

目 录

第十二章 羧酸1	习题33
第一节 羧酸的分类和命名.....1	第十三章 羧酸衍生物35
第二节 饱和一元羧酸的物理性质和光谱性质.....2	第一节 羧酸衍生物.....35
一、羧酸的物理性质.....2	一、分类和命名.....35
二、羧酸的光谱性质.....3	二、羧酸衍生物的光谱性质.....36
第三节 羧酸的化学性质.....4	第二节 酰卤和酸酐.....38
一、酸性.....5	第三节 羧酸酯.....40
二、羧基上的 OH 的取代反应.....6	一、酯的物理性质.....40
三、脱羧反应.....9	二、酯的化学性质.....41
四、 α -H 卤代.....10	三、个别化合物.....44
五、还原.....11	第四节 油脂和合成洗涤剂.....45
第四节 诱导效应和共轭效应.....11	一、油脂.....45
一、诱导效应.....12	二、肥皂和合成洗涤剂.....48
二、共轭效应.....14	三、磷脂和生物膜.....51
第五节 羧酸的来源和制备.....16	第五节 乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯 在有机合成上的应用.....51
一、氧化法.....17	一、乙酰乙酸乙酯.....51
二、羧化法.....18	二、丙二酸二乙酯.....54
三、水解法.....18	三、C-烷基化和 O-烷基化.....55
第六节 重要的一元羧酸.....19	第六节 酰胺.....57
一、甲酸.....19	一、酰胺的物理性质.....57
二、乙酸.....19	二、酰胺的化学性质.....57
三、苯甲酸.....20	第七节 酰基衍生物的水解、氨解、醇解 历程.....59
第七节 二元羧酸.....20	一、酯的水解历程.....59
一、物理性质.....20	二、酰基衍生物的水解、氨解、醇解.....62
二、化学性质.....21	第八节 碳酸衍生物.....63
三、个别二元羧酸.....23	一、碳酰氯(光气).....63
第八节 取代酸.....24	二、碳酸的酰胺.....64
一、羟基酸.....25	第九节 有机合成路线.....66
二、羧基酸.....28	一、碳路的形成.....66
第九节 酸碱理论.....28	二、官能团的引入.....70
一、Brønsted 酸碱理论.....28	三、立体构型的要求.....72
二、Lewis 酸碱理论.....31	

四、合成路线的选择	74
习题	76
第十四章 含氮化合物	78
第一节 硝基化合物	78
一、硝基化合物的命名和结构	78
二、硝基化合物的制备	79
三、硝基化合物的性质	80
第二节 胺	83
一、胺的分类和命名	84
二、胺的物理性质和光谱性质	85
三、胺的立体化学	88
四、胺的化学性质	89
五、胺的制法	99
六、烯胺	105
七、个别化合物	106
第三节 重氮和偶氮化合物	106
一、芳香族重氮化反应	107
二、芳香族重氮盐的性质	108
三、重氮甲烷	111
四、染料	113
第四节 分子重排	117
一、亲核重排	117
二、亲电重排	127
三、游离基重排	127
四、芳香族重排	128
习题	130
第十五章 含硫和含磷有机化合物	133
第一节 硫磷原子的成键特征	133
第二节 含硫有机化合物的主要类型和命名	135
一、结构类型	135
二、命名	136
第三节 硫醇和硫酚	137
一、物理性质和制法	137
二、化学性质	138
第四节 硫醚、亚砷和砷	141
一、硫醚	141
二、亚砷和砷	142
第五节 有机硫试剂在有机合成上的应用	144

一、Raney Ni 脱硫反应	144
二、含 S 碳负离子在有机合成上的应用	145
第六节 磺酸及其衍生物	149
一、磺酸的制备	149
二、磺酸的衍生物	150
三、磺胺药物	153
第七节 含磷有机化合物的分类和命名	154
一、分类	154
二、命名	155
第八节 有机磷化合物的制备	156
一、磷及其衍生物	156
二、磷的含氧酸酯	157
第九节 有机磷化合物的重要反应	157
一、氧化反应	158
二、形成季磷盐的反应	158
三、Wittig 试剂及其反应	159
四、Arbuzov 重排反应	161
第十节 有机磷农药	162
一、有机磷杀虫剂的结构类型	162
二、重要的有机磷杀虫剂的合成方法	162
习题	165
第十六章 元素有机化合物	168
第一节 元素有机化合物的分类和重要性	168
一、分类	168
二、元素有机化合物的重要性	170
第二节 C—M 键的一般合成法	171
一、金属与卤代烃反应	171
二、金属盐与有机金属化合物反应	171
三、烃类的金属化反应	172
四、金属或非金属氢化物与不饱和烃加成	172
五、过渡金属 C—M 键的特殊合成法	173
第三节 有机锂化合物	173
一、结构和性质	173
二、有机锂化合物在有机合成中的应用	175
三、有机铜锂试剂	176
第四节 有机铝化合物	177
一、制法	177
二、结构和性质	178
三、Ziegler-Natta 催化剂	178

四、在有机合成中的应用	179
第五节 有机硼化合物	180
一、二硼烷	180
二、烷基硼	181
三、烷基硼在有机合成中的应用	182
第六节 有机硅化合物	184
一、硅的电子构型及成键特征	184
二、有机硅化合物的类型	185
三、有机硅化合物的制备	186
四、有机硅化合物的重要反应	186
五、硅油、硅橡胶和硅树脂	189
第七节 过渡金属 π 络合物	190
一、过渡金属元素的价电子层构型和成键特征	191
二、不饱和烃 π 络合物	191
三、夹心结构 π 络合物	194
四、过渡金属在烯烃均相催化反应中的应用	196
习题	199
第十七章 周环反应	200
第一节 周环反应的理论	200
一、周环反应	200
二、轨道和成键	201
三、前线轨道理论	203
第二节 电环化反应	204
第三节 环加成反应	208
第四节 σ 键迁移反应	213
习题	218
第十八章 杂环化合物	221
第一节 杂环化合物的分类和命名	221
第二节 五元杂环化合物	222
一、呋喃、噻吩、吡咯杂环的结构	223
二、呋喃、噻吩、吡咯的性质	224
三、糠醛(α -呋喃甲醛)	229
四、呋喃、噻吩、吡咯的制法	230
五、噻唑和咪唑	231
六、吲哚	232
七、喹啉族化合物	234
第三节 六元杂环化合物	235
一、吡啶	236
二、嘧啶	241
三、喹啉	241

四、嘌呤	243
第四节 生物碱	244
一、生物碱的一般性质	244
二、生物碱的提取方法	245
三、生物碱结构的化学测定	247
习题	248
第十九章 碳水化合物	250
第一节 单糖	251
一、单糖的构造式	251
二、单糖的立体构型	253
三、单糖的反应 构型的测定	257
四、单糖的环状结构	265
五、重要单糖和它的衍生物	271
第二节 双糖	273
一、概说	273
二、重要的双糖	274
第三节 多糖	277
一、纤维素及其应用	277
二、淀粉	280
三、糖原	282
习题	283
第二十章 蛋白质和核酸	285
第一节 氨基酸	285
一、氨基酸的结构、命名和分类	285
二、氨基酸的构型	286
三、氨基酸的性质	286
四、氨基酸的制备方法	293
第二节 多肽	295
一、肽和肽键	295
二、多肽结构测定和端基分析	296
三、多肽的合成	299
第三节 蛋白质	302
一、蛋白质的分类、功能和组成	302
二、蛋白质的结构	303
三、蛋白质的性质	309
第四节 酶	312
一、酶的组成	312
二、酶催化反应的特异性	313
三、酶的分类和命名	316
第五节 核酸	316

一、核苷酸	316
二、核酸的结构	322
三、核酸的生物功能	324
习题	326
第二十一章 萜类和甾族化合物	328
第一节 萜类	328
一、萜的涵义和异戊二烯规律	328
二、萜的分类、命名等	329
三、单萜	331
四、倍半萜	335
五、双萜	336
六、三萜	336
七、四萜	337
第二节 甾族化合物	338
一、甾的基本结构和命名	338
二、甾族化合物的立体结构	339
三、甾醇类	340
四、胆酸	341
五、甾型激素	341
第三节 萜类和甾族化合物的生物合成	

与化学合成	342
一、生物合成	342
二、化学合成	343
习题	348
第二十二章 合成高分子化合物	350
第一节 基本概念	350
一、高分子的分子量	350
二、高分子化合物的特点	351
三、高分子化合物的分类和命名	352
第二节 高分子的结构和性能的关系	353
一、高分子的两种基本结构及其性能特点	354
二、高分子化合物的聚集状态	355
第三节 高分子的合成	358
一、加聚反应	358
二、缩聚反应	367
第四节 高分子的应用	372
一、色层分离	373
二、高分子载体的反应	375
习题	377

第十二章 羧 酸

羧酸是含有羧基的含氧有机化合物。它可以看作是烃分子中的氢被羧基(—COOH)取代而成的化合物。它的通式为 RCOOH(甲酸 R=H)。羧酸的官能团是羧基。

第一节 羧酸的分类和命名

羧酸的种类繁多,按照分子中烃基的种类可以分为脂肪族羧酸和芳香族羧酸,饱和羧酸和不饱和羧酸等;按照分子中羧基的数目又可分为一元酸、二元酸及多元酸等。

许多羧酸是从天然产物中得到的,因此常根据来源来命名。例如,甲酸最初是由蒸馏蚂蚁而得到,所以也叫做蚁酸。乙酸存在于食醋中,所以也叫做醋酸。其他如草酸、琥珀酸、苹果酸、柠檬酸等都是根据它们最初的来源命名的。高级一元酸是由脂肪中得到的,因此开链的一元酸又叫做脂肪酸。

脂肪酸在系统命名时选择分子中含羧基最长的碳链作为主链,根据主链上碳原子数目称为某酸,表示侧链与重键的方法与烃基相同,编号则自羧基开始。例如:



丁酸



3,4-二甲基戊酸



3-甲基-2-丁烯酸

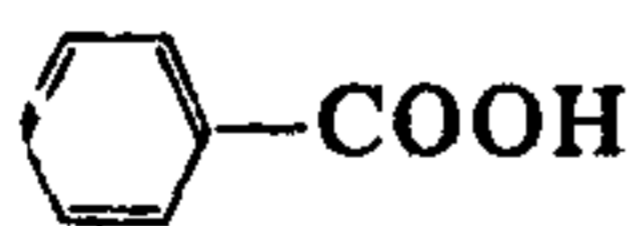


9-十八碳烯酸(油酸)

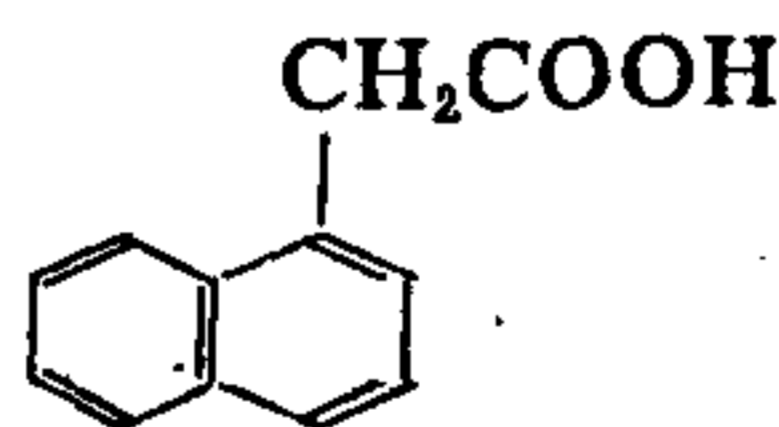


12-羟基-9-十八碳烯酸(蓖麻醇酸)

芳香族羧酸可作为脂肪酸的芳基取代物来命名。例如:



苯甲酸



α-萘乙酸

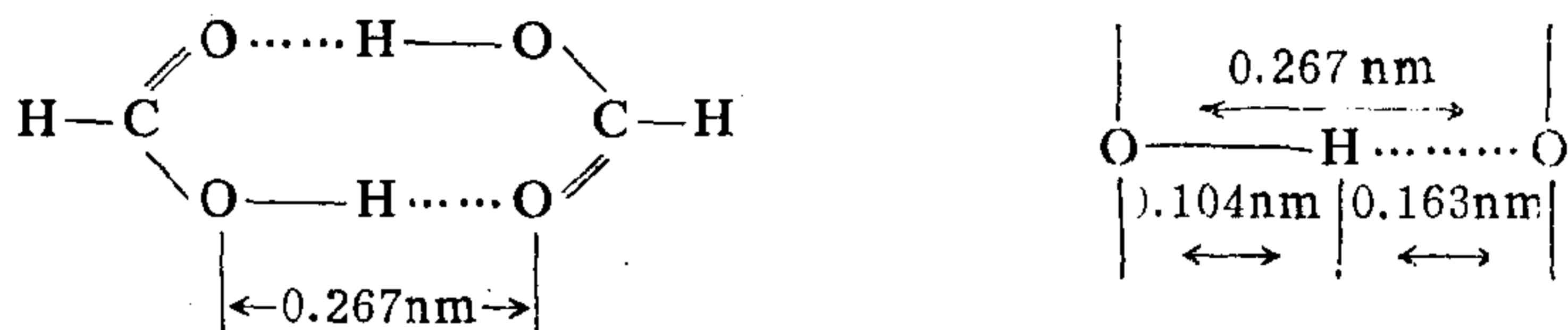
羧酸常用希腊字母来标明位次。即与羧基直接相连的碳原子为α,其余依次β,γ……等,所以要注意的是α位相当于第2位,β位相当于第3位,距羧基最远的为ω位。例如,α-丁烯酸就是2-丁烯酸(CH₃CH=CHCOOH)。另外也常常用符号Δ表示烯键的位次,把双键碳原子的位次写在Δ的右上角。例如,油酸可称为Δ⁹-十八碳烯酸。

第二节 饱和一元羧酸的物理性质和光谱性质

一、羧酸的物理性质

饱和一元羧酸中，甲酸、乙酸、丙酸具有强烈酸味和刺激性。含有四至九个碳原子的具有腐败恶臭，是油状液体，动物的汗液和奶油发酸变坏的气味就是因存有游离正丁酸的缘故。含十个以上碳原子的为石蜡状固体，挥发性很低，没有气味。

饱和一元羧酸的沸点甚至比分子量相似的醇还高。例如，甲酸与乙醇的分子量相同，但乙醇的沸点为 78.5°C ，而甲酸为 100.7°C 。根据电子衍射等方法，测得甲酸分子的二聚体结构如下：



由于氢键的存在，低级的酸甚至在蒸气中也以二聚体的形式存在。甲酸分子间氢键键能为 30kJ/mol ，而乙醇分子间氢键键能则为 25kJ/mol 。

直链饱和一元羧酸的熔点随分子中碳原子数目的增加呈锯齿状的变化，含偶数碳原子酸的熔点比邻近两个奇数碳原子酸的熔点高，这是由于在含偶数碳原子链中，链端甲基和羧基分在链的两边，而在奇数碳原子链中，则在碳链的同一边，前者具有较高的对称性，可使羧酸的晶格更紧密地排列，它们之间具有较大的吸引力，熔点较高。

表 12-1 一元羧酸的物理常数

名称	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	溶解度	$K_a(25^{\circ}\text{C})$
甲酸(蚁酸)	8.4	100.7	∞	1.77×10^{-4}
乙酸(醋酸)	16.6	117.9	∞	1.75×10^{-5}
丙酸	-20.8	140.99	∞	1.3×10^{-5}
正丁酸(酪酸)	-4.26	163.5	∞	1.5×10^{-5}
异丁酸	-46.1	153.2	2.0	1.4×10^{-5}
正戊酸	-59	186.05	3.3	1.6×10^{-5}
异戊酸	-51	174		
正己酸	-2~-1.5	205		
正辛酸	16.5	239		
正癸酸	31.5	270		
十二酸(月桂脂酸)		131 ¹		
十四酸(豆蔻脂酸)	58	250.5 ¹⁰		
十六酸(软脂酸)	63	390		
十八酸(硬脂酸)	71.5~72	360(分解)	0.043	
丙烯酸	13	141.6		

羧酸中的羧基是亲水基团，与水可以形成氢键。低级羧酸(甲酸，乙酸，丙酸)能与水混溶；随着分子量的增加，憎水的烃基愈来愈大，在水中的溶解度迅速减小，最后与烷烃的溶解度相近。高

级脂肪酸都不溶于水,而溶于有机溶剂中。

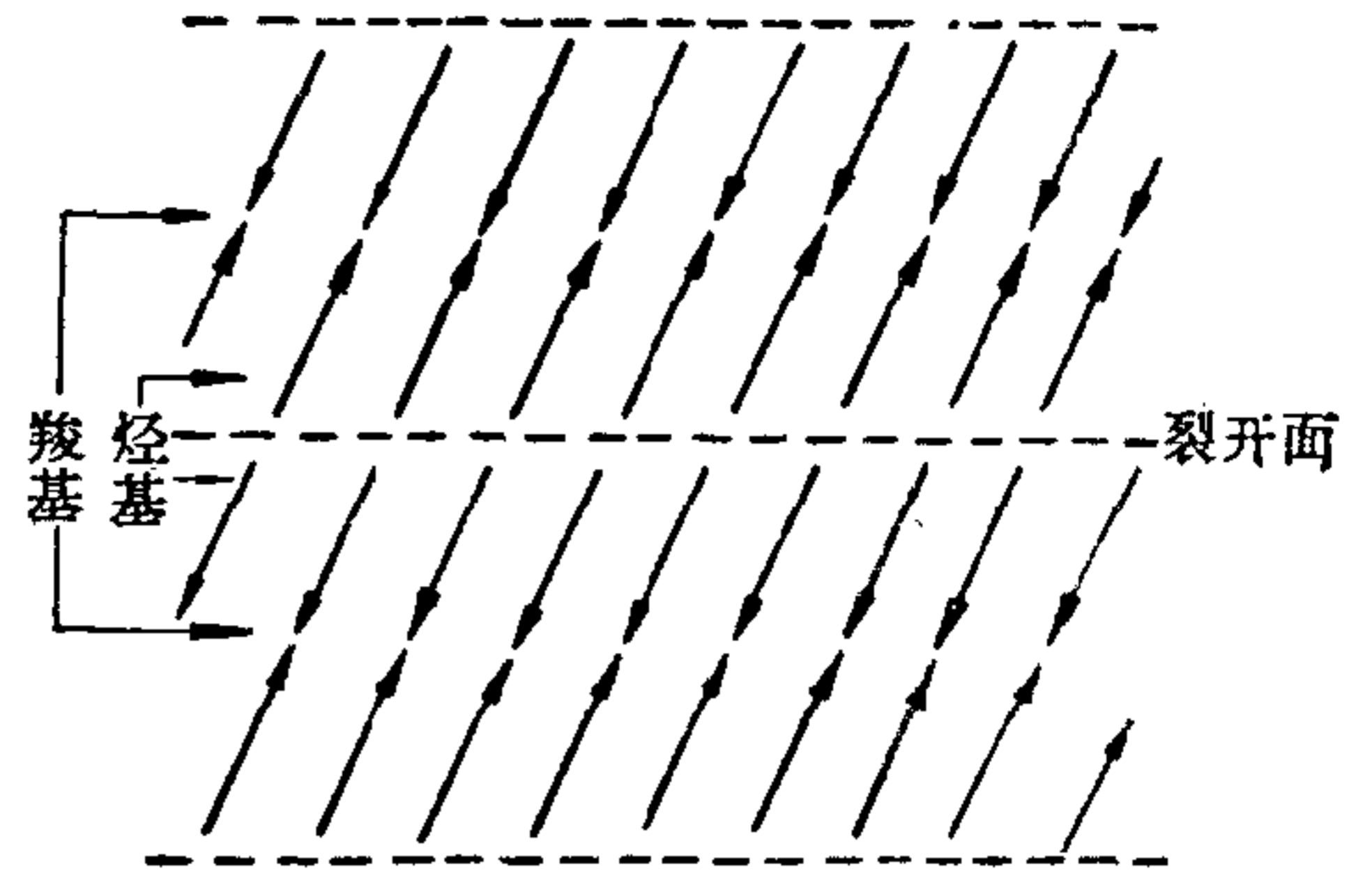
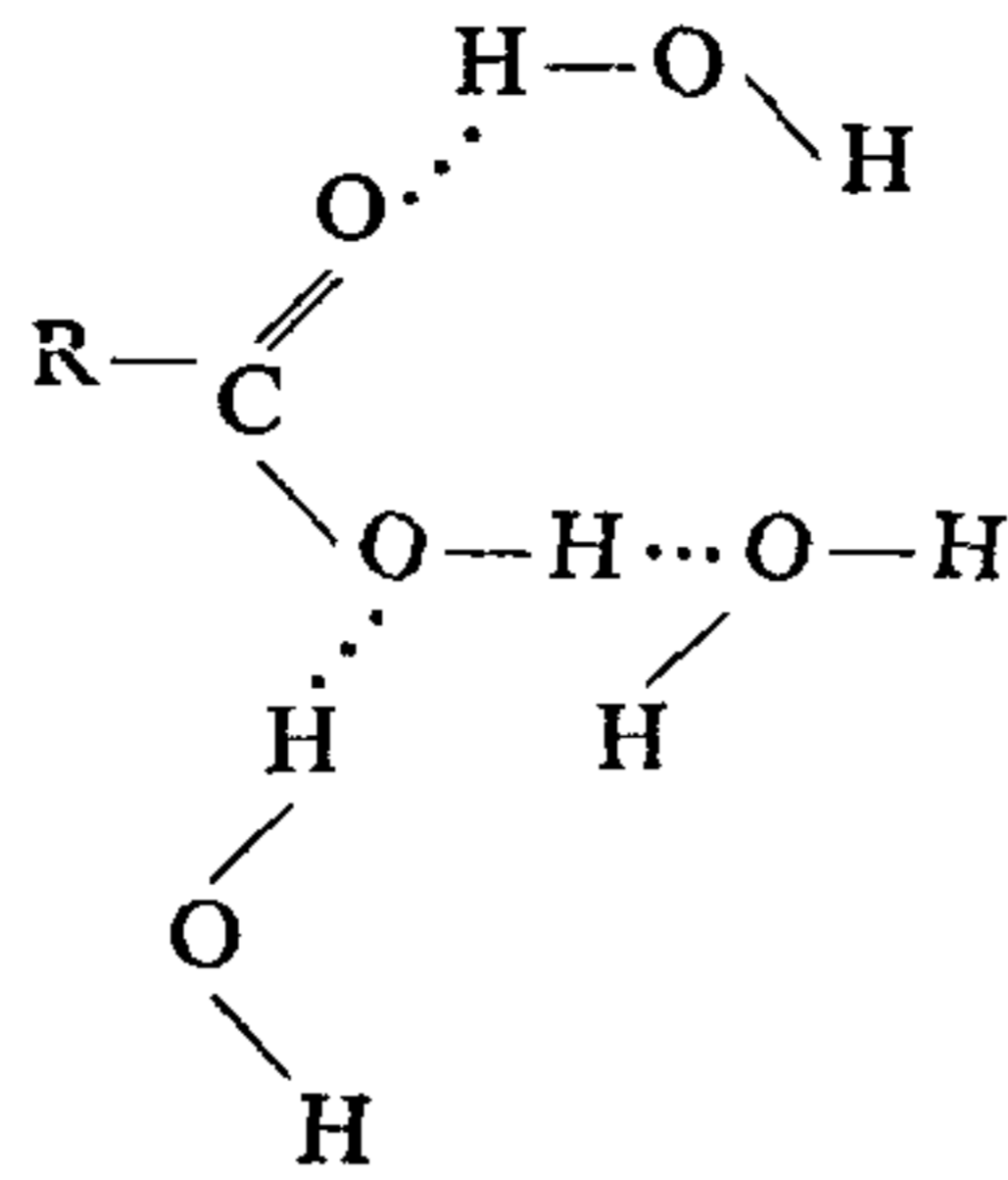


图 12-1 羧酸结晶中碳链的排列

对长链的脂肪酸的 X 射线研究,证明了这些分子中碳链按锯齿形排列,两个分子间羧基以氢键缔合,缔合的双分子有规则的一层一层排列,每一层中间是相互缔合的羧基,引力很强,而层与层之间是以引力微弱的烃基相毗邻,相互之间容易滑动,这也是高级脂肪酸具有润滑性的原因(与石蜡相类似)。

二、羧酸的光谱性质

羧基的红外光谱反映出 $C=O$ 和 $-OH$ 两个结构单元,对于氢键缔合的羧基(二聚体)其 OH 吸收峰在 $2500\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 范围内,是一个强的宽谱带,羧基中 $C=O$ 吸收峰谱带约在 $1700\sim$

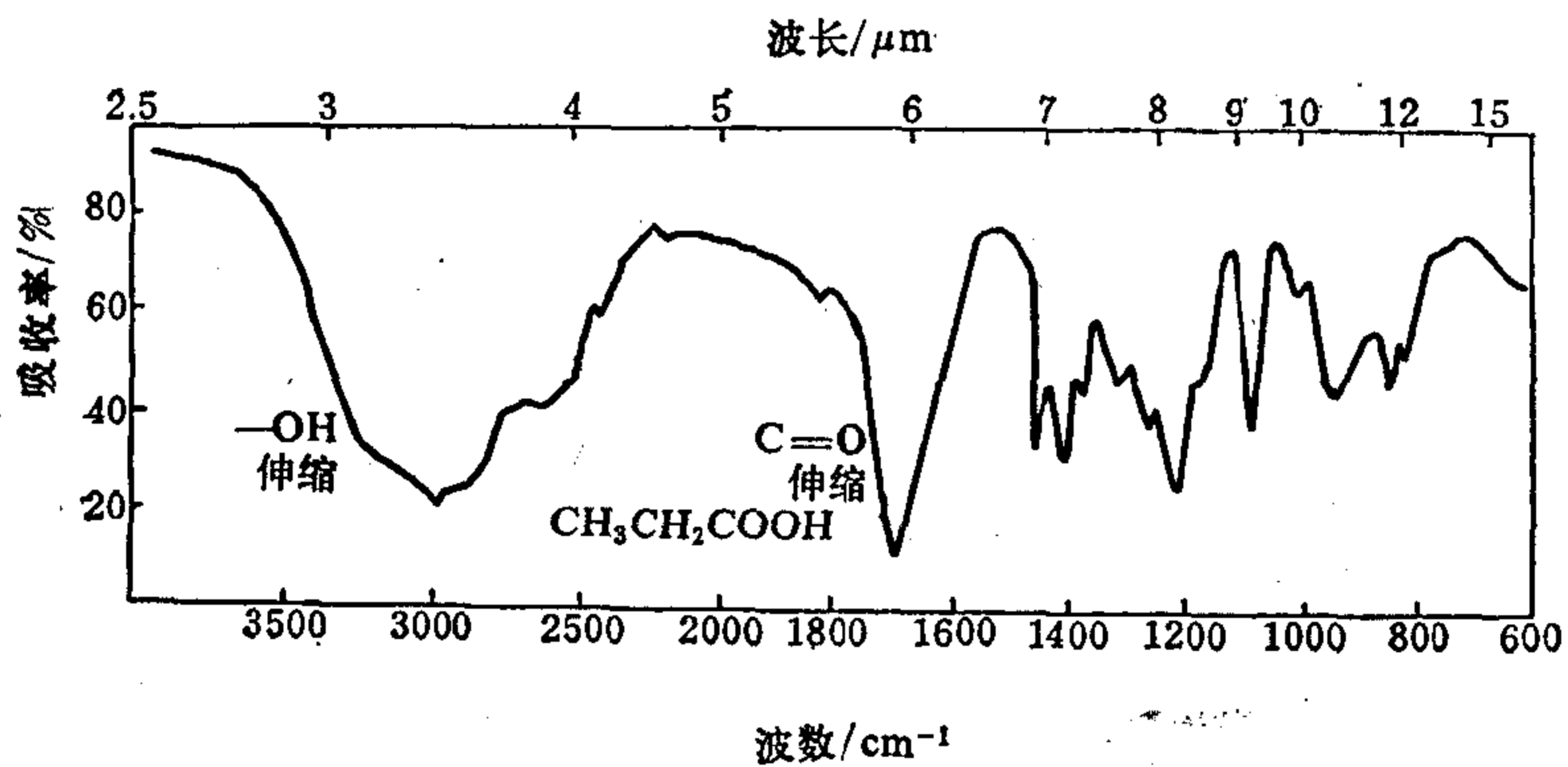


图 12-2 丙酸的 IR 图

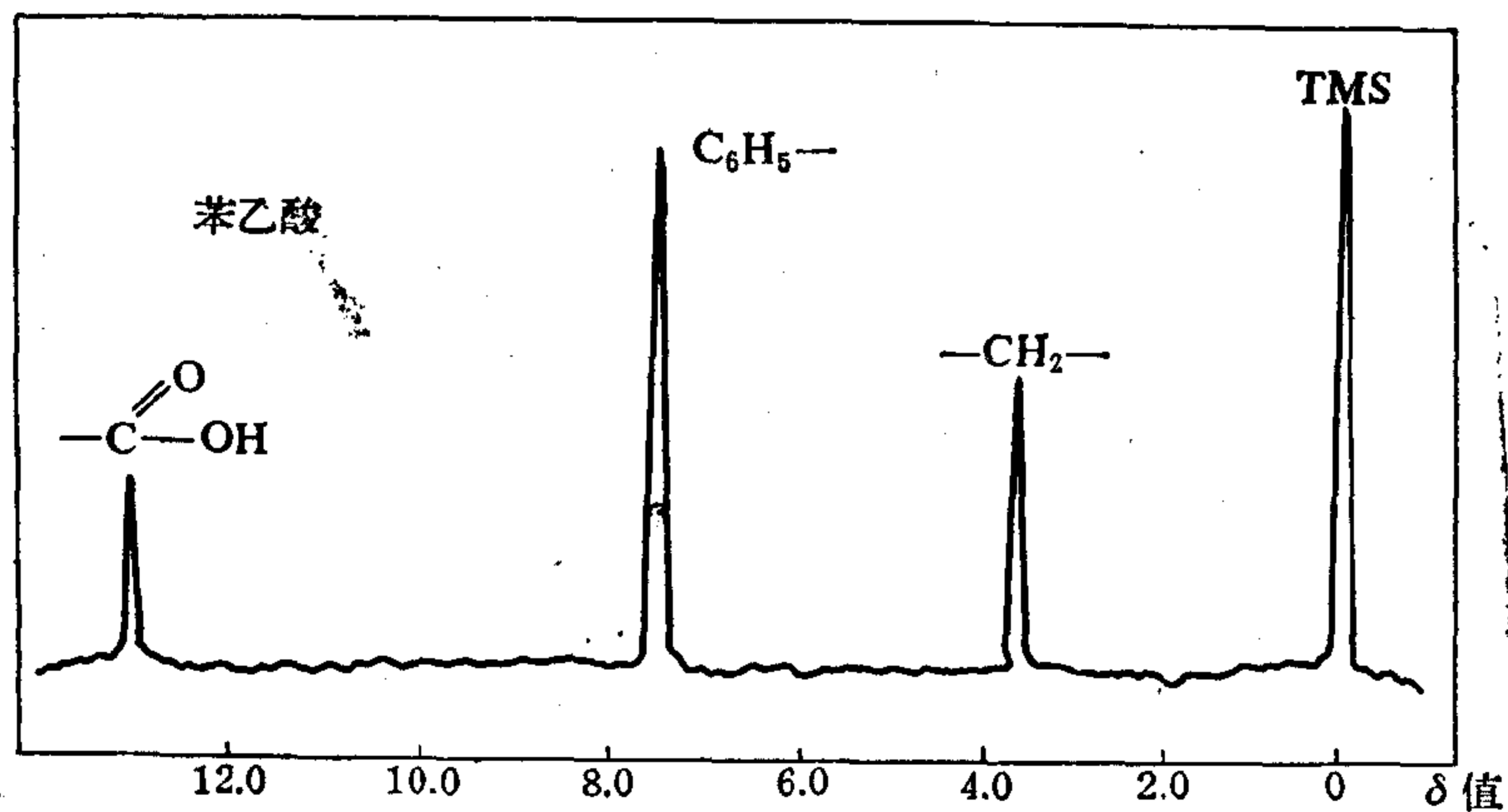


图 12-3 苯乙酸在 CCl_4 中的 NMR 图

1725 cm^{-1} 处, 与醛、酮的羰基相同, 下图为丙酸的红外光谱。

羧酸的核磁共振谱的显著特点是羧基($-\text{COOH}$)的质子具有较大的 δ 值 (10.5~12), 与醇的羟基相比, 其 δ 值要大得多。这可从苯乙酸和苄醇的核磁共振谱的比较中明显地看出来。

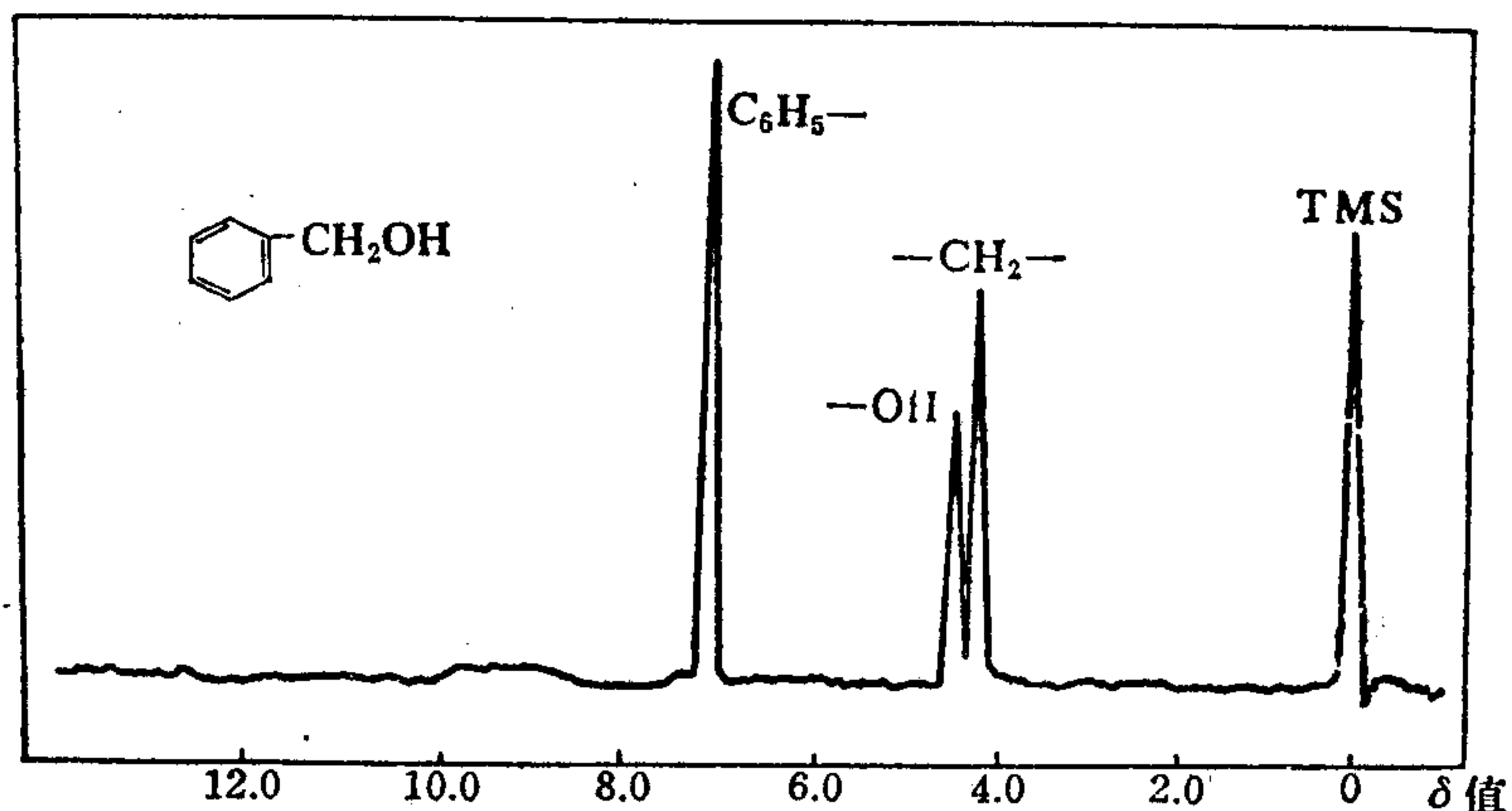


图 12-4 苄醇在 CCl_4 中的 NMR 图

问题 12-1 试估计下列化合物沸点的高低:

丁烷、乙醚、丁醇、丁酸

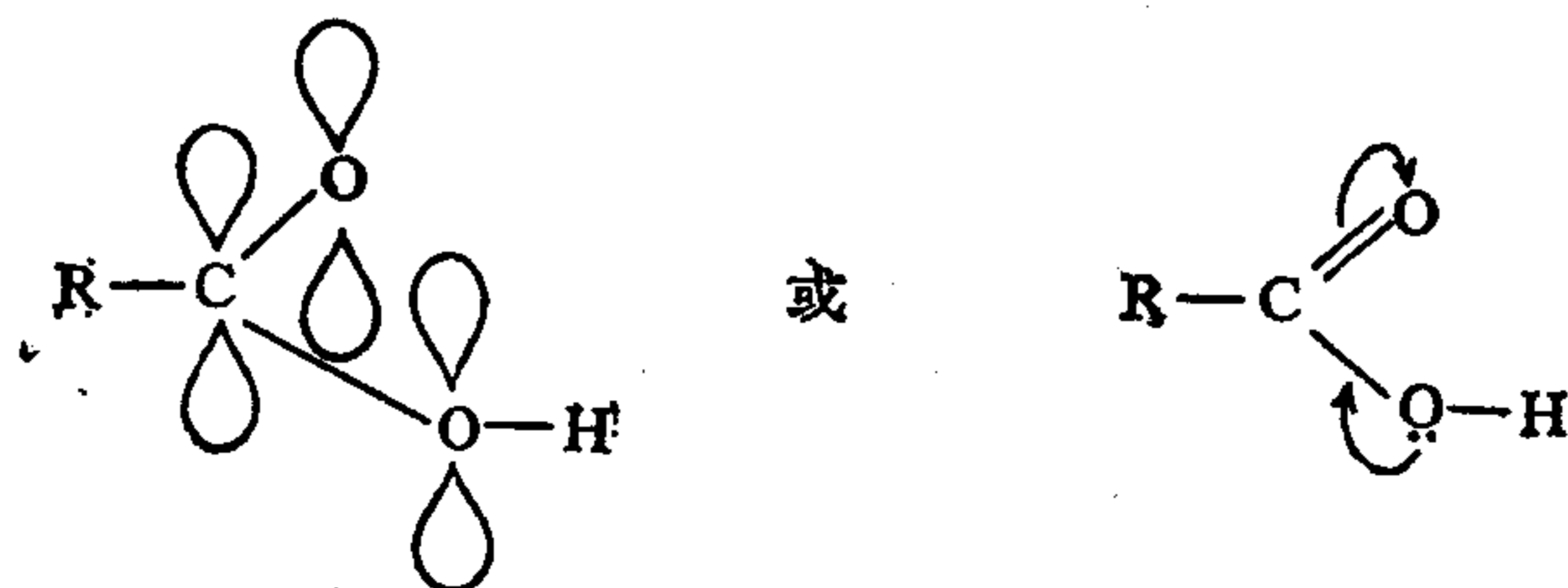
问题 12-2 为什么 5 个碳原子以上的醇、酮、羧酸在水中溶解度变得很小?

第三节 羧酸的化学性质

从羧酸的结构可以看出, 羧基结构中既存在羰基(>C=O), 又存在羟基($-\text{OH}$), 似应表现出羰基和羟基的性质, 但实际上, 并不如此。羧酸与羰基试剂 (H_2NOH 等) 不发生反应, 羧酸的酸性比醇强得多, 因此, 对于羧基的结构必须从羰基与羟基相互影响来看。

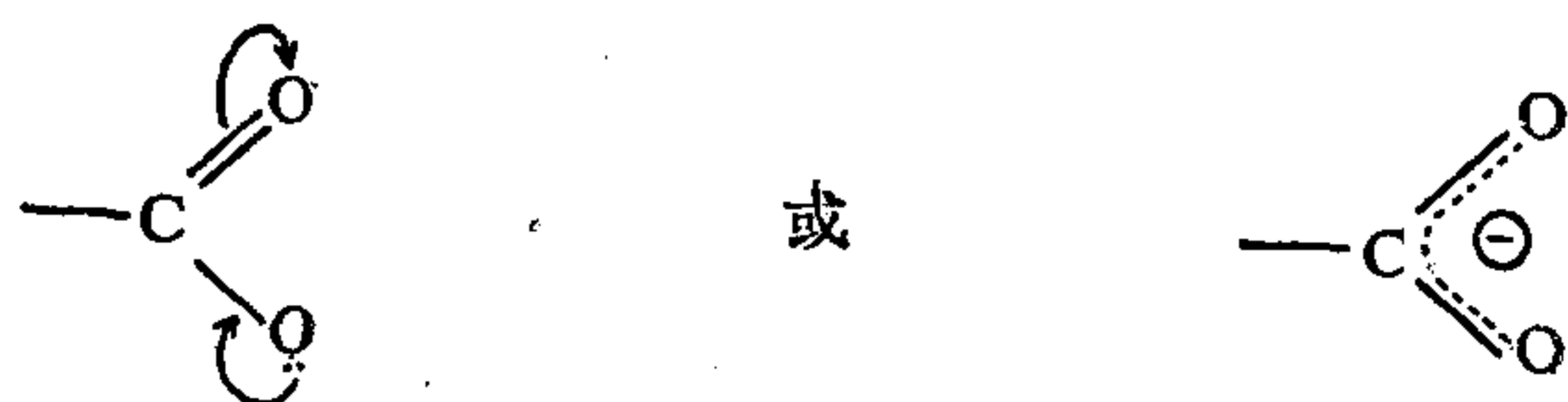
用物理方法测定甲酸中 C=O 和 C-OH 的键长表明, 羧酸中 C=O 键的键长为 0.1245nm, 比普通羰基的键长 (0.122nm) 略长一点, C-OH 键中的碳氧键为 0.131nm, 比醇中的键长 0.143nm 短得多。这表明羧酸中的羰基与羟基间发生了相互影响。

在羧酸分子中, 羧酸碳原子以 sp^2 杂化轨道分别与烃基和两个氧原子形成 3 个 σ 键, 这三个 σ 键是在同一平面上, 剩余的一个 p 电子与氧原子形成 π 键, 构成了羧基中 C=O 的 π 键, 但羧基中的 $-\ddot{\text{O}}\text{H}$ 部分上的氧有一对孤电子, 可与 π 键形成 $p-\pi$ 共轭体系。

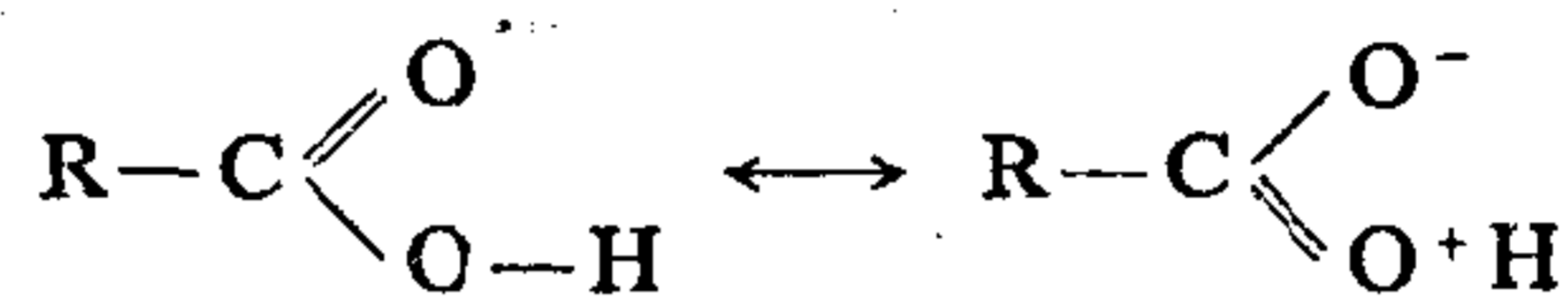


由于 $p-\pi$ 共轭效应,使 $C=O$ 基团失去了典型的羰基性质,也是由于 $p-\pi$ 共轭, $-OH$ 基上的氧原子上的电子云向羰基移动,使氧原子上电子出现的几率密度降低, $O-H$ 间的电子云更靠近氧原子,增强 $O-H$ 键的极性,有利于 OH 基中氢原子的离解,使羧酸比醇的酸性强。

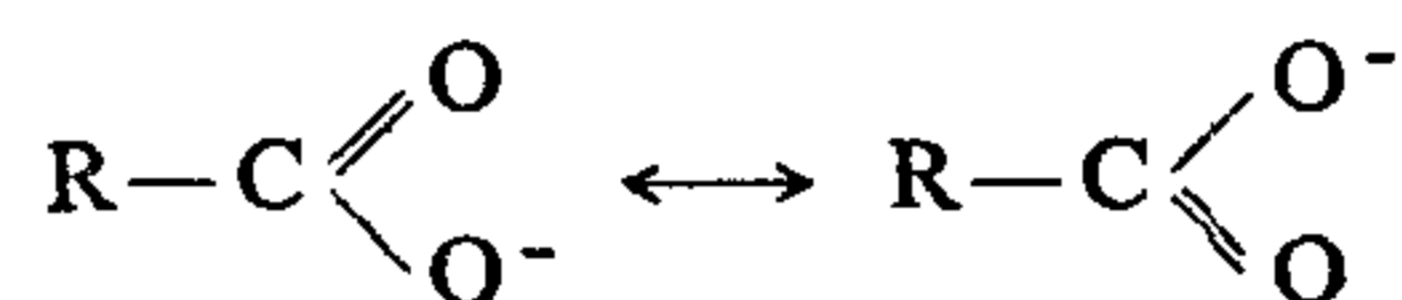
当羧酸离解为羧酸根离子时,经 X 射线对甲酸钠的测定指出,碳氧键的键长是均等的,都等于 0.127nm ,这说明氢原子以质子形式脱离羧基后, $p-\pi$ 共轭作用更完全,键长发生了平均化,使羧酸根离子更为安定。而 $-COO^-$ 基团上负电荷不再集中在一个氧原子上,而是平均分配在两个氧原子上。



共振论认为羧酸为下列两式的共振杂化体。

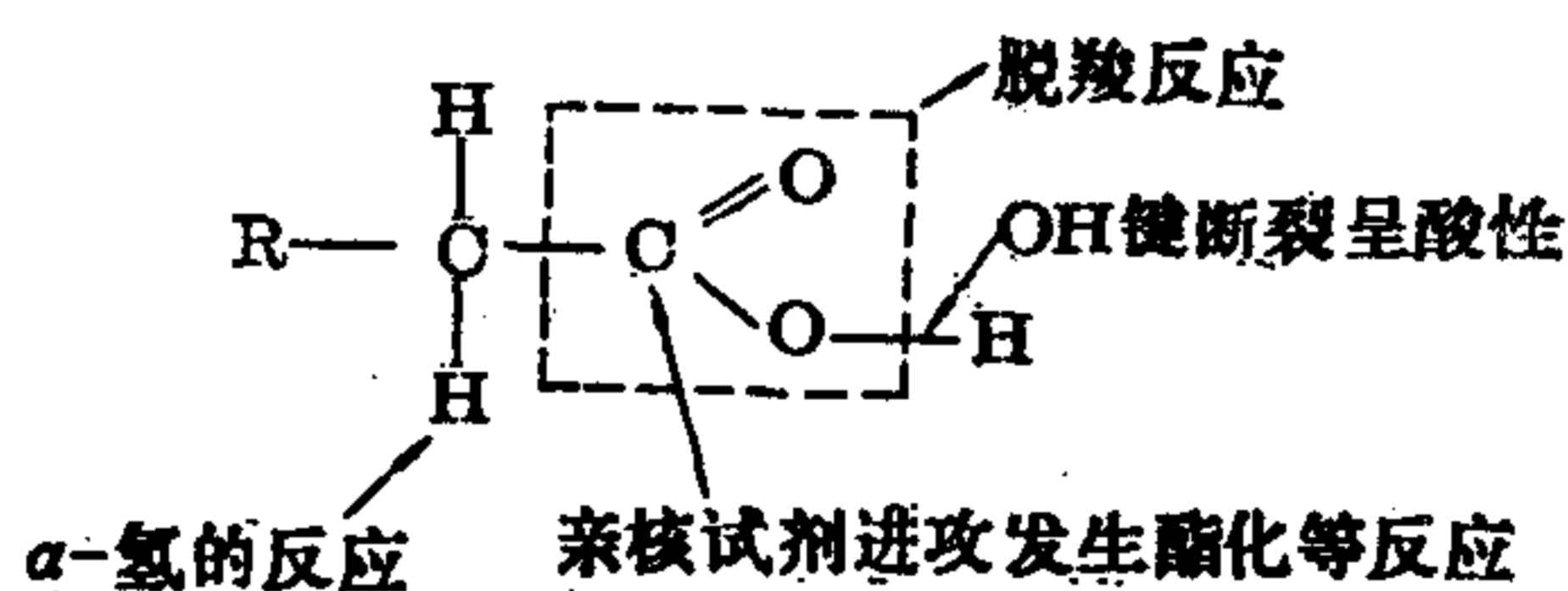


羧酸离解后,羧酸根负离子以下列两个极限式共振。



共振论认为结构相同的式子参与共振时,共振出来的杂化体最稳定。羧酸负离子的两个极限式相同,其共振杂化体降低能量较多,比羧酸稳定,因此羧酸易于离解生成更稳定的羧酸负离子而显出酸性。

根据羧酸结构,它可以发生如下反应:



在羧基中既不存在着典型的羰基,也不存在着典型的羟基,而是两者相互影响的统一体。

一、酸性

羧酸是弱酸,它能与碱中和生成盐和水。



高级脂肪酸盐,在工业上和生活上有很大用处,例如,高级脂肪酸的钠盐和钾盐是肥皂的主要成分,镁盐用于医药工业,钙盐用于油墨工业。

羧酸在水溶液中可以建立如下的平衡:



乙酸的离解常数 K_a 为 1.75×10^{-5} , 如果乙酸的浓度 $[HAc]$ 为 0.1mol/L , 在此稀乙酸的溶液中 $[H^+] = [Ac^-] = x$, 那么

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{x^2}{0.1} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$x = \sqrt{1.75 \times 10^{-5}} = 1.32 \times 10^{-3} = 0.00132$$

也就是说在 1L 浓度为 0.1mol/L 乙酸溶液中, 只含有 0.00132 mol 的质子, 它相当于 1.32% 的分子被离解, 所以乙酸是弱酸。为了比较各种酸的强弱, 通常采用离解常数的负对数来表示, 即 $pK_a = -\log K_a$, 醋酸的 pK_a 为

$$pK_a = -\log 1.75 \times 10^{-5} = 4.76$$

pK_a 值愈小, 酸性则愈强, 羧酸是弱酸, 除甲酸的 pK_a 为 3.75 外, 其他饱和一元羧酸的 pK_a 均在 4.76~5 之间, 比碳酸的酸性 ($pK_a = 7$) 和苯酚的酸性 ($pK_a = 10$) 强些。

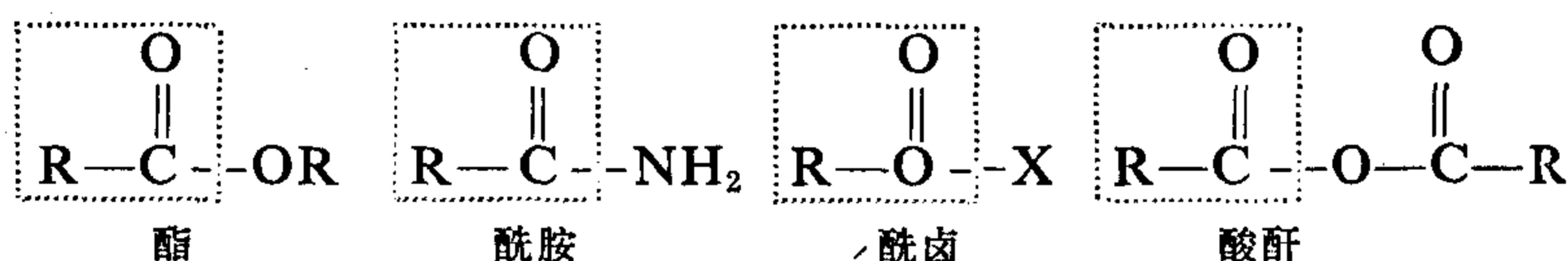
羧酸的中和当量可用酸碱滴定法测得

$$\text{中和当量} = \frac{\text{羧酸样品重量(g)} \times 1000}{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH}} = \frac{\text{羧酸分子量}}{\text{分子中羧基数目}}$$

中和当量与分子中羧基数目相乘即得羧酸的分子量。因此, 中和当量在测定羧酸的结构中有一定用处。

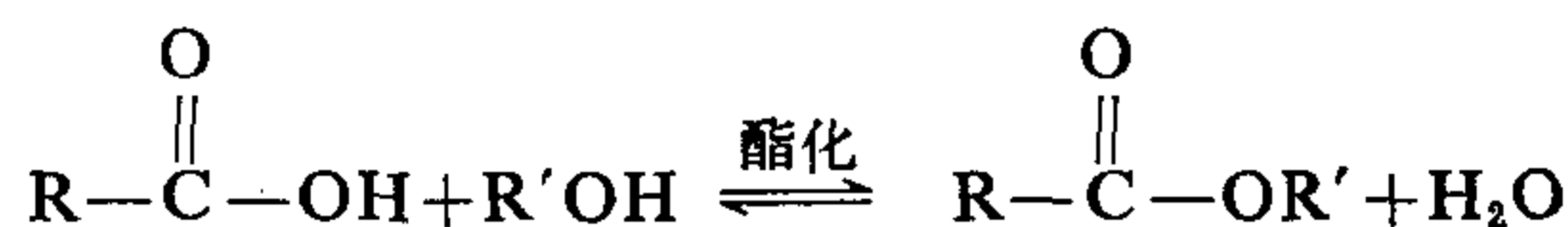
二、羧基上的 OH 的取代反应

羧基上的 OH 原子团可以被一系列原子或基团取代生成羧酸的衍生物。



羧酸分子中除去 OH 基后的剩余部分称为酰基 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$)。

1. 成酯反应 羧酸与醇作用生成酯, 反应进行得很慢, 需用酸催化。



这个反应是可逆的, 当反应进行到一定程度时, 即达到平衡时, 其平衡常数 K 可表示如下:

$$K = \frac{[\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}][\text{ROH}]}$$

对乙醇和乙酸的酯化反应来说, $K = 4$, 下面根据平衡常数计算等摩尔的乙醇和乙酸酯化反应进行的极限。



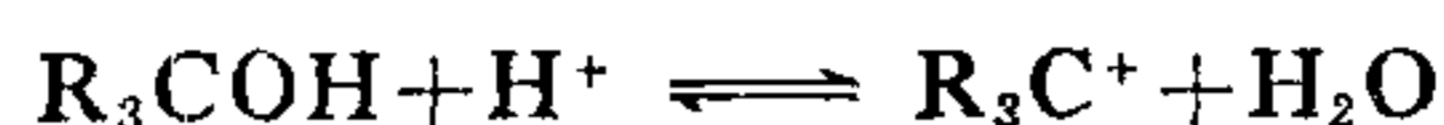
起始浓度	1	1	0	0
平衡浓度	1-x	1-x	x	x

$$K = \frac{[x][x]}{[1-x][1-x]} = \frac{x^2}{(1-x)^2} = 4$$

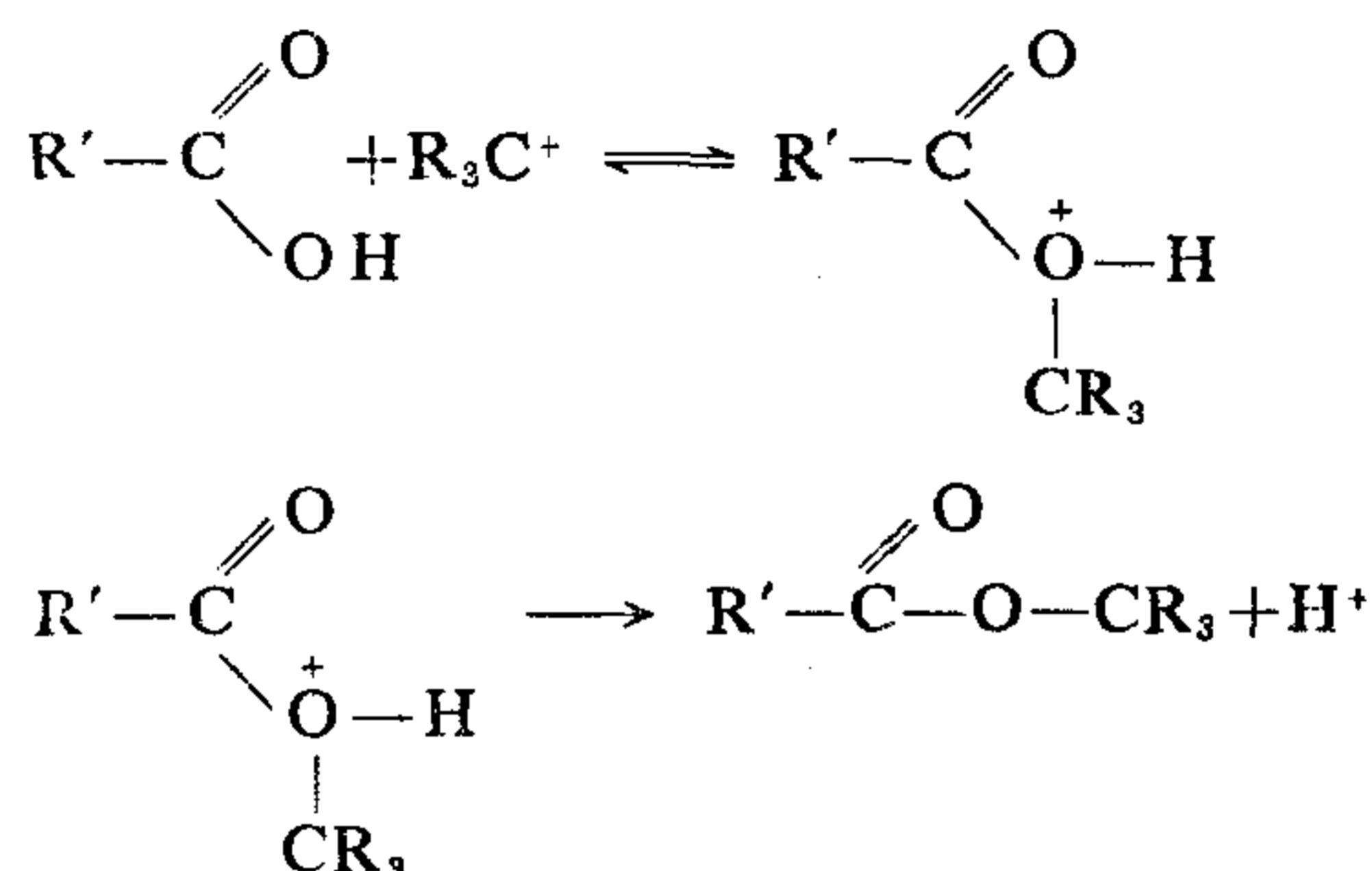
$$x = \frac{2}{3} = 0.666$$

从表中可以看出,羧酸中烃基的结构越庞大,酯化反应速度越慢。这种现象可用空间位阻来解释。因为烃基的支链增多,烃基在空间占有的位置也增大,以致阻碍了亲核试剂进攻羧酸上的碳原子,影响了酯化反应速率。在有机合成中,空间效应和电子效应一样,是一个很重要的影响因素。

但酯化在少数情况下也有按②式进行的。例如,第三醇酯化时,在酸催化下叔醇容易产生碳正离子。

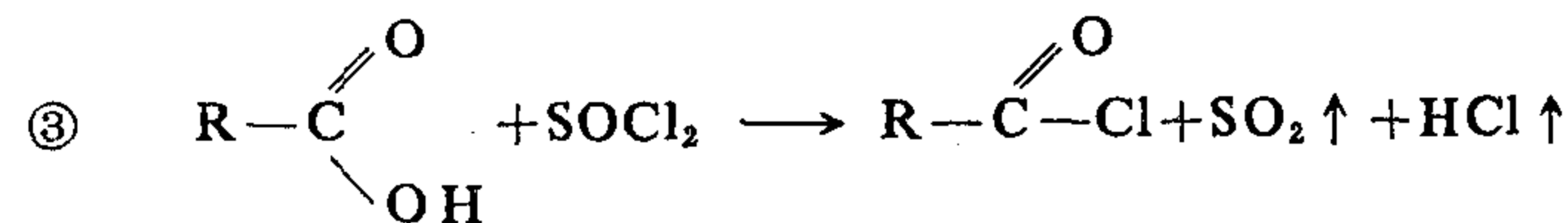
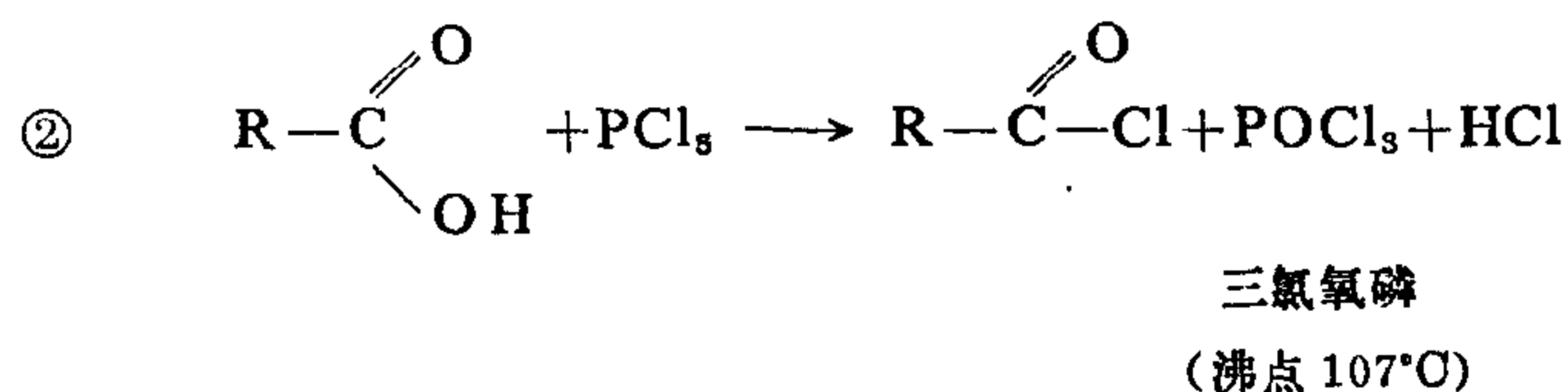
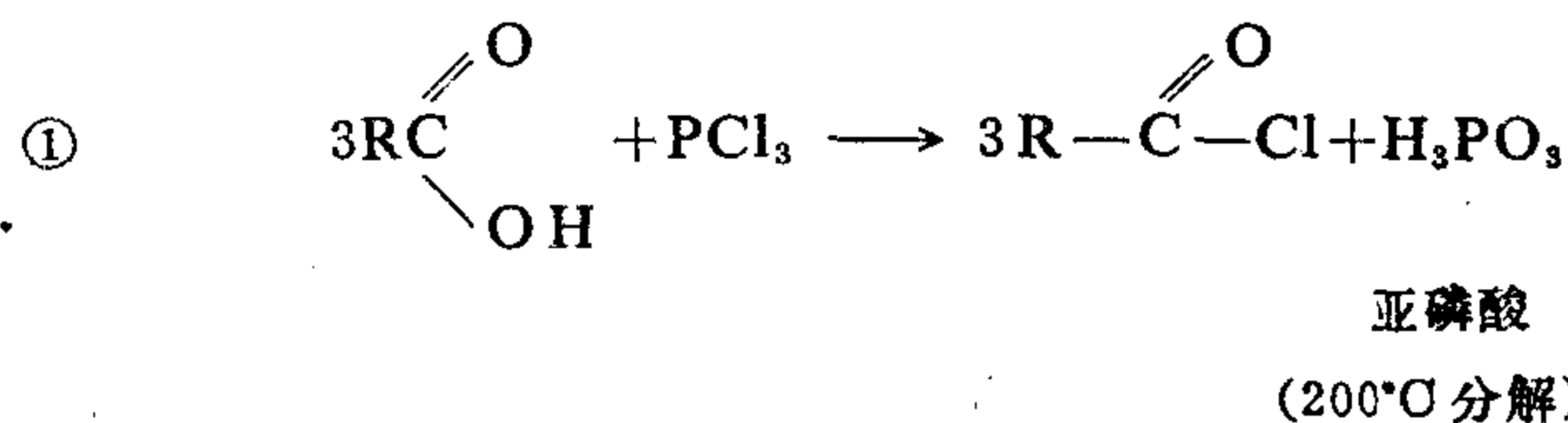


碳正离子与羧酸生成氧盐,再脱去质子生成酯。



故第三醇的酯化是按烷氧键断裂方式进行的。关于酯化的历程在酯的水解一节中还要进一步讨论。

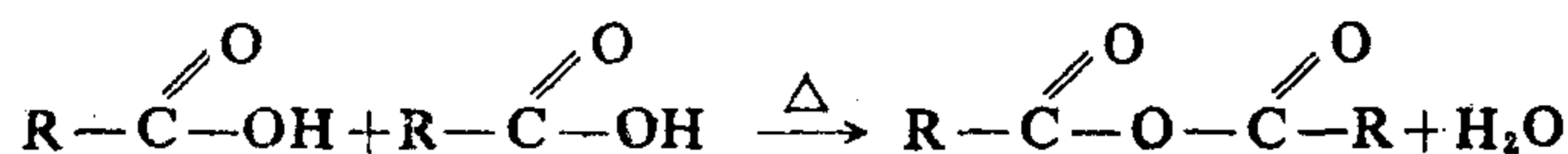
2. 成酰卤反应 羧酸中的羟基可被卤素取代而生成酰卤,所用的试剂为 PX_3 、 PX_5 、 $SOCl_2$ 。与醇不同, HX 不能使酸变成酰卤。



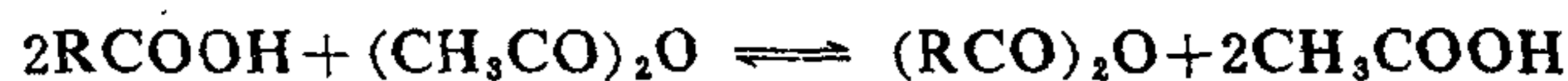
酰氯很活泼,容易水解,通常将产物用蒸馏法分离。如果产物是低沸点的酰氯(如乙酰氯,沸点 52°C)可用①法合成,因用蒸馏法可与亚磷酸分离。如制备高沸点酰氯(如苯甲酰氯,沸点 197°C)则用②法合成,可先蒸去三氯氧磷。亚硫酰氯法副产物是气体,对两种情况都可适用。

酰卤是一类很重要的有机试剂,

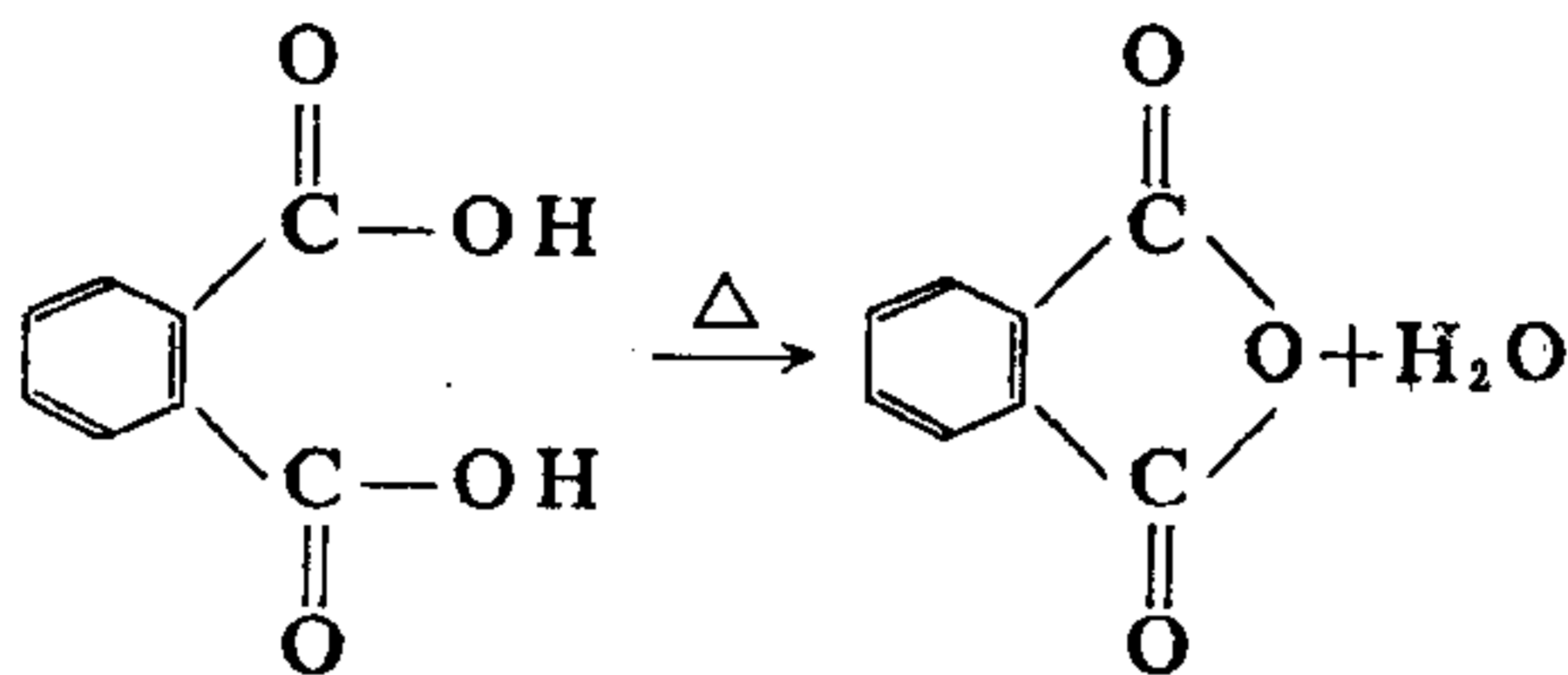
3. 成酸酐反应 羧酸在脱水剂(如五氧化二磷)作用下或加热失水而生成酸酐。



这个反应产量很低,一般是将羧酸与乙酸酐共热,生成较高级的酸酐。



具有五元环或六元环的酸酐,可由二元羧酸加热分子内失水而得。例如,邻苯二甲酸酐可由邻苯二甲酸加热得到。



4. 成酰胺反应 在羧酸中通入氨气或加入碳酸铵,可以得到羧酸的铵盐,铵盐热解失水而变成酰胺。

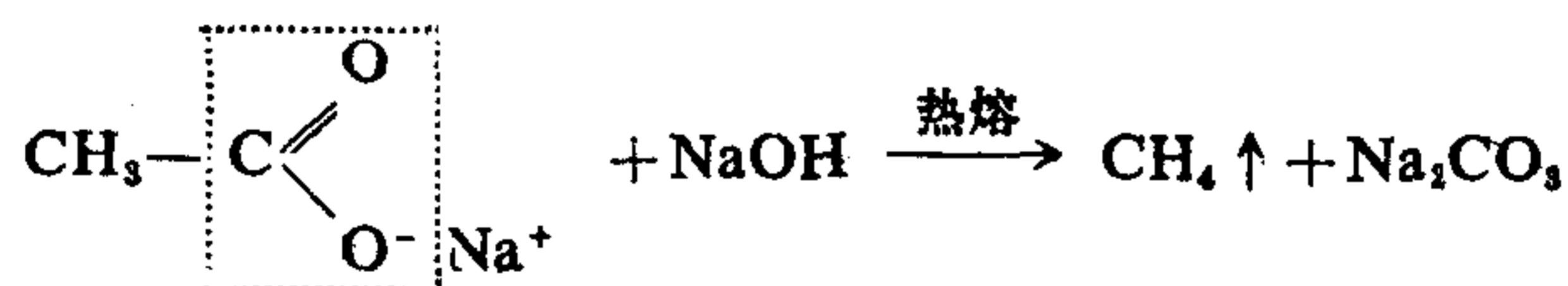


酰胺是很重要的一类化合物。

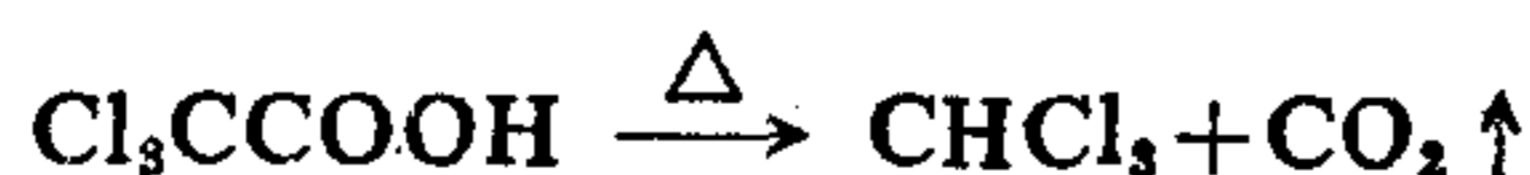
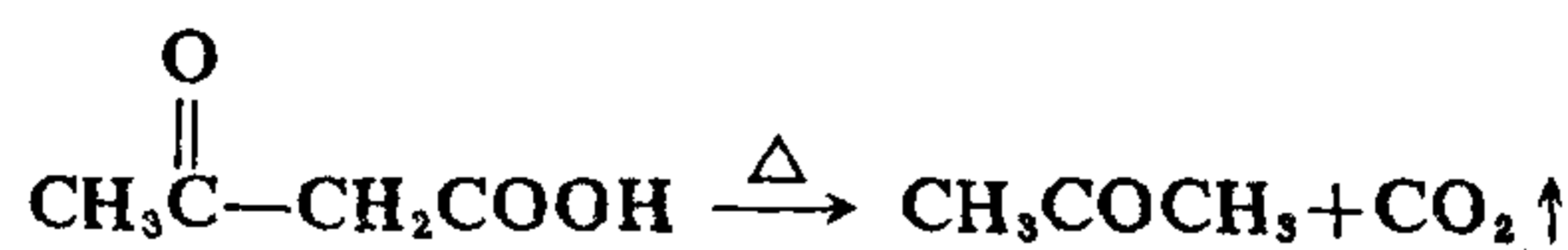
酯、酰卤、酸酐和酰胺在第十三章还要深入讨论。

三、脱羧反应

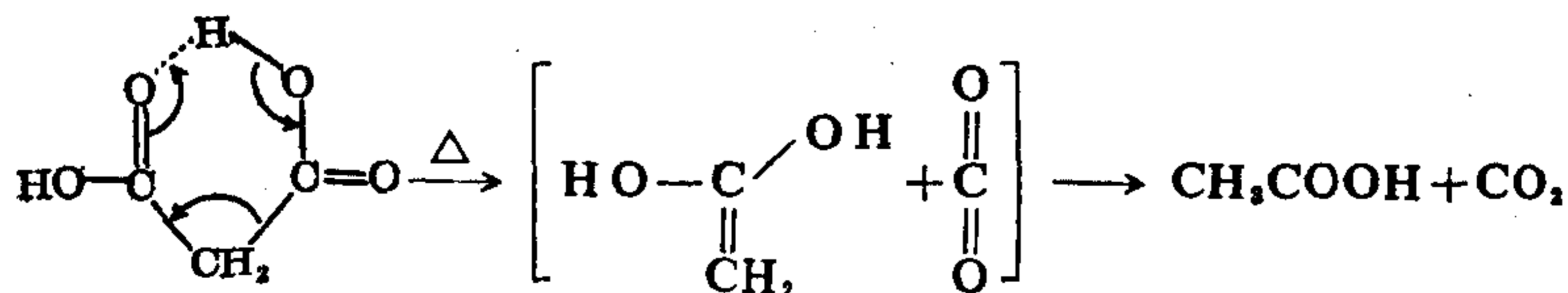
羧酸失去羧基放出 CO_2 反应的难易并不相同,除甲酸外,乙酸的同系物直接加热都不容易脱去羧基(失去 CO_2),但在特殊条件下也可以发生脱羧反应,例如,无水醋酸钠和碱石灰混合强热生成甲烷,这是实验室制取甲烷的方法。



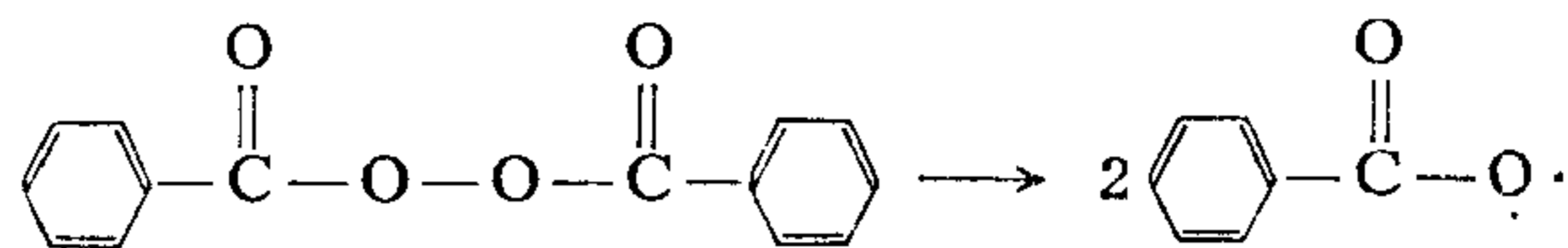
当一元羧酸的 α -碳原子上有强吸电子基团时,使得羧基变得不稳定,当加热到 $100 \sim 200^\circ C$ 时,很容易发生脱羧反应。



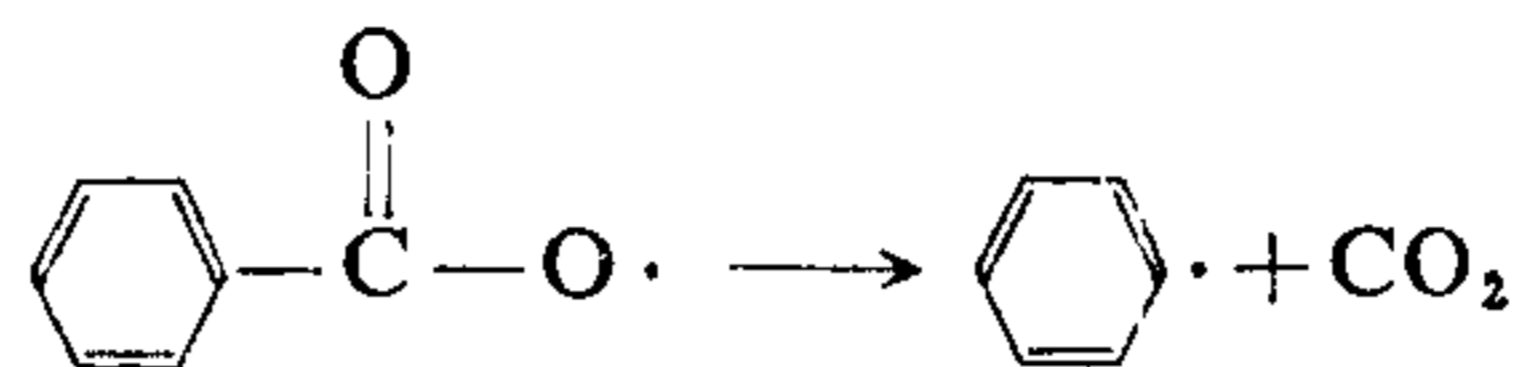
羧酸加热脱羧反应的机理可能并不完全相同,丙二酸的脱羧机理可能如下:



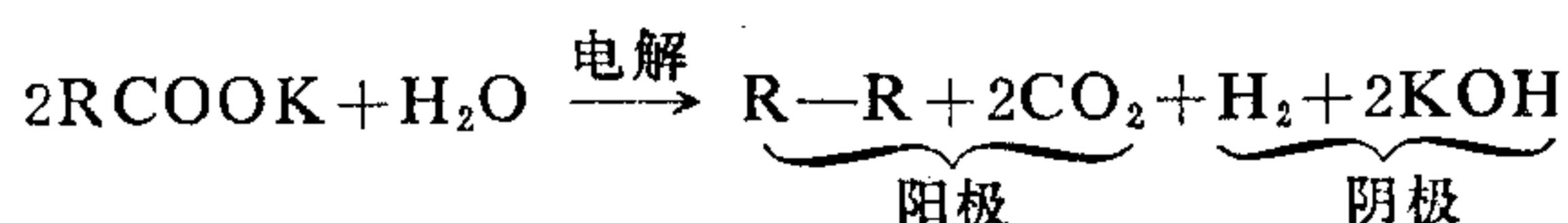
此外,羧酸游离基很容易脱羧放出 CO_2 , 例如,过氧化苯甲酰是生成重要高聚物的引发剂,在温热下产生游离基。



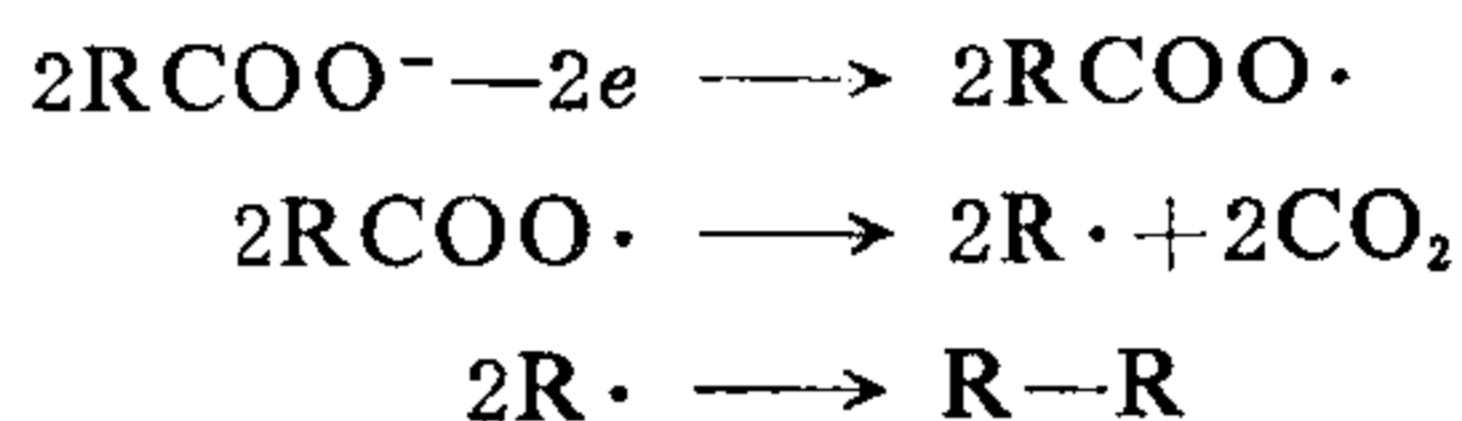
苯甲酰游离基很容易失去 CO_2 变成苯游离基。



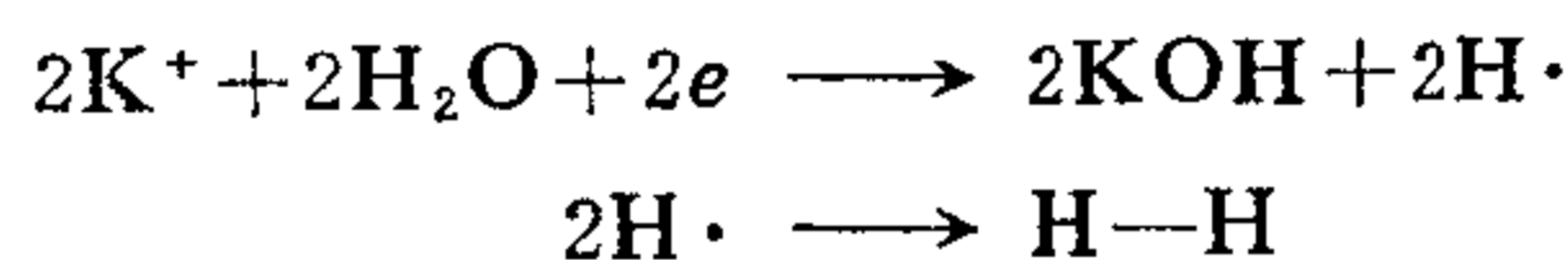
又如 Kolbe (1818~1884) 反应是将羧酸碱金属盐电解得到烃类的反应。



在阳极:

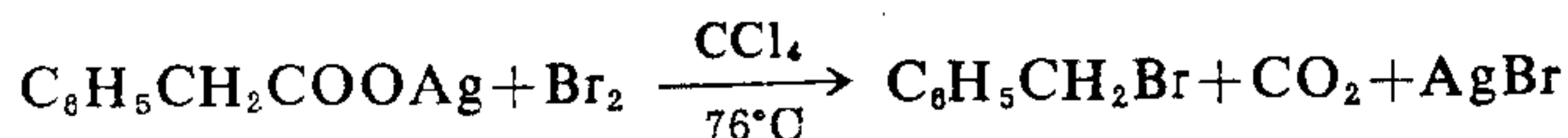


在阴极:

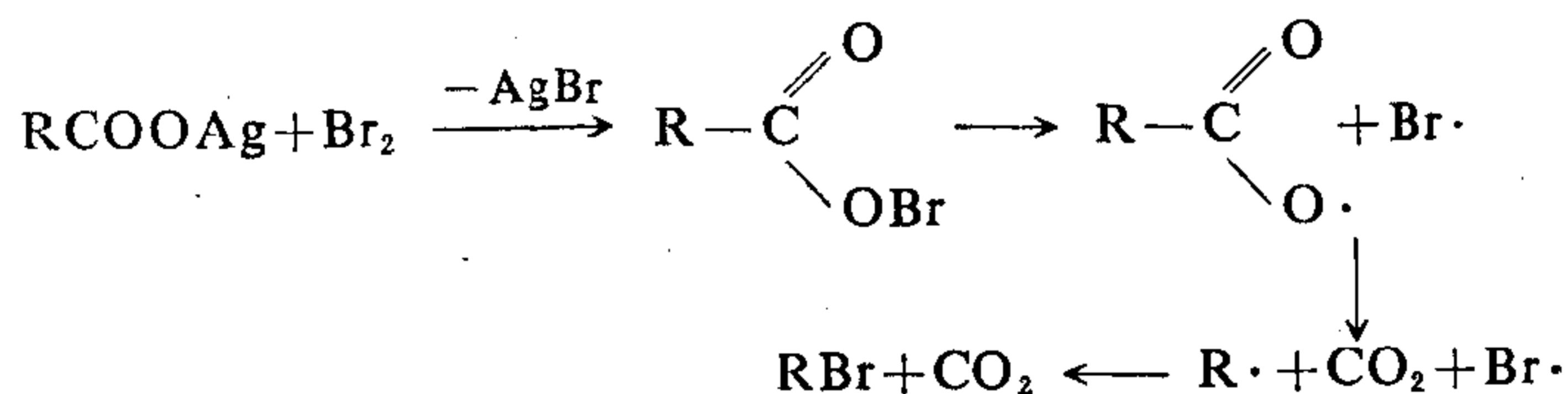


近年来,利用电极上的氧化还原反应来制备有机物得到了很大的发展。

Hunsdiecker 反应,是用羧酸的银盐在溴或氯存在下变成卤代烃的反应。

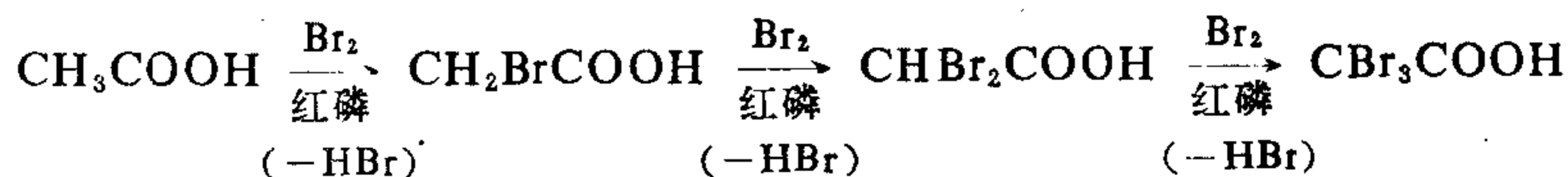


这个反应用来合成少一个碳原子的卤代烃,它的反应历程可能如下。



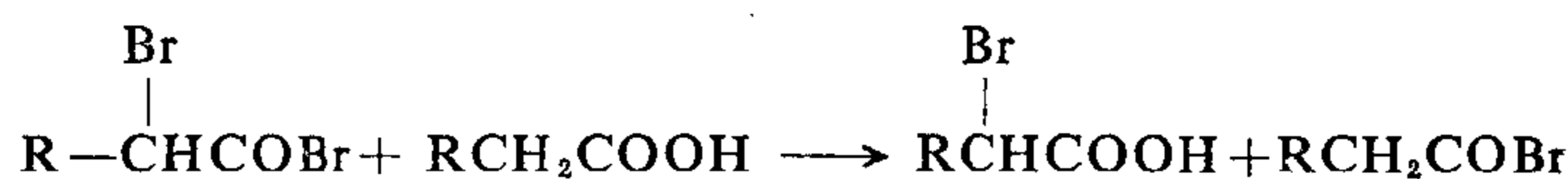
四、 α -H 卤代

羧基和羰基一样,能使 α -H 活化,但羧基的致活作用比羰基小得多, α -H 卤代要在光、碘、硫或红磷等催化剂存在下逐步地取代。



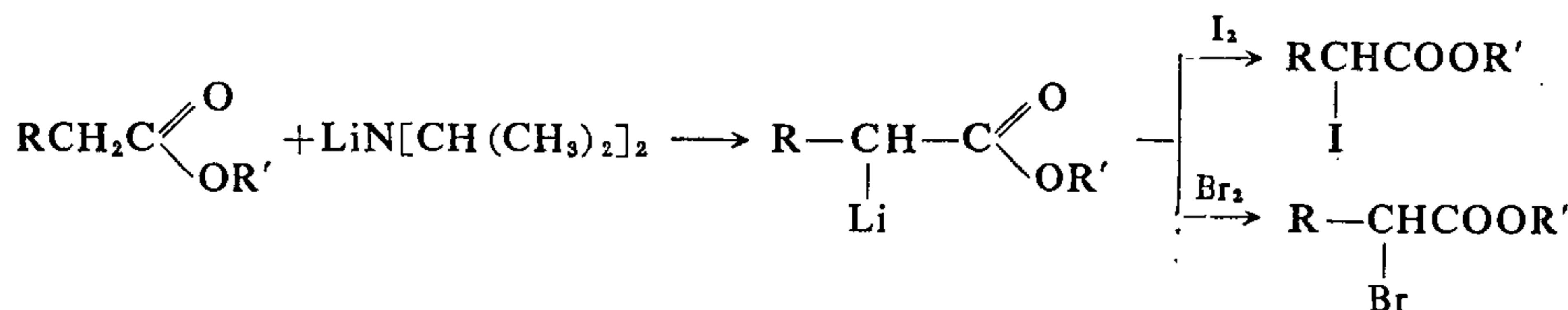
红磷的作用是生成卤化磷,如溴代时生成 PBr_3 ,后者与羧酸作用生成酰卤,酰卤的 α -H 卤代要比羧酸容易得多, α -溴代酰卤再与过量的羧酸反应生成 α -溴代酸。





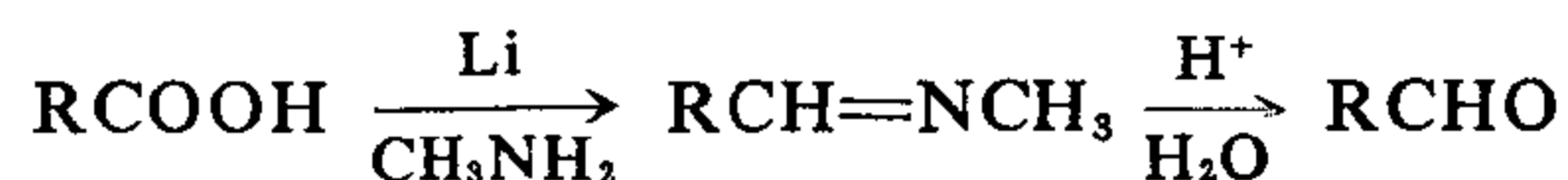
醋酸与氯作用生成的一氯醋酸是重要的有机合成中间体。

羧酸衍生物的 α -H 能被强碱如二异丙基胺锂夺去而生成碳负离子。溴和碘与酯的负离子反应生成 α -溴代或碘代酯。



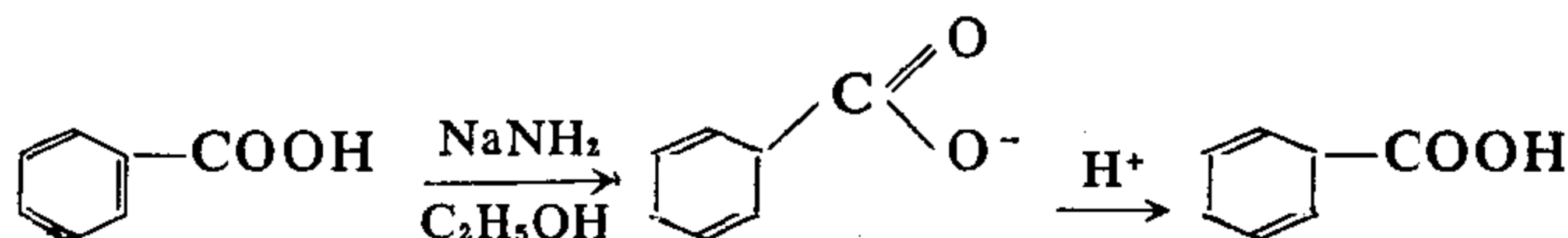
五、还原

还原羧酸至相应的醛，通常总要把羧酸转化成更易为亲核试剂进攻的衍生物如酰氯、酯、某些酰胺等。但如使用氢化锂铝，则直接还原至醇，也得不到醛。唯一的例外是用锂-甲胺还原羧酸，这是因为生成醛被溶剂截获而成亚胺的缘故，亚胺水解即得醛。



游离的羧酸用氢化锂铝还原可得伯醇。用这样强的还原剂，虽不能还原双键，但对其他官能团没有选择性。

由于羧基是吸电子基团，使苯环易被碱金属还原（Birch 反应）。例如苯甲酸很快被碱金属的氨溶液还原至 1,4-二氢化苯甲酸。



问题 12-3 写出反应方程式，指出苯甲酸如何变成：
 (1) 苯甲酸钠，(2) 苯甲酰氯，(3) 苯甲酸丙酯。
 + SOCl₂ + EtOH
 CH₃CH₂COOH, H₂SO₄

问题 12-4 有一未知物(A)能和苯肼发生反应，0.290gA 需要用 25ml 0.1mol/L KOH 溶液中和。A 分子的碳链带支链，分子中不含有醇羟基，试推断 A 的结构。

问题 12-5 为什么二氯醋酸与甲醇酯化速度比乙酸快？

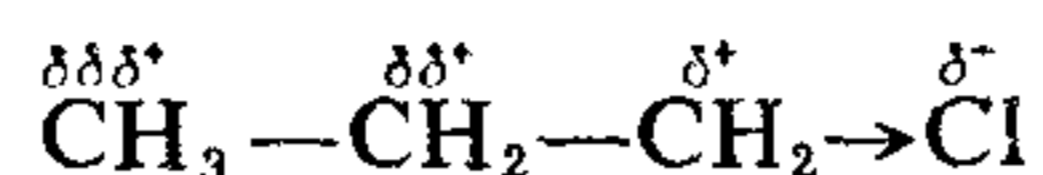
问题 12-6 2 mol 的乙酸和 1 mol 的乙醇酯化时，根据平衡常数 ($K=4$) 计算乙酸乙酯的最高得率，并指出增加某一反应物的浓度对产品的得率有何影响？

第四节 诱导效应和共轭效应

从前面学习中，我们已了解分子中原子间的相互影响一般可用电子效应和立体效应来描述，电子效应说明分子中电子云密度分布对性质所产生的影响，立体效应说明分子的空间结构对性质的影响。本节主要对不直接相连原子间的电子效应，即诱导效应和共轭效应再进行讨论。

一、诱导效应

当两个原子形成共价键时，由于原子的电负性不同，使成键的电子云偏于电负性较大的一方，形成极性共价键。这种极性共价键产生的电场引起邻近价键电荷的偏移。例如：



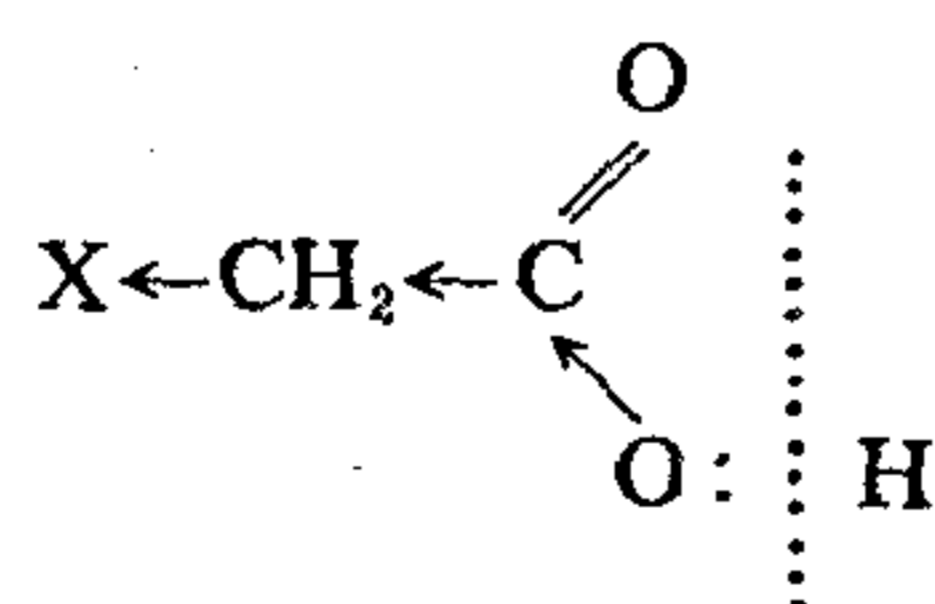
由极性键(C—Cl)形成的电场，使第二个碳原子也带有部分正电荷($\delta\delta^+$)，第三个碳原子带有更小的正电荷($\delta\delta\delta^+$)。所谓诱导效应是指在有机化合物中，由于电负性不同的取代基团的影响，使整个分子中成键电子云按取代基团的电负性所决定的方向而偏移的效应。这种影响的特征是沿着碳链传递，并随链的增长而迅速减弱或消失。极性键电场的影晌还可以通过空间或溶剂分子传递，这种影响方式称为场效应，也是诱导效应的一种形式(有时可能是主要的形式)。

从氯代羧酸的酸性可以看出这种原子间的相互影响。

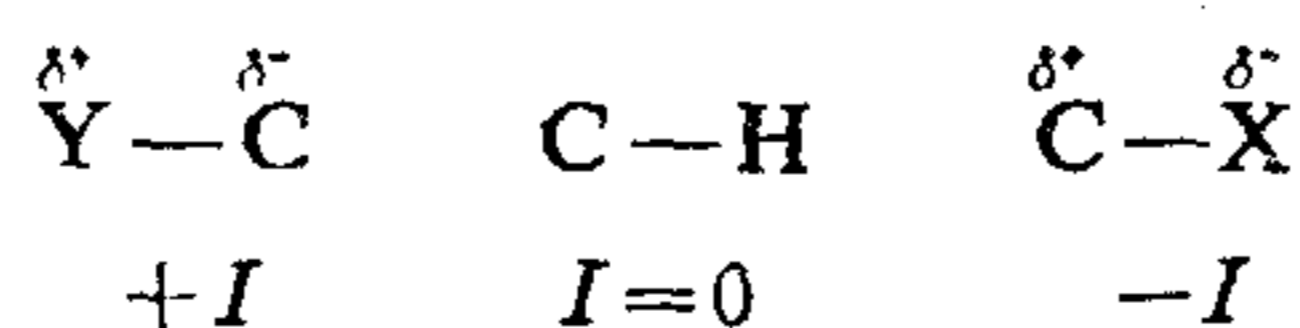
表 12-3 几种卤代酸的 pK_a 值

名 称	结 构 式	pK_a
醋 酸	CH_3COOH	4.76
一氯醋酸	ClCH_2COOH	2.81
二氯醋酸	Cl_2CHCOOH	1.29
三氯醋酸	Cl_3CCOOH	0.08
丁 酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.82
α -氯丁酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$	2.86
β -氯丁酸	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$	4.41
γ -氯丁酸	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.70

卤素取代羧酸中的氢原子，引起酸性的增加，这是因为卤素的吸电子作用通过碳链传递(用箭头表示)而使羧基上的氢容易以质子形式脱出。



比较 α 、 β 、 γ 氯代丁酸可以看出，卤素在 α 位对酸性影响最大，在 γ 位时，影响已经很小了，说明诱导效应是随碳链的增长而迅速减弱。一般用 I 来表示诱导效应，饱和的C—H键的诱导效应规定为零， $-I$ 效应表示当一个原子或原子团与碳原子成键后电子云偏离碳原子，反之就是 $+I$ 效应。



具有 $-I$ 效应原子或原子团的相对强度如下:

对同族元素来说



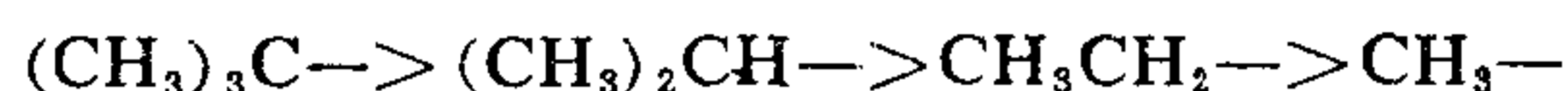
对同周期元素来说



对不同杂化状态的碳原子来说, s 成分多, 吸电子能力强。



具有 $+I$ 效应的原子团主要是烷基, 其相对强度如下:



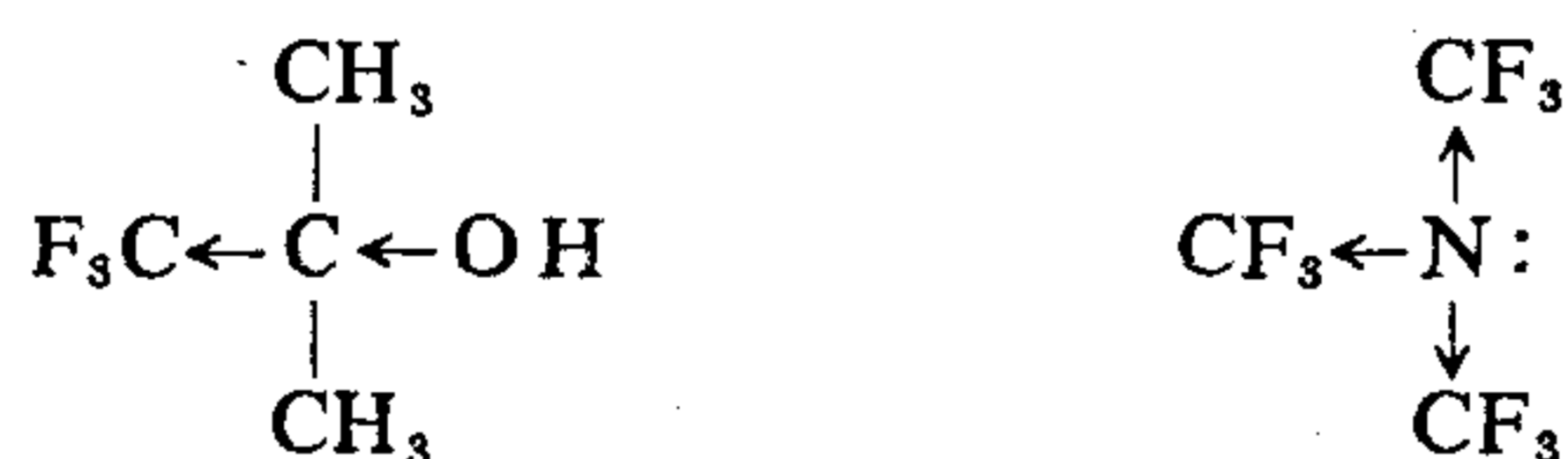
烷基只有与不饱和碳相连时才呈 $+I$ 效应, 并且烷基间的 $+I$ 效应差别比较小, 常常因为反应溶剂对它们的影响, 使它们的 $+I$ 效应的大小次序与上述有所不同。

从表 13-4 可以看出不同基团的诱导效应对羧酸酸性的影响。

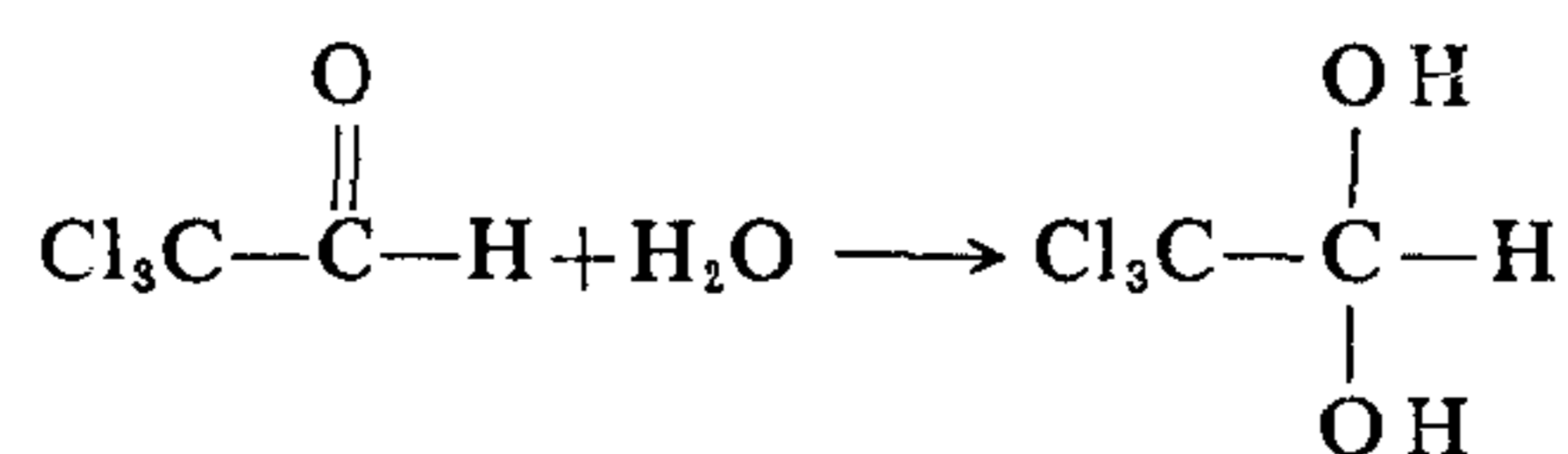
表 12-4 某些羧酸的 pK_a 值

羧酸	pK_a	羧酸	pK_a
HCOOH	3.75	$(CH_3)_3CCOOH$	5.05
CH_3COOH	4.76	CH_3OCH_2COOH	3.54
CH_3CH_2COOH	4.87	$NCCH_2COOH$	2.74
$(CH_3)_2CHCOOH$	4.86	$(CH_3)_3N^+CH_2COOH$	1.8

诱导效应不但影响物质的酸性, 而且影响到物质的物理性质和化学性质。例如, 三甲基甲醇是典型的醇, 而三氟甲基二甲基甲醇, 可以置换碳酸盐中的碳酸。三甲胺 $(CH_3)_3N$ 是碱性物质, 而三(三氟甲)胺则没有碱性, 这都是氟原子的很强的吸电子性能所造成的结果。



又如三氯乙醛可以和弱的亲核试剂水生成稳定的水合三氯乙醛, 而一般的醛类则难于生成稳定的水合物。



这是由于三个氯原子的 $-I$ 效应, 使羰基上的碳原子的电子出现的几率密度大大降低, 使羰基容易与水加成, 而且生成的产物相当稳定。

上面所讲的是在静态分子中所表现出来的诱导效应, 称为静态诱导效应, 它与键的极性密切相关。但在化学反应中, 分子的反应中心如果受到极性试剂的进攻, 则键的电子云分布将受试