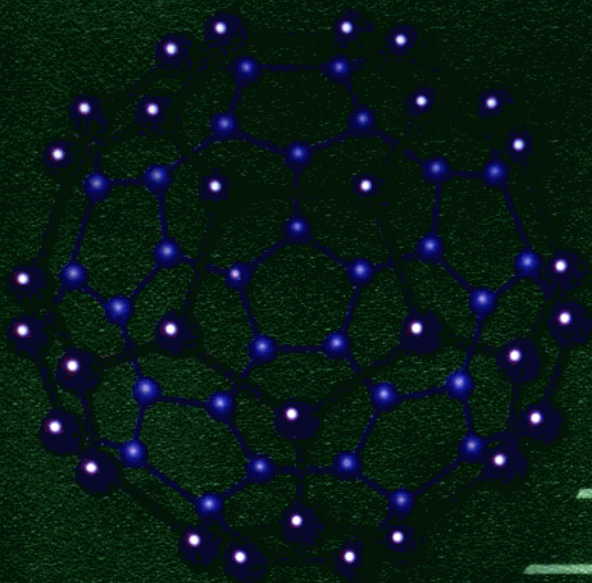


山东省教育厅“九五”立项教材

有机化学

下册

邢存章 于跃芹 主编



山东大学出版社

目 录

第十章 羧酸及其衍生物	(427)
(一) 羧 酸	(427)
10.1 羧酸的物理性质	(427)
10.2 羧酸的化学性质	(429)
10.2.1 羧酸的酸性	(430)
10.2.2 羧酸衍生物的生成	(433)
10.2.3 还原反应	(436)
10.2.4 脱羧反应	(437)
10.2.5 α -氢的取代反应	(438)
10.3 羧酸的制法	(439)
10.3.1 烃氧化	(439)
10.3.2 伯醇或醛氧化	(440)
10.3.3 由水解反应制备	(440)
10.3.4 从格利雅试剂制备	(441)
10.3.5 酚酸合成	(441)
10.3.6 乙酰乙酸乙酯合成法	(441)
10.3.7 丙二酸酯合成法	(441)
10.4 二元羧酸	(442)
10.5 羟基酸	(444)
10.5.1 羟基酸的性质	(444)
10.5.2 羟基酸的制法	(447)
10.6 重要的羧酸	(448)
(二) 羧酸衍生物	(452)
10.7 羧酸衍生物的物理性质	(453)
10.8 羧酸衍生物的化学性质	(455)
10.8.1 亲核取代(加成—消除)反应	(455)
10.8.2 还原反应	(458)
10.8.3 α -氢的反应	(458)
10.8.4 酰胺的特征反应	(461)
10.9 过氧酸和过氧酰基化合物	(462)
10.10 β -二羰基化合物	(463)
10.10.1 β -二羰基化合物的酸性和烯醇负离子的稳定性	

(酮-烯醇平衡)	(463)
10.10.2 乙酰乙酸乙酯	(464)
10.10.3 丙二酸二乙酯	(467)
10.10.4 活泼亚甲基化合物的其他反应	(469)
10.11 重要的羧酸衍生物	(472)
10.12 碳酸衍生物	(477)
10.12.1 碳酰氯	(477)
10.12.2 碳酰胺	(477)
10.12.3 硫脲	(479)
10.12.4 胍	(479)
习 题	(480)
第十一章 有机波谱分析	(485)
11.1 电磁波和分子吸收光谱的一般原理	(485)
11.2 紫外光谱	(488)
11.2.1 紫外光谱的产生及记录	(488)
11.2.2 基本原理	(488)
11.2.3 紫外光谱的解析	(491)
11.3 红外光谱	(494)
11.3.1 基本原理	(494)
11.3.2 红外光谱和分子结构	(498)
11.3.3 各类有机化合物的特征吸收	(501)
11.3.4 红外光谱解析	(511)
11.4 核磁共振谱	(513)
11.4.1 基本原理	(514)
11.4.2 核磁共振仪简介	(515)
11.4.3 化学位移	(515)
11.4.4 核磁共振谱解析	(526)
11.5 质谱	(528)
11.5.1 基本原理	(528)
11.5.2 质谱仪简介	(529)
11.5.3 分子离子峰和同位素离子峰	(530)
11.5.4 裂解反应	(530)
11.5.5 质谱提供的结构信息	(536)
11.6 波谱综合解析	(539)
习 题	(546)

第十二章 含氮化合物	(558)
(一) 硝基化合物	(558)
12.1 硝基化合物的结构	(559)
12.2 硝基化合物的物理性质	(560)
12.3 硝基化合物的化学性质	(562)
12.3.1 硝基化合物 α -氢的活泼性	(562)
12.3.2 硝基化合物的还原	(563)
12.3.3 硝基对苯环邻、对位上取代基的影响	(565)
12.3.4 与富电子芳香化合物反应	(567)
(二) 胺	(567)
12.4 胺的分类、结构	(567)
12.4.1 胺的分类	(567)
12.4.2 胺的结构	(568)
12.5 胺的物理性质	(569)
12.6 胺的化学性质	(573)
12.6.1 碱性与成盐	(573)
12.6.2 烃基化	(577)
12.6.3 酰基化	(577)
12.6.4 磺酰化	(578)
12.6.5 亚硝基化反应	(578)
12.6.6 氧化反应	(579)
12.6.7 芳环上的取代反应	(580)
12.7 胺的制法	(582)
12.7.1 氨或胺的烃基化	(582)
12.7.2 硝基化合物还原	(583)
12.7.3 腈还原	(583)
12.7.4 酰胺还原	(584)
12.7.5 霍夫曼酰胺降级反应	(584)
12.7.6 盖布瑞尔合成法	(584)
12.7.7 醛或酮的胺化还原	(584)
12.8 季铵盐与季铵碱	(585)
12.8.1 季铵盐	(585)
12.8.2 季铵碱	(586)
12.8.3 季铵盐的相转移催化作用	(587)
12.9 表面活性剂简介	(588)
12.9.1 表面活性剂的定义及结构特征	(588)
12.9.2 表面活性剂的分类	(588)

(三) 重氮和偶氮化合物	(592)
12.10 重氮盐的制备及其结构	(593)
12.11 重氮盐的性质及其应用	(594)
12.11.1 放氮反应	(594)
12.11.2 留氮反应	(598)
12.12 偶氮化合物和偶氮染料	(600)
12.13 重氮甲烷和碳烯	(602)
12.13.1 重氮甲烷	(602)
12.13.2 碳 烯	(604)
(四) 腈、异腈和异氰酸酯	(606)
12.14 腈	(606)
12.14.1 腈的结构	(606)
12.14.2 腈的制法	(606)
12.14.3 腈的性质	(607)
12.14.4 丙烯腈	(609)
12.15 异 腈	(610)
12.16 异氰酸酯	(611)
12.16.1 异氰酸酯的结构	(611)
12.16.2 异氰酸酯的制法	(611)
12.16.3 异氰酸酯的性质	(612)
12.17 叠氮化合物和氮烯	(613)
12.17.1 叠氮化合物	(613)
12.17.2 氮 烯	(614)
习 题	(614)
第十三章 杂环化合物	(623)
13.1 五元杂环化合物	(624)
13.1.1 结构与芳香性	(624)
13.1.2 呋喃、噻吩和吡咯	(625)
13.1.3 糠 醛	(630)
13.1.4 咪唑、吡唑和噻唑	(631)
13.1.5 吡咯色素	(634)
13.2 六元杂环化合物	(635)
13.2.1 结构与芳香性	(635)
13.2.2 吡啶的性质	(635)
13.2.3 嘧啶和吡嗪及其衍生物	(641)
13.2.4 均三嗪及其衍生物	(642)
13.3 稠杂环化合物	(644)

13.3.1 苯环与杂环稠合	(644)
13.3.2 杂环与杂环稠合	(648)
习 题	(649)
第十四章 碳水化合物	(652)
(一) 单 糖	(653)
14.1 单糖的结构	(653)
14.1.1 葡萄糖的结构	(653)
14.1.2 果糖的结构	(658)
14.2 单糖的化学性质	(659)
14.2.1 氧化反应	(659)
14.2.2 还原反应	(662)
14.2.3 脎的生成	(663)
14.2.4 苷的生成	(663)
14.2.5 醚和酯的生成	(666)
14.2.6 羰氨反应	(667)
14.3 重要的单糖	(667)
(二) 低聚糖	(670)
14.4 二糖的结构和性质	(670)
14.5 重要的低聚糖	(672)
(三) 多 糖	(675)
14.6 淀 粉	(675)
14.6.1 淀粉的结构和性质	(675)
14.6.2 淀粉的应用	(678)
14.7 纤维素	(681)
14.7.1 纤维素的结构和性质	(681)
14.7.2 纤维素的应用	(682)
14.8 植物杂多糖	(685)
14.8.1 半纤维素	(685)
14.8.2 琼 脂	(685)
14.9 果胶物质	(686)
14.10 氨基多糖	(687)
14.10.1 甲壳素	(687)
14.10.2 动物粘多糖	(688)
14.11 多糖的生理功能	(689)
(四) 糖的波谱分析	(690)
14.12 质 谱	(690)
14.13 红外光谱	(691)

14.14 核磁共振谱	(692)
习 题	(693)
第十五章 氨基酸、肽和蛋白质、核酸	(696)
(一) 氨基酸	(696)
15.1 氨基酸的分类、命名和结构	(696)
15.1.1 分类和命名	(696)
15.1.2 构 型	(699)
15.2 氨基酸的性质	(699)
15.2.1 氨基酸的物理性质	(699)
15.2.2 氨基酸的化学性质	(701)
15.3 氨基酸的制备	(706)
15.3.1 氨基酸的合成法	(706)
15.3.2 蛋白质的水解方法	(707)
15.3.3 发酵法制氨基酸	(708)
15.4 重要的氨基酸	(708)
(二) 肽	(710)
15.5 肽的结构与命名	(710)
15.6 多 肽	(710)
15.6.1 多肽结构的测定	(711)
15.6.2 多肽的合成	(714)
(三) 蛋白质	(721)
15.7 蛋白质的分类	(721)
15.8 蛋白质的结构	(722)
15.9 蛋白质的性质	(726)
15.10 酶	(730)
15.11 蛋白质的研究和应用前景	(733)
(四) 核 酸	(734)
15.12 核酸的结构	(734)
15.12.1 一级结构	(734)
15.12.2 二级结构	(738)
15.12.3 核酸的生物功能	(741)
15.13 核苷酸的生产	(744)
15.14 氨基酸、肽和蛋白质的波谱分析	(744)
15.14.1 质 谱	(744)
15.14.2 红外光谱	(746)
15.14.3 核磁共振谱	(746)
习 题	(747)

第十六章 类 脂	(749)
(一) 油脂及其脂肪酸	(749)
16.1 油脂的组成与结构	(749)
16.2 油脂的性质	(751)
16.2.1 油脂的物理性质	(751)
16.2.2 油脂的化学性质	(751)
16.3 脂肪酸	(754)
16.3.1 油脂酸的制备	(754)
16.3.2 油脂酸的分类	(754)
16.3.3 油脂酸的化学性质	(756)
(二) 蜡及高级脂肪醇	(757)
(三) 磷 脂	(759)
16.4 磷脂类物质	(759)
16.5 磷脂的性质	(762)
习 题	(765)
第十七章 元素有机化合物	(767)
17.1 有机锂化合物	(767)
17.1.1 有机锂化合物的制备	(767)
17.1.2 有机锂化合物的性质	(768)
17.2 有机铜化合物	(770)
17.2.1 有机铜化合物的制备	(770)
17.2.2 有机铜化合物的性质	(770)
17.3 有机铝化合物	(772)
17.3.1 烷基铝的制备	(772)
17.3.2 烷基铝的性质	(772)
17.4 有机铁化合物——二茂铁	(774)
17.4.1 二茂铁的制备	(774)
17.4.2 二茂铁的结构和性质	(775)
17.5 有机硼化合物	(775)
17.5.1 有机硼化合物的结构与命名	(776)
17.5.2 有机硼化合物的制备与性质	(777)
17.5.3 有机磷农药	(778)
17.6 有机硅化合物	(780)
17.6.1 硅烷、卤硅烷和烃基硅烷	(781)
17.6.2 烃基氯硅烷、硅醇、烷基正硅酸酯	(782)
17.6.3 有机硅高聚物	(783)

17.6.4 有机硅化合物在有机合成上的应用	(785)
习 题	(787)
习题参考答案	(789)

第十章 羧酸及其衍生物

(一) 羧 酸

分子中含有羧基($-\text{COOH}$)的一类化合物称为羧酸(carboxylic acid)。羧基是羧酸的官能团。除甲酸外,羧酸可看作是烃的羧基衍生物,其通式为 RCOOH 。按羧基所连的烃基种类不同,羧酸可分为脂肪族羧酸、脂环族羧酸和芳香族羧酸(芳酸)。按烃基是否饱和,可分为饱和羧酸和不饱和羧酸。按羧酸分子中所含羧基的数目不同,又可分为一元羧酸、二元羧酸、三元羧酸等。二元及二元以上羧酸统称为多元羧酸。

10.1 羧酸的物理性质

甲酸、乙酸、丙酸是具有刺激性臭味的液体,丁酸至壬酸是具有腐败气味的油状液体,癸酸以上的正构羧酸是无臭的固体。脂肪族二元羧酸和芳香族羧酸都是结晶固体。

由于羧基是个亲水基团,可和水形成氢键。甲酸至丁酸能与水混溶。从戊酸开始随相对分子质量增加,分子中非极性烃基增大,水溶性迅速降低。癸酸以上的羧酸不溶于水。脂肪族一元羧酸一般都能溶于乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂中。低级的饱和二元羧酸也可溶于水,并随碳链的增长而溶解度降低。芳酸的水溶性极微。

饱和一元脂肪酸,除甲酸、乙酸的相对密度大于1外,其他羧酸的相对密度都小于1。二元羧酸和芳酸的相对密度都大于1。

饱和一元羧酸的沸点随相对分子质量的增加而增高。羧酸的沸点比相对分子质量相同或相近的醇的沸点高。例如,甲酸和乙醇的相对分子质量均为46,而甲酸的沸点为 100.7°C ,乙醇的沸点为 78.3°C ;又如乙酸和丙醇的相对分子质量均为60,而乙酸的沸点为 118°C ,正丙醇的沸点为 97.2°C 。这是由于羧酸分子之间能由两个氢键互相结合形成双分子缔合二聚体。在固态和液态,羧酸主要以二聚体形式存在。据物理方法测定证明,甲酸、乙酸等低级的羧酸,在气相时仍以双分子缔合状态存在。

羧酸的熔点随着碳原子数的增加而呈锯齿状上升。含偶数碳原子的羧酸的熔点比相邻两个奇数碳原子的羧酸的熔点高。如图10-1所示。这是因为偶数碳原子的羧酸分子的对称性较高,晶体排列比较紧密的缘故。

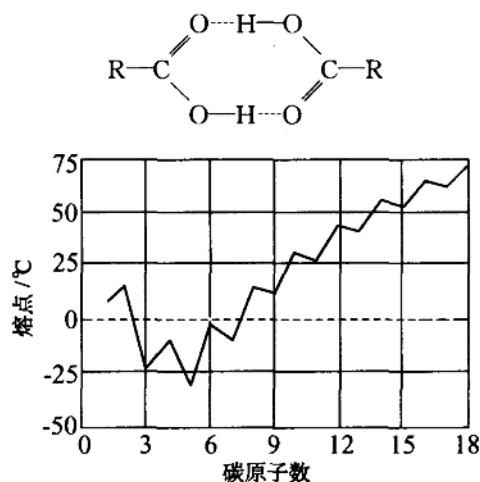


图 10-1 脂肪族饱和一元羧酸的熔点

芳酸一般具有升华性,有些能随水蒸气挥发。一些羧酸的物理常数见表 10-1 所示。

表 10-1 一些羧酸的名称和物理常数

化 学 式	系统名	俗名	熔点(°C)	沸点(°C)	溶解度 (g/100gH ₂ O)	pK _a
HCOOH	甲酸	蚁酸	8.4	100.7	∞	3.77
CH ₃ COOH	乙酸	醋酸	16.6	118	∞	4.76
CH ₃ CH ₂ COOH	丙酸	初油酸	-21	141	∞	4.88
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	丁酸	酪酸	-5	164	∞	4.82
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	戊酸	缬草酸	-34	186	3.7	4.86
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	己酸	羊油酸	-3	205	1.0	4.85
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	十二酸	月桂酸	44	225	不溶	
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	十四酸	肉豆蔻酸	54	251*	不溶	
		棕榈酸				
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	十六酸	(软脂酸)	63	390	不溶	
		硬脂酸				
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	十八酸		71.5~72	360(分解)287*	不溶	6.37
CH ₂ =CH-COOH	丙烯酸	败脂酸	13	141.6	溶	4.26
$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	顺-十八碳-9-烯酸	油酸	16	285.6*	不溶	
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	十八碳-9,12-二烯酸	亚油酸	-5	230 (2133Pa)	不溶	
$\begin{array}{c} \text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \quad \text{OH} \end{array}$	12-羟基十八碳-9-烯酸	蓖麻酸(蓖麻醇酸)	5.5	226	不溶	

续表

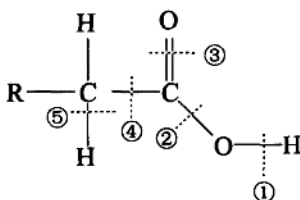
化 学 式	系统名	俗名	熔点(°C)	沸点(°C)	溶解度 (g/100gH ₂ O)	pK _a
	乙二酸	草酸	189.5	157 (升华)	溶 10	pK _{a1} 1.23 pK _{a2} 4.19
	丙二酸	胡萝卜酸 (缩苹果酸)	135.6	140 (分解)	易溶 140	pK _{a1} 2.83 pK _{a2} 5.69
	丁二酸	琥珀酸	188 (185)	235(失 水分解)	微溶 6.8	pK _{a1} 4.16 pK _{a2} 5.61
	顺丁烯二酸	马来酸(失 水苹果酸)	130.5	135 (分解)	易溶 78.8	pK _{a1} 1.83 pK _{a2} 6.07
	反丁烯二酸	富马酸	286~287	200 (升华)	溶于热水 0.70	pK _{a1} 3.03 pK _{a2} 4.44
	己二酸	肥酸(凝 脂酸)	153	330.5(分 解)265*	微溶 2	pK _{a1} 4.43 pK _{a2} 5.41
	苯甲酸	安息香酸	122.4	100(升华) 295	0.34	4.19
	邻苯二羧酸 邻苯二甲酸	酞酸	231 (速热)		0.70	pK _{a1} 2.89 pK _{a2} 5.51
	对苯二羧酸 对苯二甲酸	对酞酸	300 (升华)		0.002	pK _{a1} 3.51 pK _{a2} 4.82
	3-苯丙烯酸 (反式)	肉桂酸	133	300	溶于热水	4.43

* 在 13332Pa。

10.2 羧酸的化学性质

羧酸的主要化学反应都发生在官能团羧基上或受羧基影响较大的 α -碳原子上。根据羧酸分子结构中键的断裂方式不同而发生不同的反应,可表示如下:

- ① O—H 键断裂而表现出酸性
- ② —OH 被取代的反应
- ③ 羰基的亲核加成反应
- ④ C—C 键断裂发生脱羧反应
- ⑤ α -H 的取代反应



10.2.1 羧酸的酸性

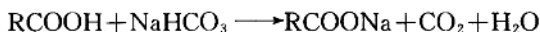
1. 酸性与成盐

羧酸呈明显的酸性。在水溶液中,羧基中的氢氧键断裂,离解出的氢离子能与水结合成为水合氢离子。



一般羧酸的 pK_a 约在 4~5 之间,属于弱酸,但比碳酸的酸性($\text{pK}_a=6.5$)要强些,所以羧酸可与 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 溶液发生反应,而苯酚($\text{pK}_a=10$)不能发生上述反应。因此,可利用这个性质来分离或鉴别酚和羧酸。一些羧酸的 pK_a 值可见表 10-1 和表 10-2。

羧酸与碳酸氢钠(或碳酸钠、氢氧化钠)的成盐反应如下:



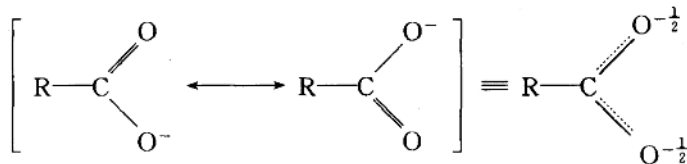
加入无机强酸又可以使盐重新变为羧酸游离出来:



因此,可利用上述性质使羧酸与不溶于水的或易挥发的物质分离。

各类羧酸盐有广泛的应用,如醋酸钾可用作脱水剂、纤维处理剂、分析化学试剂以及用作青霉素培养基和其他药用;醋酸锰可用作乙醛和二甲苯的氧化催化剂、纤维染色氧化催化剂、媒染剂、涂料和清漆的干燥剂;醋酸锌主要用作有机合成的催化剂,也可用于印染的媒染剂和木材的防腐剂,在医药上用于收敛剂、消毒剂和防腐剂;醋酸钴主要用作催化剂,还可用于制造油漆的干燥剂、玻璃钢固化促进剂及隐显墨水等;醋酸铅在医药、农药、染料、涂料等行业中有大量的应用,等等。

羧酸呈现酸性,一方面是由于羧基中的羟基氧原子上带未共用电子对的 p 轨道可以与羰基的碳氧 π 键形成 p- π 共轭体系,羟基氧原子上的未共用电子对发生离域,使羟基 O—H 键减弱,易离解成负离子和质子。另一方面,羧酸解离后形成的羧酸根负离子是个 p- π 共轭体系,负电荷平均分散在它的两个氧原子上变得比较稳定。实验已证明羧酸根负离子的结构和原来羧酸中羧基的结构有所不同,两个碳氧键是等同的,这种结构可以用下列共振结构式表示:



根据 X 射线研究表明,在甲酸根负离子中,两个碳氧键的键长是一样的,都等于 0.127 nm。甲酸的 C=O 键长为 0.120 nm, C—O 键长为 0.134 nm,这说明在甲酸根负离

子中已没有一般的碳氧双键和碳氧单键,由于电子的离域而发生键长的平均化,两个碳氧键是完全相同的。

2. 影响酸性的因素

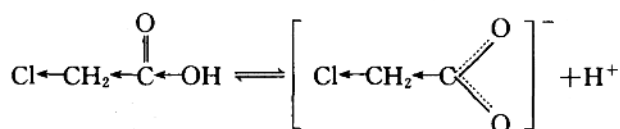
不同结构的羧酸其酸性强弱不同。表 10-2 列出了部分羧酸的 pK_a 值。

表 10-2 某些羧酸和卤代羧酸的 pK_a 值

羧酸	构造式	pK_a	卤代乙酸	构造式	pK_a
甲酸	HCOOH	3.77	氯乙酸	ClCH_2COOH	2.86
乙酸	CH_3COOH	4.76	二氯乙酸	CHCl_2COOH	1.26
丙酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	4.88	三氯乙酸	CCl_3COOH	0.64
丁酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.82	氟乙酸	FCH_2COOH	2.66
α -氯代丁酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCOOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	2.84	氯乙酸	ClCH_2COOH	2.86
β -氯代丁酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	4.06	溴乙酸	BrCH_2COOH	2.86
γ -氯代丁酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	4.52	碘乙酸	ICH_2COOH	3.12

影响羧酸酸性强弱的因素很多,其中主要是电子效应和空间效应,溶剂和温度也是不可忽视的因素。

从表 10-2 中的数据可以看出:羧酸分子烃基上的氢原子被氯原子取代后,其酸性增强。氯乙酸的酸性($pK_a=2.86$)远比乙酸($pK_a=4.76$)强,这是因为氯原子的电负性较大,是个吸电子基团,由于氯原子吸电子诱导效应使羟基氧原子上的电子云向氯原子方向偏移,有利于质子的解离,酸性增强。同样的原因使羧酸根负离子稳定,也有利于质子的解离,酸性增强。



从表 10-2 还可以看出:羧酸分子中引入氯原子的数目愈多,吸电子诱导效应愈强,酸性也愈强;氯原子距羧基的位置愈近,对羧基的影响愈大,酸性愈强;羧酸分子中引入的取代原子电负性愈强,吸电子诱导效应愈强,酸性愈强。

羧酸分子中引入供电子基团后,由于供电子诱导效应使酸性减弱。乙酸的酸性比甲酸弱,因为甲基具有供电子性。



从表 10-1 中还可以看出:苯甲酸的酸性($pK_a=4.19$)比 HCOOH 的酸性弱($pK_a=3.77$),

是由于苯基具有吸电子诱导效应和供电子共轭效应,且供电子共轭效应大于吸电子诱导效应,因此苯基对羧基有供电子能力,使苯甲酸的酸性比 HCOOH 弱。但是,在生成苯甲酸根时,由于苯环对这个负离子的稳定化作用使苯甲酸的酸性比乙酸、丙酸和苯乙酸强:

	HCOOH	CH ₃ COOH	CH ₃ CH ₂ COOH	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ CH ₂ COOH
pK _a	3.77	4.76	4.88	4.19	4.31

取代苯甲酸的酸性不仅与取代基的种类有关,而且与取代基在苯环上的位置有关(见表 10-3)。

表 10-3 取代苯甲酸($\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$)的 pK_a 值(25℃)

Y	o-	m-	p-
CH_3	3.91	4.27	4.38
C_2H_5	3.79	4.27	4.35
F	3.27	3.86	4.14
Cl	2.92	3.83	3.97
Br	2.85	3.81	3.97
I	2.86	3.85	4.02
CN	3.44	3.64	3.55
CF_3	—	3.77	3.66
OH	2.98	4.08	4.57
OCH_3	4.09	4.09	4.47
C_6H_5	3.46	4.14	4.21
NO_2	2.21	3.49	3.42

从表中的间位和对位取代基对羧酸酸性的影响可以看到,取代基的吸电子作用($-I$, $-C$ 效应)使酸性增强,而取代基的供电子作用($+I$, $+C$)则使酸性减弱。邻位取代基对取代苯甲酸的酸性影响,除了有基团的电子效应外,还有基团的场效应(field effect)、立体效应(steric effect)、氢键的形成等因素,总称为邻位效应(ortho effect)。如邻位的 CH_3 , C_2H_5 , 由于空间的拥挤,取代基破坏了羧基与苯环的共平面性,苯环对羧基的 $+C$ 效应减弱甚至消失,使其酸性接近甲酸,这种立体效应使其酸性比间位或对位取代的苯甲酸强。另外,具有强吸电子作用的邻位取代基(如 F, NO_2),由于它可在空间上对羧酸根施加空间诱导作用(通称场效应),使羧酸根上的负电荷通过空间场直接分散到邻位的吸电子基上,结果使羧酸根的稳定性增加,因此使该取代酸的酸性比其间位和对位异构体的强。有的邻位取代苯甲酸,如邻羟基苯甲酸(水杨酸),其羧酸根负离子与相邻的羟基可以通过形成氢键而使其稳定性增强,所以邻羟基苯甲酸的酸性也比其间位和对位异构体都强。

苯二甲酸的三个异构体中,以邻苯二甲酸的 pK_{a1} 为最小,其 pK_{a2} 为最大,这种情况也是邻位效应的影响所致。

	邻苯二甲酸	间苯二甲酸	对苯二甲酸
pK_{a1}	2.89	3.54	3.51
pK_{a2}	5.51	4.60	4.82

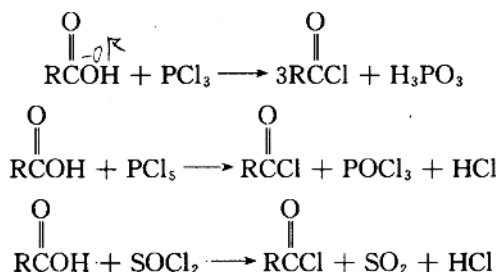
10.2.2 羧酸衍生物的生成

(-OH被取代的反应) $\leftarrow$ 羧代
酯化

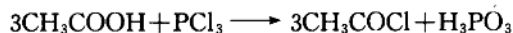
羧酸分子中羧基上的羟基被卤素(-X)、酰氧基 $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}- \end{array} \right]$ 、烷氧基(-OR)及氨基(-NH₂)取代分别生成酰卤、酸酐、酯和酰胺等羧酸衍生物(carboxylic acid derivatives)。

1. 酰氯的生成

羧酸与三氯化磷、五氯化磷或亚硫酰氯反应可生成酰氯,酰氯是酰卤中最重要的化合物。

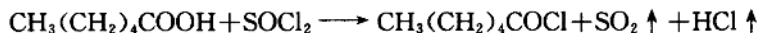


酰氯非常活泼,极易水解,所含无机杂质不能水洗除去,只能用蒸馏方法分离。在选择氯化剂时,要注意产物与副产物的沸点差距,差距较大有利于产物的分离提纯。通常是用 PCl₃ 来制备沸点较低的酰氯,而用 PCl₅ 制备具有较高沸点的酰氯。例如:



沸点: 118°C 75°C 52°C

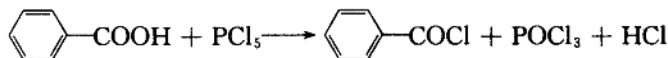
亚硫酰氯在实验室中常用来制备酰氯(也用于制备氯代烷),由于生成的 HCl 和 SO₂ 可从反应体系中移出,所以反应的转化率很高,酰氯的产率也高达 90% 以上。但由于使用 SOCl₂ 过量,应当在制备与它有较大沸点差别的酰氯时使用,以便于蒸馏分离。例如:



沸点: 205°C 76°C 153°C

生成的酸性气体 HCl 和 SO₂ 要回收或吸收,以避免造成对环境的污染。

芳香族酰氯一般是由五氯化磷或亚硫酰氯与芳酸作用制取的。芳香族酰氯的稳定性较好,在水中发生水解反应缓慢。苯甲酰氯是常用的苯甲酰化试剂。

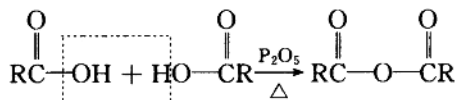


沸点: 249°C 197°C 105°C

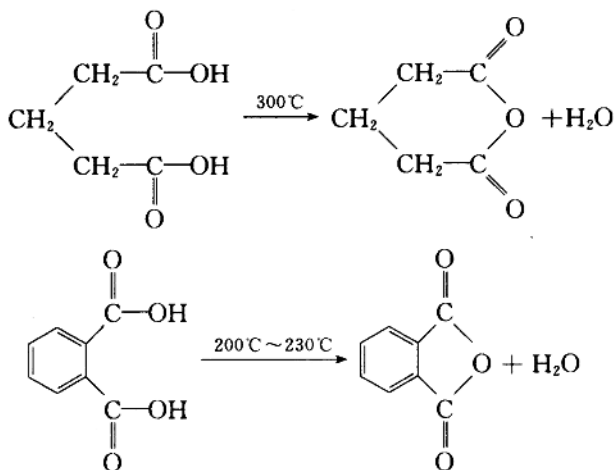
2. 酸酐的生成

羧酸在脱水剂(如乙酸酐或五氧化二磷等)的作用下,两分子羧酸脱去一分子水生成

酸酐。



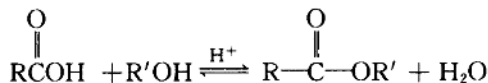
有些二元酸,如丁二酸、戊二酸等,只需加热不必使用脱水剂,分子内就可脱水形成五元环或六元环的酸酐,这是由于五元与六元环稳定、容易形成的缘故。



混合酸酐可由酰卤与羧酸盐作用得到,也可以由乙烯酮与羧酸作用得到。

3. 酯的生成——酯化反应

羧酸与醇反应生成酯的反应称为酯化反应。酯化反应速度一般很慢,需要加催化剂和加热来提高反应速度。常用的催化剂有浓硫酸、干燥的氯化氢、对甲苯磺酸和强酸性离子交换树脂等。



酯化反应是可逆反应。当1 mol 乙醇与1 mol 的乙酸在酸催化下发生反应达到平衡时,只得到约(2/3) mol 乙酸乙酯。为了提高酯的产率,一方面可以增加其中一种便宜原料的用量,另一方面可以不断除去反应生成的水(加进合适的脱水剂如无水 CuSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 二环己基碳二亚胺 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{11}$ 等或恒沸去水的手段来实现)或者及时将生成的低沸点酯蒸出,使平衡向正反应方向移动。

酯化反应可以有两种脱水方式:

