

(美) R. T. 莫里森 R. N. 博伊德 著

有机化学

下

三三三

有 机 化 学

下 册

(第 二 版)

【美】 R. T. 莫里森 R. N. 博伊德 著

复旦大学化学系有机化学教研室 译

丁新腾 校

科 学 出 版 社

1 9 9 2

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

全书分三部分,共35章。第一部分(第一至二十六章)为基础篇,包括结构与性质、基本有机化合物的类型、制备和性质、基本反应、立体化学等。第二部分(第二十七至三十一章)为生物分子篇,包括糖类、氨基酸、蛋白质以及分子生物学等。第三部分(第三十二至三十五章)为专题篇,包括共轭加成、轨道对称性及杂环化合物等。中译本分上、下两册出版,上册为第一至十八章,下册为第十九至三十五章,每章均有问题和习题,问题答案在下册。

本书为英文第四版的中译本,内容丰富,取材新颖,叙述深入浅出,是一本很有参考价值的基础读物。

R. T. Morrison, R. N. Boyd

ORGANIC CHEMISTRY

(4th ed.)

Allyn and Bacon, 1983

有 机 化 学

下 册

(第 二 版)

【美】R. T. 莫里森 R. N. 博伊德 著

复旦大学化学系有机化学教研室 译

丁新腾 校

责任编辑 胡华强

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983 年 5 月第 一 版	开本: 787×1092 1/16
1992 年 11 月第 二 版	印张: 30
1992 年 11 月第三次印刷	插页: 精 2
印数: 平 21551—2 3900	字数: 702 000
精 13851—1 5250	

ISBN 7-03-002623-3/O·491 (平)

ISBN 7-03-002624-1/O·492 (精)

定价: 平 装 18.50 元
纸面精装 21.50 元

目 录

第十九章 羧酸	661
第二十章 羧酸的官能团衍生物 酰基上的亲核取代反应	693
第二十一章 负碳离子 I. 醇醛缩合和 Claisen 缩合	733
第二十二章 胺 I. 制法和物理性质	756
第二十三章 胺 II. 反应	777
第二十四章 酚	816
第二十五章 芳香族卤代物 芳香族亲核取代反应	846
第二十六章 负碳离子 II. 丙二酸酯合成法和乙酰乙酸酯合成法	870

第二部分 生物分子

第二十七章 脂肪	886
第二十八章 碳水化合物 I. 单糖类	899
第二十九章 碳水化合物 II. 双糖和多糖	938
第三十章 氨基酸和蛋白质	957
第三十一章 生物化学过程 分子生物学	984

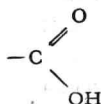
第三部分 专 题

第三十二章 α, β -不饱和羰基化合物 共轭加成	1002
第三十三章 分子轨道. 轨道对称性	1021
第三十四章 多核芳香族化合物	1058
第三十五章 杂环化合物	1090
问题答案	1113

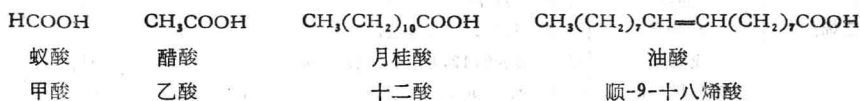
第十九章 羧 酸

19.1 结 构

在具有一定酸性的有机化合物中,最重要的是羧酸。羧酸都含有羧基



这个羧基可以连结在烷基上 (RCOOH), 也可以连结在芳基上 (ArCOOH)。例如:



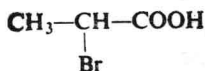
苯甲酸



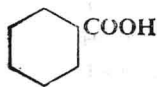
对硝基苯甲酸



苯乙酸



α-溴丙酸
2-溴丙酸



环己烷羧酸



丙烯酸

不管羧基所连的基团是脂肪族的还是芳香族的,饱和的还是不饱和的,取代的还是未取代的,羧基的性质基本上是相同的。

19.2 命 名

脂肪族羧酸早就被人们所熟知,因而它们的普通名称常根据其来源,而不是根据其结构而命名。较重要的羧酸的普通名称列于表 19.1 中。例如,蚁酸(即甲酸,英文名 formic acid 来自拉丁文 *formica*, 蚂蚁),就是蚂蚁叮咬后产生疼痛的酸;酪酸(即丁酸,英文名 butyric acid 来自拉丁文 *butyrum*, 奶油),就是具有典型腐臭奶油气味的酸;羊油酸,羊脂酸和羊腊酸都是存在于山羊的脂肪中的酸(羊油酸、羊脂酸和羊腊酸即己酸、辛酸和癸酸,它们的英文名称分别为 caproic acid, caprylic acid 和 capric acid, 来自拉丁文 *caper*, 山羊)。

含支链的酸和取代的酸都作为直链酸的衍生物而命名,支链和取代基的位置则用希腊字母 α-, β-, γ-, δ-等标明;α-碳是指接有羧基的碳原子。

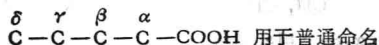
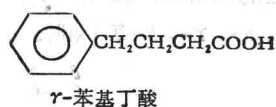
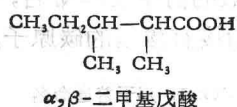
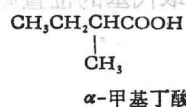


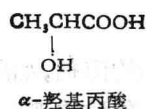
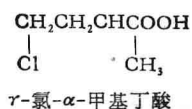
表 19.1 羧 酸

名 称	俗 名 ¹⁾	化 学 式	熔点(°C)	沸点(°C)	溶解度 (克/100克 水)
甲酸	蚁酸	HCOOH	8	100.5	∞
乙酸	醋酸	CH ₃ COOH	16.6	118	∞
丙酸	(初油酸)	CH ₃ CH ₂ COOH	-22	141	∞
丁酸	(酪酸)	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	-6	164	∞
戊酸	(缬草酸)	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	-34	187	3.7
己酸	(羊油酸)	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	-3	205	1.0
辛酸	(羊脂酸)	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	16	239	0.7
癸酸	(羊腊酸)	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	31	269	0.2
十二酸	月桂酸	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	44	225 ¹⁰⁰	不溶
十四酸	肉豆蔻酸	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	54	251 ¹⁰⁰	不溶
十六酸	棕榈酸	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	63	269 ¹⁰⁰	不溶
十八酸	硬脂酸	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	70	287 ¹⁰⁰	不溶
9-十八碳烯酸	油酸	顺-9-十八烯酸	16	223 ¹⁰	不溶
9,12-十八碳二烯酸	亚油酸	顺,顺-9,12-十八碳二烯酸	-5	230 ¹⁶	不溶
9,12,15-十八碳三烯酸	亚麻酸	顺,顺,顺-9,12,15-十八碳三烯酸	-11	232 ¹⁷	不溶
环己烷羧酸	环己烷甲酸	环-C ₆ H ₁₁ COOH	31	233	0.20
苯乙酸		C ₆ H ₅ CH ₂ COOH	77	266	1.66
苯甲酸	(安息香酸)	C ₆ H ₅ COOH	122	250	0.34
邻甲苯甲酸		<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	106	259	0.12
间甲苯甲酸		<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	112	263	0.10
对甲苯甲酸		<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	180	275	0.03
邻氯苯甲酸		<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ COOH	141		0.22
间氯苯甲酸		<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ COOH	154		0.04
对氯苯甲酸		<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ COOH	242		0.009
邻溴苯甲酸		<i>o</i> -BrC ₆ H ₄ COOH	148		0.18
间溴苯甲酸		<i>m</i> -BrC ₆ H ₄ COOH	156		0.04
对溴苯甲酸		<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ COOH	254		0.006
邻硝基苯甲酸		<i>o</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ COOH	147		0.75
间硝基苯甲酸		<i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ COOH	141		0.34
对硝基苯甲酸		<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ COOH	242		0.03
邻苯二甲酸	(酞酸)	<i>o</i> -C ₆ H ₄ (COOH) ₂	231		0.70
间苯二甲酸	(异酞酸)	<i>m</i> -C ₆ H ₄ (COOH) ₂	348		0.01
对苯二甲酸	(对酞酸)	<i>p</i> -C ₆ H ₄ (COOH) ₂	300 升华		0.002
邻羟基苯甲酸	水杨酸	<i>o</i> -HOC ₆ H ₄ COOH	159		0.22
对羟基苯甲酸		<i>p</i> -HOC ₆ H ₄ COOH	213		0.65
邻氨基苯甲酸	(氨基酸)	<i>o</i> -H ₂ NC ₆ H ₄ COOH	146		0.52
间氨基苯甲酸		<i>m</i> -H ₂ NC ₆ H ₄ COOH	179		0.77
对氨基苯甲酸		<i>p</i> -H ₂ NC ₆ H ₄ COOH	187		0.3
邻甲氧基苯甲酸		<i>o</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ COOH	101		0.5
间甲氧基苯甲酸		<i>m</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ COOH	110		
对甲氧基苯甲酸	(茴香酸)	<i>p</i> -CH ₃ O ₆ H ₄ COOH	184		0.04

¹⁾ ()中的俗名我国不常用。——译者注

例如:



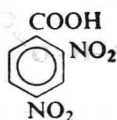


一般选取具有最长碳链的酸作为母体酸,但有些化合物也可以作为乙酸的衍生物来命名。

芳香酸, ArCOOH , 常常当作**苯甲酸** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 的衍生物来命名。甲基苯甲酸在英文中还有一个特殊的名字 *toluic acid*。



对溴苯甲酸

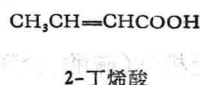
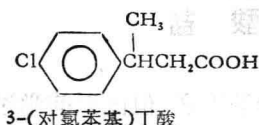
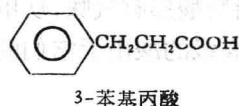
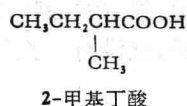
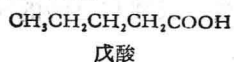


2,4-二硝基苯甲酸

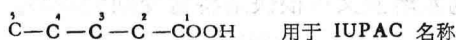


间甲基苯甲酸

IUPAC 名称按常规将带有羧基的最长链看作母体结构,命名时把相应烷烃的烷字用**酸**代替。例如

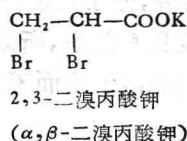
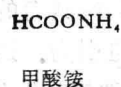
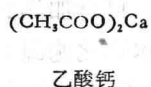
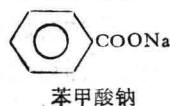


取代基的位置照例用数字表示。



应该注意的是:羧基永远作为 C-1,因此, C-2 相当于普通名称中的 α, C-3 相当于普通名称中的 β, 如此等等。(注意:不可将希腊字母用在 IUPAC 名称中或将阿拉伯数字混在普通名称中。)

羧酸盐的名称由羧酸名称后面加上正离子(钠、钾、铵等)的名称组成。例如



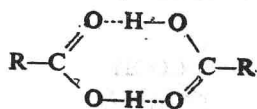
19.3 物理性质

从羧酸的结构,可以预计到羧酸分子是极性的,并像醇的分子一样,能在彼此之间,和其它类型的分子形成氢键。因此,脂肪酸具有类似醇的溶解度:其前四个成员可以和水混溶,五碳酸能部分地溶解,高级酸基本上就不溶解了。在水中的溶解度无疑是由于羧酸和水之间形成了氢键。最简单的芳香酸,苯甲酸,由于它所含的碳原子太多,所以在水中

没有明显的溶解度。

羧酸能溶于极性较小的溶剂,如醚、醇、苯等。

从表 19.1 可以看到,羧酸的沸点总的说来比醇还要高。例如:丙酸(沸点 141℃)比分子最相近的醇——正丁醇(沸点 118℃)的沸点高 20℃以上。沸点之所以这样高是由于一对羧酸分子不是由一个氢键而是由两个氢键结合起来的:

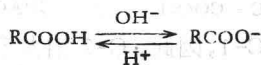


问题 19.1 在 110℃ 和 454 毫米汞柱*压力下,0.11 克乙酸蒸气的体积为 63.7 立方厘米;在 156℃ 和 458 毫米汞柱时,0.081 克的体积为 66.4 立方厘米。试计算各个温度下气相乙酸的分子量。如何解释这些结果?

低级脂肪酸都有气味,从甲酸、乙酸的刺激性酸味直到丁酸、戊酸和己酸的明显不愉快气味;较高级的酸由于它们的挥发性低,就没有什么气味了。

19.4 羧 酸 盐

羧酸虽然比强的无机酸(硫酸、盐酸、硝酸)弱得多,但比以前学过的、非常弱的有机酸(醇、乙炔)要强得多。和水比较,羧酸也强得多。因此,氢氧化物水溶液能很快地将羧酸转变成羧酸盐,而无机酸的水溶液又可很快地将盐变回到羧酸。



酸 盐

如果不讲羧酸及其盐之间的转变,就很难讲羧酸,因此值得对羧酸盐的性质进行考察。

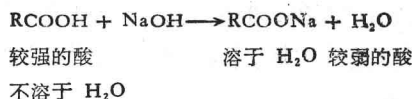
羧酸盐——像所有的盐一样——是由正离子和负离子组成的不挥发的结晶;它们的性质正是这种结构预期应具有的性质。只有加热到高温或用很强的极性溶剂才能克服晶格中束缚离子的强静电引力。这种晶体熔化的温度很高,以致在到达此温度以前,一般在 300—400℃ 附近,碳-碳键就发生断裂,分子也就分解了。因为通常分解点与其说和化合物的特性有关,还不如说和加热速度更有关系,所以它对鉴定化合物的用处不大。

羧酸的碱金属盐(钠、钾、铵盐)能溶于水而不溶于非极性溶剂;大多数重金属盐(铁、银、铜盐等)不溶于水。

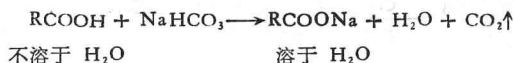
因此可以看到,除了四个碳或少于四个碳的酸能溶于水和有机溶剂外,羧酸和羧酸的碱金属盐具有恰好相反的溶解性质。由于酸及其盐之间容易互相转变,这种溶解行为的差异可以用于两个重要方面:鉴定和分离。

一个不溶于水而溶于冷的稀氢氧化钠水溶液中的有机化合物,必定是羧酸或者是少数几类比水的酸性强的有机化合物;至于它是否确实是羧酸,则可用其他方法加以证实。

* 毫米汞柱为非许用单位,1 毫米汞柱=133.322 帕。



可用碳酸氢钠水溶液代替氢氧化钠。即使一个未知物是水溶性的，它的酸性可从 CO_2 气泡的生成而显示出来。



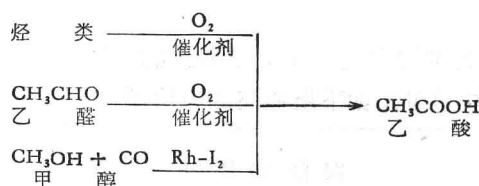
羧酸和非酸性化合物的分离，可以利用羧酸溶于碱性水溶液中，而非酸性化合物不溶解于碱性水溶液中的事实；当分离完成以后，将水溶液酸化就可使羧酸再生。如果所处理的对象是固体，那末只要把混合物与碱的水溶液一起搅拌，然后将不溶解的非酸性物质滤出，在滤液中加入无机酸就可使羧酸重新沉淀出来，再过滤收集之。如果所处理的是液体，可将这个混合物与碱的水溶液在分液漏斗中振荡，然后将水层与不溶解的有机层分离；再于水层中加酸又可使羧酸分层析出，然后羧酸可以与水分离。为使分离完全和操作方便，常常在酸化混合物中加入一类不溶于水的溶剂。由于羧酸更易溶解于醚，因此被醚从水中萃取出来；用蒸馏法很容易使挥发性的醚从沸点相当高的酸中除去。

例如，由伯醇氧化制得的醛（11.9 节）很可能被羧酸沾染；此酸只要用稀碱的水溶液便可以洗去。由烷基苯氧化制得的羧酸（16.11 节），很可能被未反应的起始物质沾染；可以用碱的水溶液使羧酸溶解于水溶液中，并从不溶解的烃中分出，然后用无机酸使羧酸再生。

由于这种分离方法比较简洁，废物也较少，因此都宁可尽量选用此法，而不用复结晶和蒸馏法。

19.5 工业来源

乙酸，是所有羧酸中最重要的一种，曾主要由各种烃类或乙醛催化空气氧化而制得。一个新的方法是在碘-铑催化剂——过渡金属络合物催化的又一个例子（见 8.5，9.36 和 10.4 节）——存在下从一氧化碳和甲醇之间的反应制得。

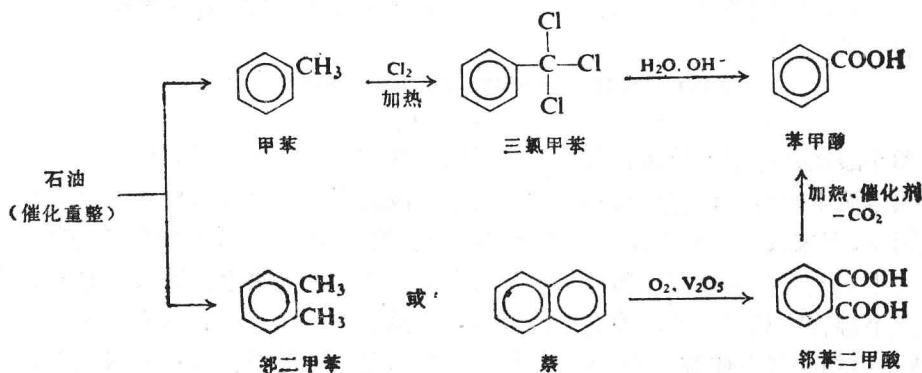


大量的乙酸仍以通常称为醋的稀水溶液的形式生产出来。醋中的乙酸也是由空气氧化生成的；被氧化的物质是乙醇，催化剂是细菌（乙酸杆菌，*acetobacter*）酶。

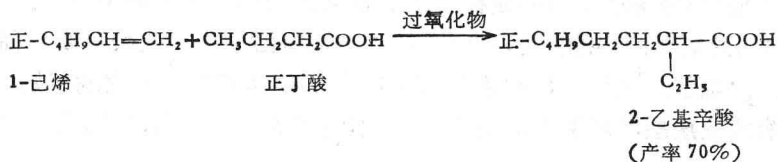
脂肪族羧酸最重要的来源是动物和植物的脂肪（27.2—27.4 节）。从脂肪中能得到纯度为 90% 以上的直链的六到十八个碳原子的偶数碳羧酸。这些酸可以转变成相应的醇（19.18 节），这些醇用已经学过的方法（11.13 节）又可用来制取多种含有长直链的其他化合物。

最重要的芳香族羧酸，苯甲酸和邻苯二甲酸用我们已讲过的方法进行着大规模的工业制造：即烷基苯的氧化（16.11 节）。所需的甲苯和二甲苯很易从煤焦油得到，或从石

油通过脂肪烃催化重整(16.5节)而得;少量这类芳烃则直接从煤焦油分离而得。苯二甲酸(邻位异构体)的另一个原料是芳香烃,萘,它也存在于煤焦油中。常用便宜的氯或空气(在催化剂存在下)作为氧化剂。



问题 19.2 在过氧化物存在下,羧酸(或酯)和1-烯烃反应生成更复杂的酸,例如:



(a) 概述这个反应的可能机理的全部步骤(提示: 见 8.24 节)。预测下列相似反应的产物: (b) 1-辛烯和丙酸; (c) 1-癸烯和异丁酸; (d) 1-辛烯和丙二酸二乙酯 [$\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$].

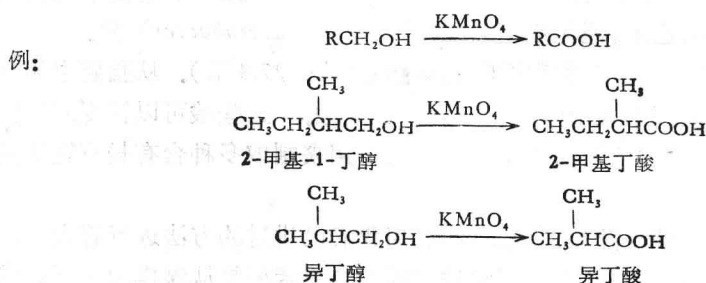
问题 19.3 (a) 一氧化碳能将下列各化合物的硫酸溶液转变成 2, 2-二甲基丁酸: 2-甲基-2-丁烯, 叔戊醇, 新戊醇。对这个合成羧酸的方法提出一个恰当的机理。(b) 正丁醇和仲丁醇生成相同的产物,你预期这个产物是什么?

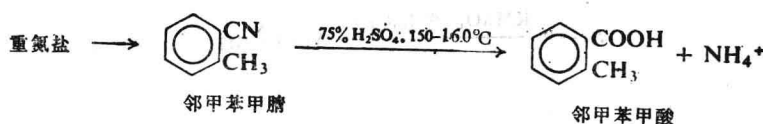
19.6 制 法

C_1 到 C_6 的直链脂肪族羧酸和直到 C_{18} 偶数碳的直链酸以及一些简单的芳香族酸,市场上都有供应,其他的羧酸可用如下所概述的方法制备:

羧酸的制法

1. 伯醇的氧化。 已在 11.9 节中讨论过。





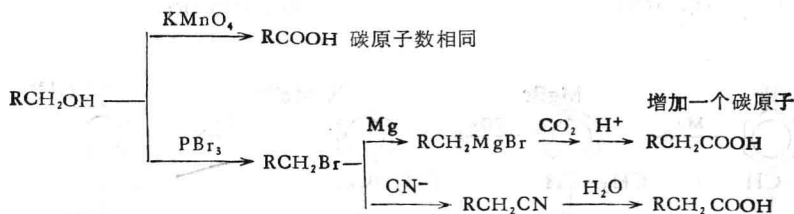
5. 丙二酸酯合成法。在 26.2 节中讨论。

6. 酚酸的特殊合成法。在 24.13 节中讨论。

列于上表中的方法都是重要的；至于要选择哪一种方法，这要由起始原料供应情况来定。

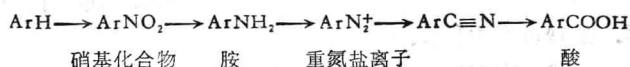
氧化法，在可能时，这是最直接和最普遍使用的方法，某些低级脂肪酸就是从易得的醇制得的，取代的芳香酸则用氧化法从取代的甲苯制得。

Grignard 合成法和**腈合成法**对增长碳链特别有用，从而扩大了适用的原料的范围。在脂肪族中，Grignard 试剂和腈化物都是从卤代物制备的，而卤代物又经常从醇制得。因此这两个合成法就等于从少一个碳原子的醇来制备酸。



问题 19.4 按下列方法从对溴甲苯能制得什么羧酸？(a) 直接氧化法。(b) 游离基氯化，然后再经腈合成法。

芳香族腈一般不能从不活泼的芳香族卤代物制备(25.5 节)，它们是用我们在以后(23.15 节)要讨论的重氮盐来制备的。重氮盐可从芳香胺制得，芳香胺又可从硝基化合物制得。因此羧基最后占据了原来直接硝化时硝基在芳环上所进入的那个位置 15.8 节：

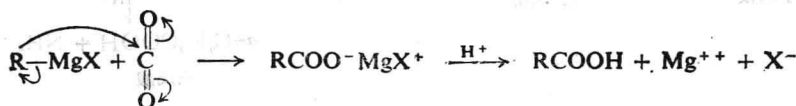


至于制备非常复杂的酸，则要用普遍适用的丙二酸酯合成法(26.2 节)。

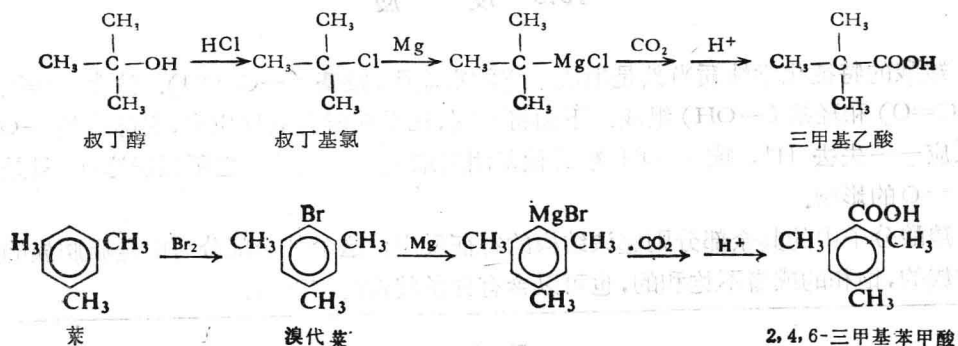
19.7 Grignard 合成法

羧酸的 Grignard 合成法是将 CO_2 气体通到 Grignard 试剂的醚溶液中，或将 Grignard 试剂倾入干冰(固体 CO_2) 中来实现的；在后一方法中，干冰不仅作为试剂，而且也作为冷却剂。

Grignard 试剂，正像在和醛、酮反应(10.12 节)中一样，加到碳-氧双键上去，产物是羧酸的镁盐，再用无机酸处理这个镁盐就得到游离的羧酸。

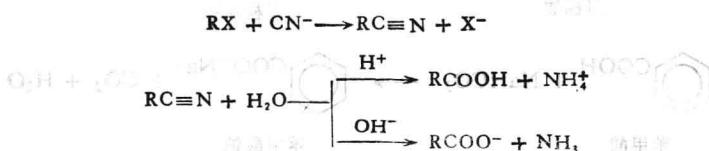


Grignard 试剂可从伯、仲、叔卤代烷或卤代芳香烃来制得；只有当分子中存在着其他活性基团时，这个方法才受到限制（10.16 节）。下列的合成说明了这个方法的应用。

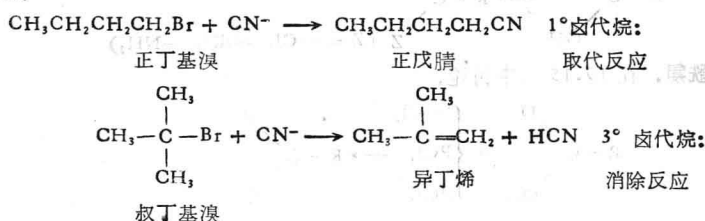


19.8 腈合成法

脂肪腈可以用氰化钠和卤代烷在能溶解这两种反应物的溶剂中起反应而制得；在二甲基亚砜中，反应在室温进行得很快，并放出热量。所生成的腈用沸腾的碱或酸的水溶液水解成酸。



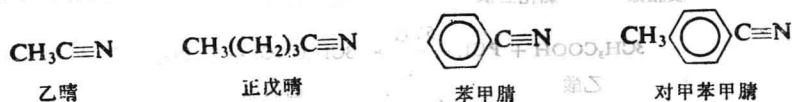
卤代烷和氰离子的反应是亲核取代反应（6.10 节）。HCN 是非常弱的酸这一事实，说明氰离子是强碱；我们可估计到，这个强碱离子能夺取氢离子，除了起取代反应外，还能起消除反应。



确实，在叔卤代烷中消除反应是主要的；甚至在仲卤代烷中，取代产物的产率也很低。这里只有用伯卤代烷时，亲核取代反应才具有合成上的重要性。

以前讲过，芳香族腈不是从不活泼的卤代芳烃制得的，而是从重氮盐制得的（23.15 节）。

虽然腈有时称为氰化物或氰基化合物，但它们一般是从水解后得到的酸来取名的。命名时是将酸的名字中的“酸”字改成“腈”字。在 IUPAC 系统命名法中，是将母体烷烃的烷字改成“腈”字。例如：



19.9 反 应

羧酸的特征化学性质当然是取决于它的官能团,羧基($-\text{COOH}$)。这个官能团由羰基($\text{C}=\text{O}$)和羟基($-\text{OH}$)组成。下面将看到,几乎在所有的反应中,实际上是一 OH 在起反应——失去 H^+ , 或 $-\text{OH}$ 被其他基团所取代——但是它之所以能这样,只是由于有 $\text{C}=\text{O}$ 的影响。

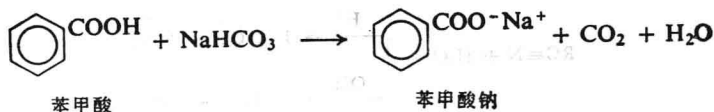
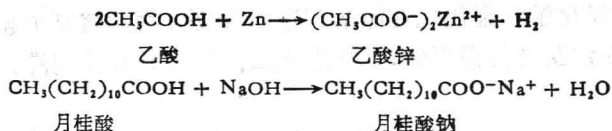
羧酸分子中的其余部分则起该结构的特征反应; 这个其余部分可以是脂肪族的或者芳香族的, 饱和的或者不饱和的, 也可以含有许多其他的官能团。

羧 酸 的 反 应

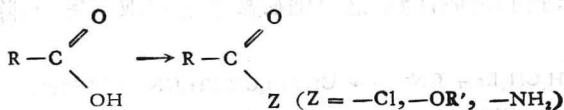
1. 酸性。成盐。在 19.4, 19.10—19.14 节中讨论。



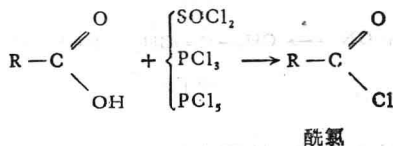
例:



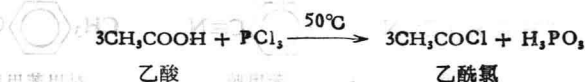
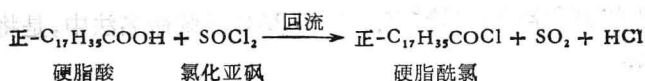
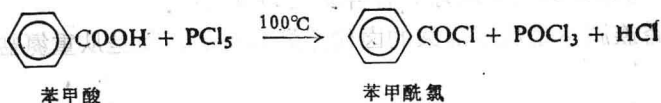
2. 转变成官能团衍生物。



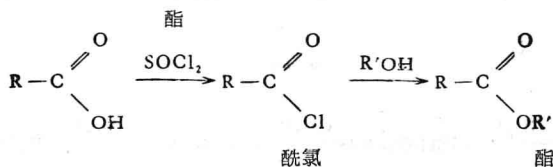
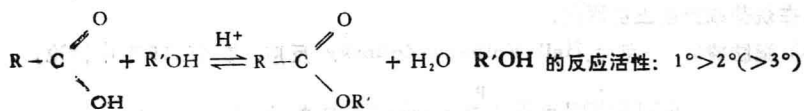
(a) 转变成酰氯。在 19.15 节中讨论。



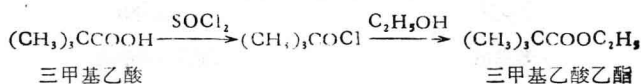
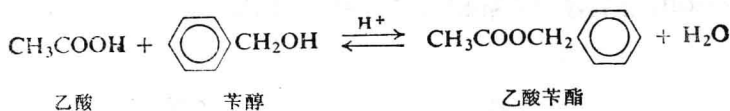
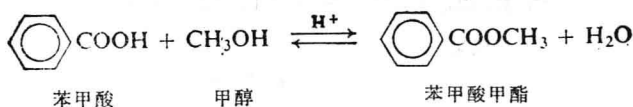
例:



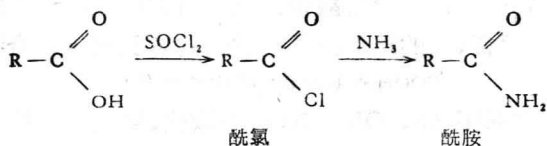
(b) 转变成酯。在 19.16 和 20.15 节中讨论。



例:



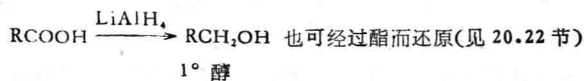
(e) 转变成酰胺。在 19.17 节中讨论。



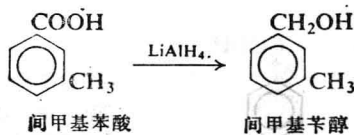
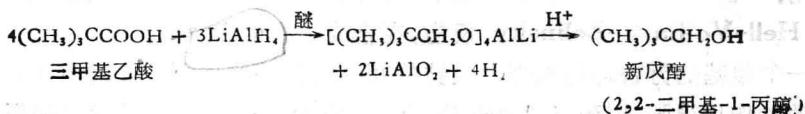
例:



3. 还原。在 19.18 节中讨论。

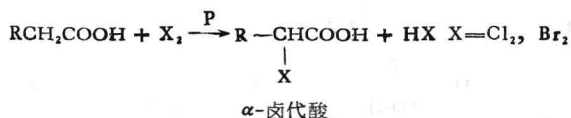


例:

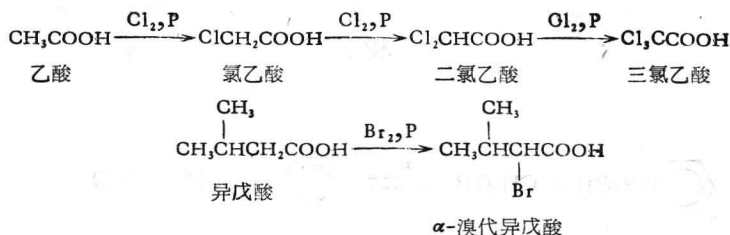


4. 在烷基或芳基上的取代。

(a) 脂肪酸的 α -卤代, **Hell-Volhard-Zelinsky 反应**, 在 19.19 节中讨论。



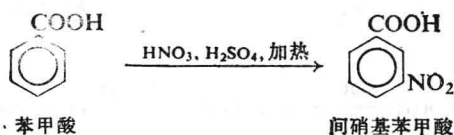
例:



(b) 芳香酸的环上取代, 在 15.5 和 15.15 节中讨论。

$-\text{COOH}$: 致钝, 并且在亲电取代反应中导致间位取代。

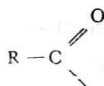
例:



顾名思义, 羧酸最特征的性质就是**酸性**。它们有放出氢离子的倾向, 在水溶液中酸和离子之间存在可测量的平衡; 它的酸性比已经学过的各类有机化合物都强。



酸的一OH能被一些基团 Cl , OR' , NH_2 所取代, 生成的产物称为酰氯、酯和酰胺。这些化合物称为酸的**官能团衍生物**; 它们都含有**酰基**。

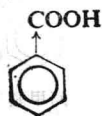


这些官能团衍生物都易水解而变成酸, 并且这些衍生物间也可相互转变。

能将酸直接还原成醇的还原剂为数不多, 其中之一是**氢化铝锂** (LiAlH_4)。

脂肪酸的烃基部分能起作为烷烃特征的游离基卤代反应, 但是由于取代的无规则性而很少应用。但少量磷的存在使卤代反应(通过离子型机理)只发生在 α -位置上。这个反应称为 **Hell-Volhard-Zelinsky 反应**, 在合成中有很价值。

带有一个羧基的芳香环能起带有致钝的间位定位基的环所应起的芳香族亲电取代反应。由于致钝作用很强, 以致 **Friedel-Crafts 反应** 无法进行。在前面已经根据羧基的强吸电子倾向, 说明了一 COOH 基团的这一效应 (15.16 节)。



$-\text{COOH}$ 吸电子
致钝, 在亲电取代
反应中定位于间位

脱羧反应——把—COOH基作为CO₂而除去——对芳香酸不甚重要,但对某些取代的脂肪酸,如丙二酸(26.2节)和β-酮酸(26.3节)却很重要。对多数简单的脂肪酸来说,脱羧反应是没有利用价值的,因为生成的是复杂的烃类混合物。

19.10 羧酸的电离.酸性常数

在水溶液中,羧酸和羧酸根离子及氢离子(实际上是水合氢离子, H₃O⁺)间存在着平衡。



像其他平衡一样,各组分的浓度有下列的关系:

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

(因为作为溶剂的水的浓度基本上保持恒定,这一项可以略去。)这里的平衡常数 K_a 称为**酸性常数**(a表示酸性,英文 acidity)。

每一种酸都有它特有的 K_a 值,它表示这个酸的强度。由于酸性常数是电离的和未电离的物质之比,因此, K_a 越大,电离程度也越大(在一定的条件下),同时这个酸也越强,因此可以用 K_a 值正确地比较各种酸的强度。

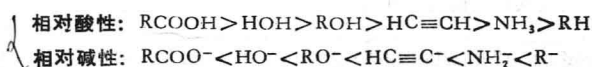
在表 19.2 中可以看到未取代的脂肪酸和芳香酸的 K_a 值约为 $10^{-4} - 10^{-5}$ (0.0001 — 0.00001)。这说明它们是弱酸,释放质子的倾向很小。

而且,羧酸根离子是中等碱性的,具有一定的和质子结合的倾向。它和水反应使氢氧根离子的浓度增加,这个反应常称作水解。



因此,羧酸盐的水溶液是弱碱性的(羧酸盐水溶液的碱性当然主要是由于羧酸根离子的存在,而不是由它们所生成的少数氢氧根离子的存在)。

现在可把相对酸碱性的系列加以扩大:



某些取代酸要比典型的羧酸,如 CH₃COOH,强得多或弱得多。下面将会看到,取代基使酸性变强或变弱的效应是可以很好地加以说明的;然而我们首先要学一点有关平衡的知识。

19.11 平 衡

以前很少谈到平衡问题。所学过的多数反应,在所需的条件下,基本上都是不可逆的,即它们是朝一个方向反应。除少数例外——例如,1,4-加成(9.27节)——所得到的产物以及它们的相对产率,是由反应进行得多快来决定的,而不是由达到平衡以前反应进行得如何接近完全来决定的。因此,过去考虑的是结构和速率之间的关系,现在将讨论结构和平衡之间的关系。

下面来研究一下由A和B形成C和D的可逆反应。

