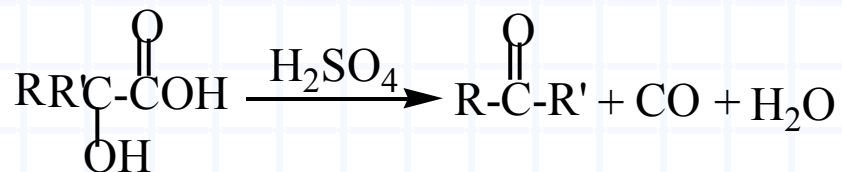
具有醇和酸的共性，也有因羟基和羧基的相对位置的互相影响的特性反应。主要表现在受热反应规律上。

-羟基酸受热时，两分子间相互酯化，生成交酯。



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。

降解：



## 二、羧基酸

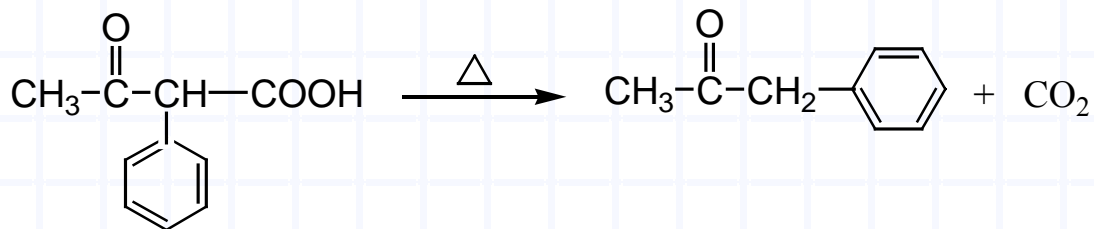
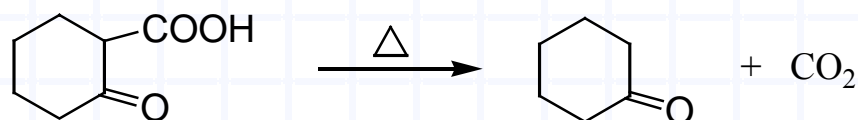
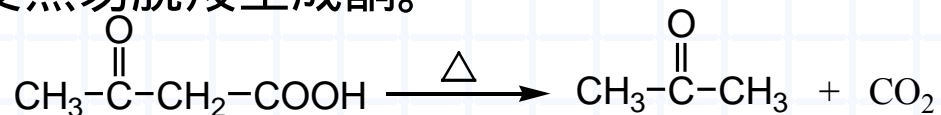
分子中含有羰基，有含有羧基的化合物称为羧基酸，如丙酮酸、3-丁酮酸等。

1.羧基酸具有羰基和羧酸的典型反应。

2.酮酸的特性反应

-与稀硫酸共热时，脱羧生成醛。

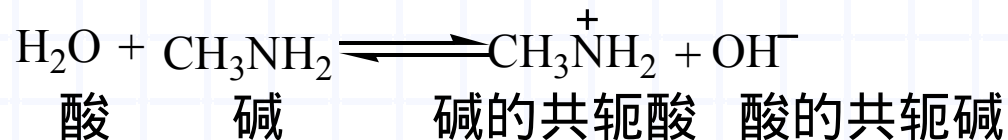
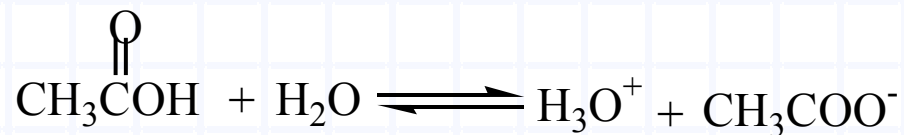
-酮酸受热易脱羧生成酮。



## 第八节 酸碱理论

### 一 勃朗斯德酸碱理论

定义：酸是质子的给予体（给体），碱是质子的接受体（受体）



酸的强度是根据电离常数来测定



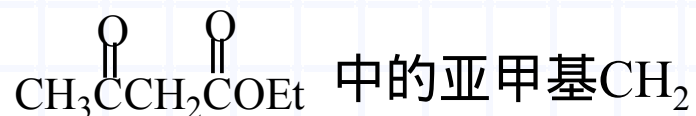
$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

酸的强度可用  $\text{pK}_a = -\lg K_a$  表示，

当  $K_a > 1$ , 则  $\text{pK}_a < 0$  强酸      当  $K_a < 10^{-4}$ , 则  $\text{pK}_a > 4$  弱酸

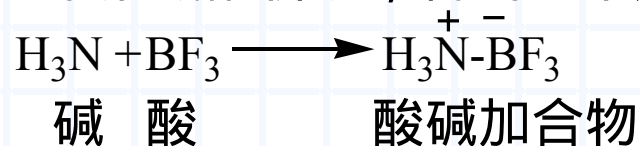
碱的强度可用碱的离解常数  $K_b$  测定，

有机物是很好的酸，如果在C原子旁有吸电子基团，可增加酸性，如：

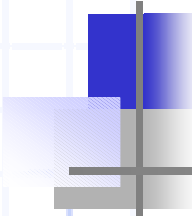


## 二 路易斯的酸碱理论

定义：酸是电子的接受体，碱是电子的给予体，酸碱反应是酸从碱接受一对电子形成配价键，得到一个加合物。如：







常见的路易斯酸： $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OTf})_3$  (分子)； $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  (金属离子)； $\text{R}^+$ ,  $\text{RCO}^+$ ,  $\text{Br}^+$ ,  $\text{NO}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  (正离子)等。

常见的路易斯碱：具有未共享电子对原子的化合物，如： $\text{NH}_3$ ,  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{ROR}$ ,  $\text{RHC}=\text{O}$ ,  $\text{RSH}$ 等，负离子，如： $\text{X}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{RO}^-$ 等，烯或芳烃化合物等。



---

THANK

YOU!



*Professor Shang Yongjia*