



“十三五”江苏省高等学校重点教材

有机化学

(下册)

苏州大学材料与化学化工学部 编

主 编 史达清 赵蓓

副主编 曾润生 葛健锋 孙宏枚

非外借

高等教育出版社



“十三五”江苏省高等学校重点教材

项目号(2018-2-038)

有机化学

(下册)

苏州大学材料与化学化工学部 编

主 编 史达清 赵蓓

副主编 曾润生 葛健锋 孙宏枚



高等教育出版社·北京

内容提要

本书是一部较为系统的有机化学理论教材。按照官能团体系进行编排,全书分为三大模块:第一模块是烃类,第二模块是烃的衍生物,第三模块是专论,主要介绍分子重排反应、有机合成设计、天然高分子化合物。

本书加强了对立体化学、反应机理、有机合成和光谱分析等有机化学中重点和难点知识的讲述。书中部分题目来自于考研真题,对学生平时考试复习和准备参加研究生入学考试具有一定的指导作用。本书电子资源包括:化学家介绍、有趣的有机化学知识、较难的反应机理和思考题参考答案等。

本书可作为普通高等学校化学、应用化学、化工、材料、环境、药学、医学等专业的有机化学课程教材,也可供相关科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学. 下册/苏州大学材料与化学化工学部编;
史达清,赵蓓主编.--北京:高等教育出版社,
2019.5

ISBN 978-7-04-050918-2

I. ①有… II. ①苏… ②史… ③赵… III. ①有机化
学-高等学校-教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 255056 号

策划编辑 殷 英 责任编辑 殷 英 封面设计 张 楠 版式设计 马敬茹
插图绘制 于 博 责任校对 李大鹏 责任印制 赵义民

出版发行	高等教育出版社	网 址	http://www.hep.edu.cn
社 址	北京市西城区德外大街 4 号		http://www.hep.com.cn
邮政编码	100120	网上订购	http://www.hepmall.com.cn
印 刷	中国农业出版社印刷厂		http://www.hepmall.com
开 本	787mm×1092mm 1/16		http://www.hepmall.cn
印 张	20.5	版 次	2019 年 5 月第 1 版
字 数	500 千字	印 次	2019 年 5 月第 1 次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	39.00 元
咨询电话	400-810-0598		

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 50918-00

目 录

第 11 章 羧酸和取代羧酸	1	第 12 章 羧酸衍生物	39
§ 11.1 羧酸的分类和命名	1	§ 12.1 羧酸衍生物的分类、结构、命名、 光谱和物理性质	39
11.1.1 羧酸的分类	1	12.1.1 羧酸衍生物的分类	39
11.1.2 羧酸的命名	1	12.1.2 羧酸衍生物的结构	39
§ 11.2 羧酸的物理性质与光谱 性质	3	12.1.3 羧酸衍生物的命名	40
11.2.1 物理性质	3	12.1.4 羧酸衍生物的光谱性质	42
11.2.2 光谱性质	4	12.1.5 羧酸衍生物的物理性质	46
§ 11.3 羧酸的化学性质	6	§ 12.2 羧酸衍生物的化学性质	47
11.3.1 酸性	7	12.2.1 酰基上的亲核取代反应	47
11.3.2 羧基中羟基的取代反应	11	12.2.2 与金属有机试剂的反应	54
11.3.3 脱羧反应	15	12.2.3 还原	56
11.3.4 α -H 的卤化反应	17	12.2.4 酯的热裂反应	59
11.3.5 还原反应	18	12.2.5 酰胺氮原子上的反应	60
§ 11.4 羧酸的制备	18	§ 12.3 羧酸衍生物的水解、醇解、氨解 反应历程	60
11.4.1 氧化法	18	12.3.1 酯的水解机理	60
11.4.2 水解法	20	12.3.2 羧酸衍生物的亲核取代反应机理及 相对反应活性	63
11.4.3 羧化法	21	§ 12.4 碳酸衍生物	64
§ 11.5 重要的一元羧酸	21	12.4.1 碳酰氯(光气)	65
11.5.1 甲酸	21	12.4.2 碳酰胺	65
11.5.2 乙酸	22	习题	67
11.5.3 苯甲酸	22	第 13 章 β -二羰基化合物	70
11.5.4 丙烯酸	23	§ 13.1 β -二羰基化合物的制备	70
11.5.5 天然脂肪酸	23	13.1.1 Claisen 缩合	70
§ 11.6 二元羧酸	24	13.1.2 交叉酯缩合反应	72
11.6.1 物理性质	24	13.1.3 Dieckmann 反应	74
11.6.2 化学性质	25	13.1.4 酮与酯的缩合反应	75
§ 11.7 取代羧酸	26	§ 13.2 β -二羰基化合物的性质	77
11.7.1 卤代酸	26	13.2.1 酮式-烯醇式互变异构	77
11.7.2 羟基酸	27	13.2.2 β -二羰基化合物的反应	79
11.7.3 羧基酸	31	§ 13.3 重要的 β -二羰基化合物	84
§ 11.8 酸碱理论	32	13.3.1 乙酰乙酸乙酯	84
11.8.1 Brønsted 酸碱理论	32	13.3.2 丙二酸二乙酯	86
11.8.2 Lewis 酸碱理论	34		
习题	35		

习题	88	15.5.2 立体选择性控制	155
第 14 章 含氮有机化合物	91	习题	157
§ 14.1 硝基化合物	91	第 16 章 分子重排反应	160
14.1.1 硝基化合物的概述	91	§ 16.1 亲核重排	160
14.1.2 硝基化合物的性质	92	16.1.1 缺电子碳原子参与的重排反应	161
§ 14.2 胺	95	16.1.2 缺电子氮原子参与的重排反应	170
14.2.1 胺的概述	95	16.1.3 缺电子氧原子参与的重排	173
14.2.2 胺的物理性质和光谱性质	98	§ 16.2 亲电重排	175
14.2.3 胺的化学性质	100	16.2.1 Stevens 重排	176
14.2.4 季铵盐和季铵碱	109	16.2.2 Favorskii 重排	176
14.2.5 烯胺	113	16.2.3 Wittig 重排	177
14.2.6 胺的制备	115	16.2.4 Arbusov 重排	178
14.2.7 典型胺类化合物	117	§ 16.3 芳环上的重排反应	179
§ 14.3 重氮化合物和偶氮化合物	118	16.3.1 Fries 重排	179
14.3.1 重氮化合物和偶氮化合物概述	118	16.3.2 联苯胺重排	179
14.3.2 芳胺的重氮化反应	119	§ 16.4 σ 键迁移重排	180
14.3.3 芳香族重氮盐的性质	120	16.4.1 Claisen 重排	180
14.3.4 重氮甲烷	126	16.4.2 Cope 重排	183
14.3.5 有机染料	128	习题	184
习题	129	第 17 章 含硫、含磷和含硅有机	
第 15 章 有机合成设计	134	化合物	188
§ 15.1 有机合成设计概述	134	§ 17.1 含硫有机化合物	188
15.1.1 有机合成设计的核心	134	17.1.1 硫原子的成键特征	188
15.1.2 有机合成设计的要求	134	17.1.2 含硫有机化合物的分类	189
§ 15.2 有机合成设计的一些基本		17.1.3 含硫有机化合物命名	189
概念	135	17.1.4 硫醇、硫酚和硫醚	190
15.2.1 起始原料、目标分子和逆合成		17.1.5 亚砷	193
分析法	135	17.1.6 含硫有机化合物在有机合成上	
15.2.2 合成子、合成等价物和切断	135	的应用	195
15.2.3 官能团转换、引入和消除	136	17.1.7 磺酸及其衍生物	197
15.2.4 连接和重排	136	17.1.8 黄原酸酯	203
§ 15.3 目标分子化学键的切断	137	§ 17.2 含磷有机化合物	203
15.3.1 切断的原则	137	17.2.1 磷原子的成键特征	204
15.3.2 切断的策略	137	17.2.2 含磷有机化合物的分类	204
§ 15.4 一些常见化合物的逆合成		17.2.3 含磷有机化合物的命名	205
分析	138	17.2.4 磷的制备方法和化学性质	206
15.4.1 单官能团化合物的逆合成分析	138	17.2.5 有机磷杀虫剂	208
15.4.2 多官能团化合物的逆合成分析	145	§ 17.3 含硅有机化合物	209
§ 15.5 合成中的选择性控制策略	151	17.3.1 硅原子的成键特征	209
15.5.1 化学选择性和区域选择性控制	151	17.3.2 含硅有机化合物的分类	209
		17.3.3 含硅有机化合物的制备	210

17.3.4 含硅有机化合物的化学性质	211	§ 20.1 氨基酸	285
17.3.5 硅油、硅橡胶和硅树脂	213	20.1.1 氨基酸的结构、分类和命名	285
习题	214	20.1.2 氨基酸的构型	287
第 18 章 杂环化合物	217	20.1.3 必需氨基酸	288
§ 18.1 杂环化合物的分类和命名	217	20.1.4 氨基酸的性质	288
18.1.1 杂环化合物的分类	217	20.1.5 氨基酸的制备	291
18.1.2 杂环化合物的命名	218	§ 20.2 多肽	292
§ 18.2 五元杂环化合物	219	20.2.1 肽和肽键	292
18.2.1 呋喃、噻吩、吡咯的结构	219	20.2.2 多肽的结构测定	293
18.2.2 呋喃、噻吩、吡咯的性质	219	20.2.3 多肽的合成	294
18.2.3 呋喃、噻吩和吡咯衍生物	227	§ 20.3 蛋白质	297
18.2.4 呋喃、噻吩、吡咯的制法	234	20.3.1 蛋白质的分类	297
18.2.5 噁唑、噻唑和咪唑	235	20.3.2 蛋白质的结构	297
§ 18.3 六元杂环化合物	240	20.3.3 蛋白质的性质	298
18.3.1 吡啶	241	§ 20.4 核酸	300
18.3.2 嘧啶	246	20.4.1 核酸的组成	300
18.3.3 嘌呤	247	20.4.2 核酸的结构	301
18.3.4 喹啉和异喹啉	248	20.4.3 核酸的生物功能	303
习题	254	习题	303
第 19 章 糖类	258	第 21 章 类脂化合物	305
§ 19.1 单糖	258	§ 21.1 油脂	305
19.1.1 单糖的命名及其表示方法	258	21.1.1 油脂的结构和组成	305
19.1.2 单糖的结构	259	21.1.2 油脂的性质与生物功能	306
19.1.3 单糖的化学反应	266	§ 21.2 磷脂	308
19.1.4 一些重要的单糖及其衍生物	273	§ 21.3 萜类化合物	309
§ 19.2 双糖	275	21.3.1 萜的定义和异戊二烯规则	309
19.2.1 双糖的结构和苷键特点	275	21.3.2 萜的分类和命名	310
19.2.2 常见的重要双糖	276	21.3.3 一些重要的萜类化合物	310
§ 19.3 多糖	279	§ 21.4 甾族化合物	314
19.3.1 纤维素	279	21.4.1 甾族化合物的基本结构	314
19.3.2 淀粉	280	21.4.2 甾族化合物的立体结构	315
19.3.3 糖原	283	21.4.3 一些重要的甾族化合物	315
习题	284	习题	318
第 20 章 氨基酸、蛋白质和核酸	285		

分子中含有羧基(—COOH 或称羧基)官能团的化合物称为羧酸。除甲酸外,羧酸可以看作烃的羧基衍生物。羧酸是许多有机化合物发生氧化反应的主要产物,因此,广泛存在于自然界中,许多羧酸是从天然产物中得到的。另外,羧酸也是重要的工业化学品,是大量生产的化工产品。

§ 11.1 羧酸的分类和命名

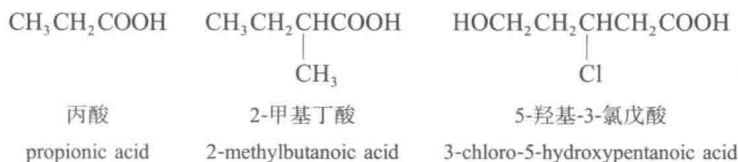
11.1.1 羧酸的分类

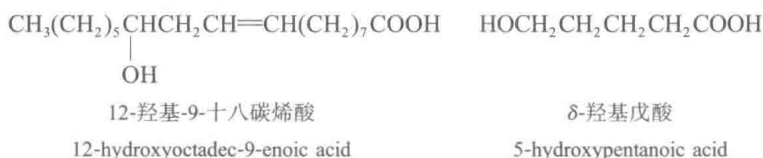
根据羧酸分子中所含羧基的数目,羧酸可分为一元羧酸、二元羧酸和多元羧酸。羧酸又可按羧酸分子中羧基所连烃基碳架的不同,分为脂肪族羧酸、脂环族羧酸、芳香族羧酸、饱和羧酸、不饱和羧酸和取代羧酸,等等。

11.1.2 羧酸的命名

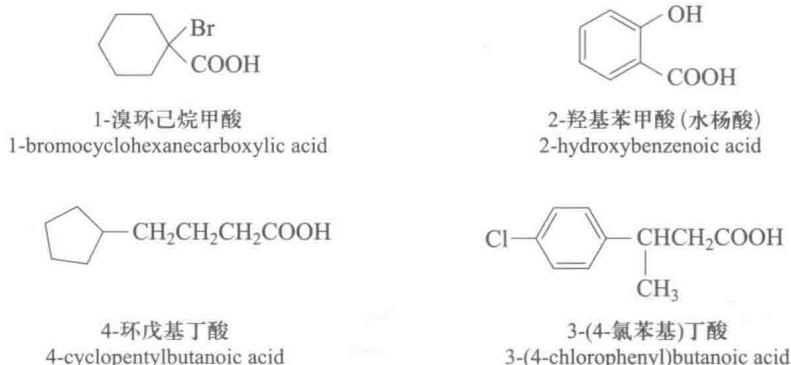
羧酸的命名一般分为两种:一种是系统命名法,根据 IUPAC 规则命名;另一种是普通命名法,常常根据其来源而给出俗名。

在系统命名法中,一般选择含羧基的最长碳链为主链,按主链上碳原子的数目称为某酸。主链碳原子从羧基开始编号,用阿拉伯数字(或希腊字母,与羧基直接相连的碳原子编为 α ,其余依次编为 β 、 γ 、 δ 等,碳链末端有时编为 ω)表明取代基的位次。若有其他官能团则应标明它们的位置。例如:





分子中含有脂环或芳环的羧酸,按羧基所连接位置的不同,母体的选择有两种。羧基直接与环相连者,以脂环烃或芳烃的名称之后加“甲酸”二字为母体,其他基团则作为取代基来命名,编号均从羧基所连接的碳原子开始。羧基与侧链相连者,母体为脂肪酸,脂环或芳环作为取代基命名。环上及侧链都连有羧基者,则以脂肪酸为母体命名。例如:

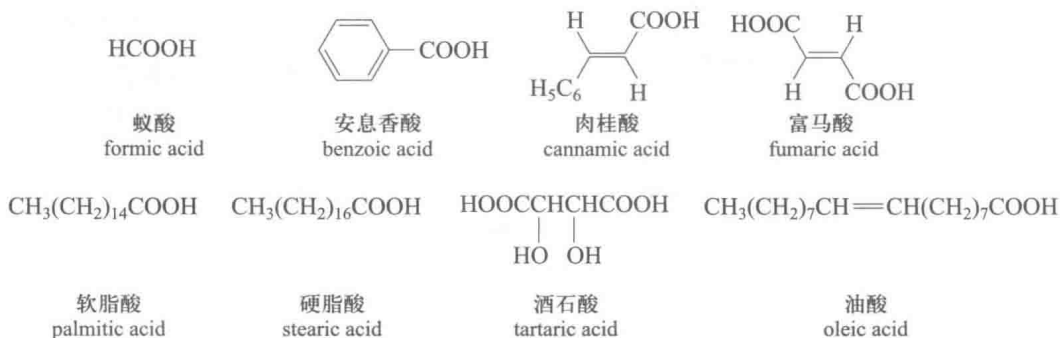


二元羧酸是以分子中含有两个羧基的最长碳链为主链,称为某二酸。例如:

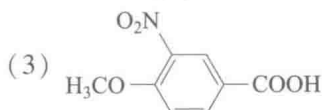
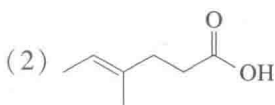
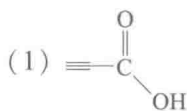


一元羧酸的英文名称用“-oic acid”代替相应烃名称中的字尾“e”。二元羧酸用“-dioic acid”,三元羧酸用“-trioic acid”等,加在烃基的名称后,并保留烃名称的字尾“e”。

许多羧酸最初是从天然产物中分离得到的,因此常常根据它们的最初天然来源命名,如甲酸最初是由蚂蚁蒸馏液得到的,称为蚁酸。乙酸最初由食用的醋中得到,称为醋酸。人们发现水杨酸(salicylic acid,即2-羟基苯甲酸)已有两千多年,它存在于柳树树皮中(salix,拉丁语,柳树)。高级直链饱和一元羧酸是由脂肪水解得到的,因此称为脂肪酸;根据脂肪酸的性状,又可分别称为软脂酸、硬脂酸和油酸。例如:



问题 11-1 给出下列化合物的系统命名,或者写出适当的构造式。

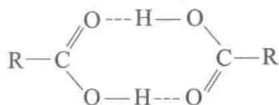


§ 11.2 羧酸的物理性质与光谱性质

11.2.1 物理性质

常温下,含有 1~9 个碳原子的直链羧酸是液体,含有 10 个碳原子以上的直链羧酸是固体。低级脂肪酸都有气味,甲酸、乙酸和丙酸有刺激性气味,丁酸至壬酸有腐败气味,较高级的酸由于它们的挥发性低,气味减弱,固体羧酸基本上无味。甲酸和乙酸的相对密度大于 1,其他脂肪酸的相对密度小于 1。

羧酸是极性化合物,它们的沸点比相对分子质量相当的醇还要高。例如,甲酸的沸点是 100.7℃,而相对分子质量相同的乙醇的沸点只有 78.5℃。这是由于羧酸分子间能形成两个氢键,往往以缔合二聚体的形式存在的缘故:



缔合二聚体有较高的稳定性。在固态及液态时,羧酸以二聚体的形式存在,相对分子质量较小的羧酸如甲酸、乙酸甚至在气态仍以二聚体形式存在。有支链的一元羧酸的沸点比含同数碳原子的直链羧酸的低。

直链饱和一元羧酸的熔点随着碳原子数目增加而呈锯齿状上升。一般含偶数碳原子的羧酸较两个相邻含奇数碳原子同系物的熔点高。

羧酸分子与醇分子类似,能与水分子形成氢键。因此,甲酸至丁酸可与水互溶。随饱和一元羧酸相对分子质量的增加,在水中的溶解度减小,从十二酸起,完全不溶于水。芳香族羧酸在水中的溶解度很小。例如,25℃时,苯甲酸在 100 g 水中的溶解度是 0.34 g。一元羧酸一般溶于醚、醇和苯等有机溶剂。

不饱和羧酸有顺反异构体时,(Z)-异构体的熔点比(E)-异构体的低,而溶解度较大。一些常见一元羧酸的物理性质见表 11-1。

表 11-1 一些常见一元羧酸的物理常数

羧酸	熔点/°C	沸点/°C	溶解度/[g · (100 g 水) ⁻¹]	p <i>K</i> _a
HCOOH	8.4	100.6	混溶	3.75
CH ₃ COOH	16.6	118	混溶	4.76
CH ₃ CH ₂ COOH	-22	141	混溶	4.87
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	-5	164	混溶	4.88
(CH ₃) ₂ CH ₂ COOH	-46.1	153.2	22.8	4.84
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	-33.8	187	3.7	4.82
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	-2	205	0.97	4.88
CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	-8	223	0.24	
CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	31	269	0.02	
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	44	225	不溶	
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	54	326	不溶	
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	63	351.5	不溶	
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	70	287/0.01 MPa	不溶	
C ₆ H ₅ COOH	122.4	249	0.34	4.18

问题 11-2 (1) 将下列各组化合物按照沸点由高到低的顺序排列:丁烷、乙醚、丁醇、丁酸。

(2) 为什么含 5 个碳原子以上的醇、酮和羧酸在水中的溶解度会变小?

11.2.2 光谱性质

11.2.2.1 红外光谱

羧酸的特征官能团是羧基,它由一个羰基(—C=O)和一个相连的羟基(—OH)组成,因而在红外光谱中显示羰基和羟基的特征伸缩振动吸收峰。由于一般液体及固体羧酸均以氢键缔合成的二聚体形式存在,所以其红外光谱是二聚体的谱图。一般地,在气态或非极性溶剂的稀溶液中能观测到单体的谱图。

与醇相比较,由于存在强的氢键作用,羧酸中 O—H 键在更低的波数($3\ 400\sim 2\ 500\text{ cm}^{-1}$)显示一个很宽的伸缩振动吸收峰。气态时,在 $\approx 3\ 550\text{ cm}^{-1}$ 区域能显示游离 O—H 键的伸缩振动吸收峰。羧酸的 O—H 键在 $\approx 1\ 400\text{ cm}^{-1}$ 和 $\approx 920\text{ cm}^{-1}$ 区域显示两个比较强而宽的弯曲振动吸收峰。

同样由于氢键的影响,羧酸中 C=O 键的特征伸缩振动吸收峰向低波数位移,一般在 $1\ 725\sim$

1710 cm^{-1} , 在氯仿的稀溶液中可向高波数位移至 $\approx 1760\text{ cm}^{-1}$ 区域。若羧基与双键或芳环共轭则会降低吸收频率, 此时 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰在 $1700\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ 。

羧酸的 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰出现在 $1320\sim 1210\text{ cm}^{-1}$, 也可作为进一步确定存在羧基结构的证据。

图 11-1 和图 11-2 分别为丙酸和苯甲酸的红外光谱图。

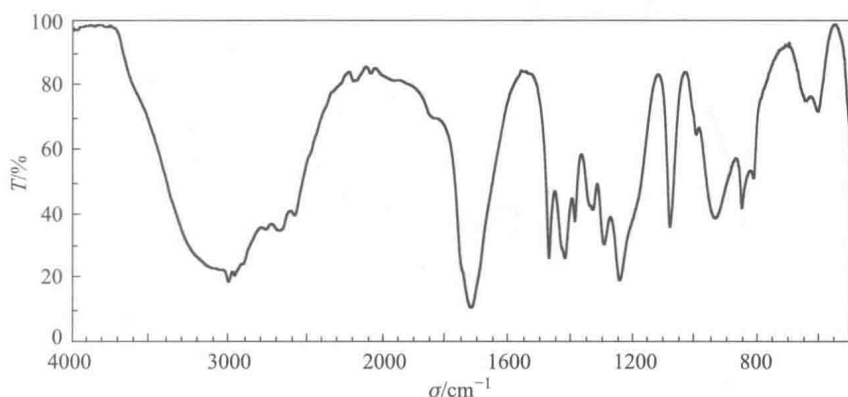


图 11-1 丙酸的红外光谱图

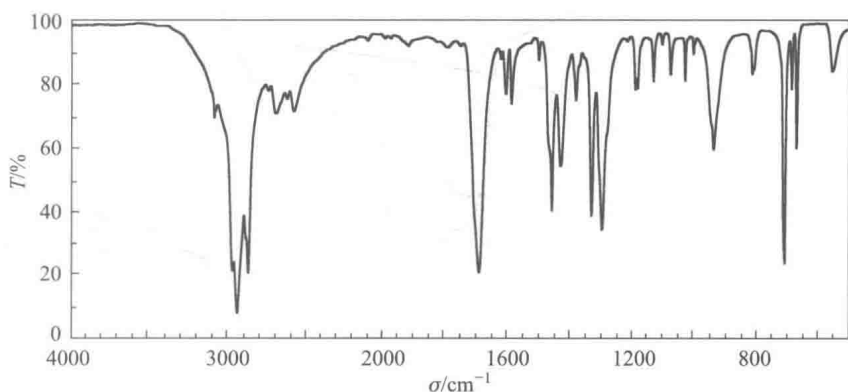


图 11-2 苯甲酸的红外光谱图

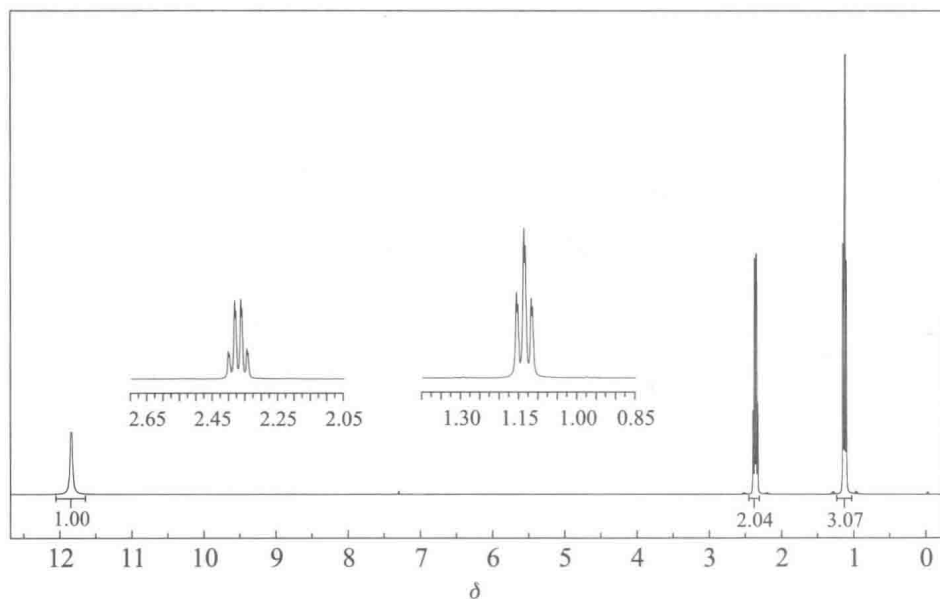
11.2.2.2 核磁共振氢谱 (^1H NMR)

羧酸中羧基的质子因受两个氧原子电负性的影响, 屏蔽效应大大降低, 使共振峰出现在低场, 化学位移 $\delta = 10\sim 13$ 。由于该质子有着强的形成氢键的能力, 所以它的化学位移还会随着浓度、溶剂和温度不同略有变化。

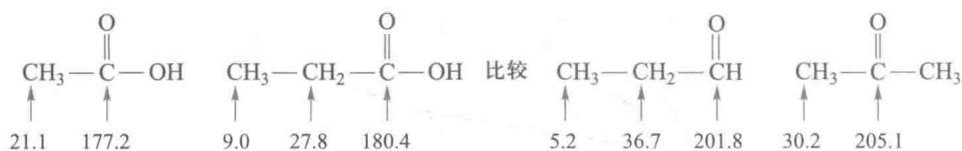
另外, 如同在醛和酮中一样, 位于羰基邻位碳原子上的氢原子在 ^1H NMR 谱图中稍微被去屏蔽, 比一般饱和碳原子上氢原子的共振峰向低场偏移, 化学位移 $\delta = 2.2\sim 2.5$ 。该去屏蔽效应随着与官能团距离的增大而迅速减小。图 11-3 为丙酸的 ^1H NMR 谱图。

11.2.2.3 核磁共振碳谱 (^{13}C NMR)

羧酸的 ^{13}C NMR 谱图也类似于醛和酮, 表现为羰基的邻位碳原子被中等程度地去屏蔽和羰基典型的低场吸收。由于羟基的存在, 羧基碳原子的化学位移比醛、酮中的羰基碳原子的略小。

图 11-3 丙酸的 ^1H NMR 谱图

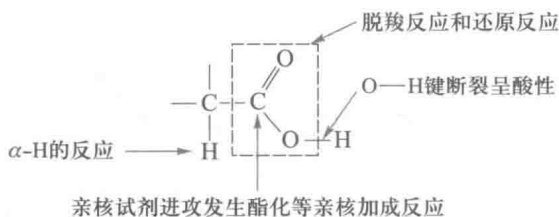
例如:



问题 11-3 一个沸点为 164°C 、有着污臭味的羧酸给出下列核磁共振数据： ^1H NMR, $\delta = 1.00$ (三重峰, 3H), 1.65 (多重峰, 2H), 2.31 (三重峰, 2H), 和 11.68 (单峰, 1H); ^{13}C NMR, $\delta = 13.4, 18.5, 86.3$ 和 179.6 , 推测其结构。

§ 11.3 羧酸的化学性质

羧酸的化学性质取决于它的官能团——羧基。这个官能团由一个羰基($\text{C}=\text{O}$)和一个羟基($-\text{OH}$)组成。由于 $p-\pi$ 共轭, $\text{C}=\text{O}$ 基团失去了典型的羰基性质, 也是由于 $p-\pi$ 共轭, 羟基中的氧原子上的电子向羰基移动。根据羧酸的结构特点, 它可以发生如下反应:



羧酸分子所具有的独特化学性质, 是羰基和羟基相互影响的结果, 但不是这两个基团性质

的简单加合。

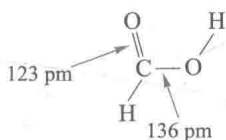
11.3.1 酸性

11.3.1.1 羧酸的结构

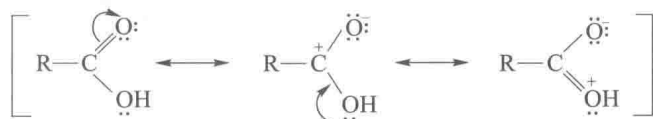
羧酸中,羧基碳原子是 sp^2 杂化的,这三个 sp^2 杂化轨道分别与两个氧原子和一个氢原子(或烃基碳原子)形成三个 σ 键,这三个 σ 键是在一个平面上的,键角大约 120° 。羧基碳原子剩余的一个 $2p$ 电子与羰基氧原子的一个 $2p$ 电子形成一个 π 键,构成了羧基中羰基的 π 键。另外,羧基中羟基氧原子也是 sp^2 杂化的,它的一对孤对电子会发生离域、移向羰基中的 π 键而形成 $p-\pi$ 共轭体系。因此羧基具有如下结构:



X 射线衍射实验证明,在甲酸分子中,碳氧双键的键长为 123 pm ,比普通羰基的碳氧双键(121 pm)略长一点,碳氧单键的键长为 136 pm ,比醇中的碳氧单键(143 pm)短得多,由此证明羧酸中的羰基和羟基间发生了相互影响:



由于 $p-\pi$ 共轭,使羧基中的碳氧双键失去了典型的羰基性质,其亲电性比醛、酮中的小,同时也使羧基中的羟基质子的解离能力趋强,导致羧酸的酸性比醇的强。羧酸分子也可用共振式表示:



11.3.1.2 羧酸的酸性

羧酸最显著的性质是具有酸性,在水溶液中存在着下列解离平衡:



平衡常数用 K_a 表示(a 表示酸性,acidity):

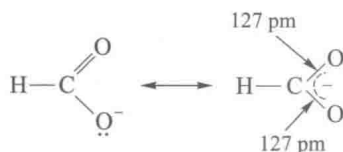
$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

K_a 或者 pK_a 的数值反映羧酸酸性的强弱, K_a 越大或 pK_a 越小,酸性越强。大多数无取代基的羧酸都是弱酸,释放质子的倾向很小,它们的 pK_a 在 $4 \sim 5$ 。但是,它们的酸性比碳酸和醇要强很多。

当羧酸解离后,按共振论的观点,羧酸根负离子在下列两个极限结构中共振:



羧酸根中的氧原子带上一个负电荷后,更容易与碳基的 π 键发生 $p-\pi$ 共轭。这样会导致一个结果:羧酸根的负电荷不是集中在某一个氧原子上,而是分散在 $p-\pi$ 共轭体系中,即由一个碳原子和两个氧原子各提供一个 p 轨道而形成一个三中心四电子的 π 键。电子的离域,使羧酸根负离子更为稳定。这也是羧酸的酸性比醇强的一个原因。在这样的体系中,键长也发生了平均化。X 射线衍射实验证明了羧酸根负离子的这种结构。例如,甲酸钠的两个碳氧键的键长均为 127 pm,说明在甲酸根负离子中已经没有经典的碳氧双键和碳氧单键:



11.3.1.3 取代基对酸性的影响

当烃基上连有各种取代基时,羧酸的酸性强弱会发生变化,表 11-2 列出了一些羧酸的 pK_a 值。

表 11-2 一些羧酸的 pK_a 值

羧酸	pK_a	羧酸	pK_a
HCOOH	3.75	CH ₃ CH ₂ CHClCOOH	2.86
CH ₃ COOH	4.76	CH ₃ CHClCH ₂ COOH	4.41
CH ₃ CH ₂ COOH	4.87	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	4.70
(CH ₃) ₂ CHCOOH	4.86	CH ₃ OCH ₂ COOH	3.54
(CH ₃) ₃ CCOOH	5.05	HOCH ₂ COOH	3.83
ClCH ₂ COOH	2.86	FCH ₂ COOH	2.67
Cl ₂ CHCOOH	1.26	BrCH ₂ COOH	2.90
Cl ₃ CCOOH	0.64	ICH ₂ COOH	3.16
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	4.82	NCCH ₂ COOH	2.74

1. 诱导效应的影响

任何能使羧酸根的负电荷更加分散的因素会使酸性增大;任何能使负离子不稳定的因素会减弱酸性。因此,邻近羧基的吸电子取代基可分散负电荷而增大羧酸根负离子的稳定程度,使相应的羧酸酸性增强。相反,给电子取代基会增强负电荷而减弱羧酸根的稳定度,使酸性减弱。

氯原子的电负性比碳原子的大,乙酸的 α -氢原子被氯原子取代后,电子沿着碳链向氯原子方向偏移,分散了羧酸根负离子的负电荷,使其稳定,酸性将增强。诱导效应具有加和性,如果乙酸的 α -氢原子逐个被氯原子取代,酸性将逐渐增强,三氯乙酸是个强酸,具有与典型无机酸相近的酸性:

	CH_3COOH	ClCH_2COOH	Cl_2CHCOOH	Cl_3CCOOH
$\text{p}K_{\text{a}}$	4.76	2.86	1.26	0.64

取代基的诱导效应随着距离的增加而迅速减弱,一般不超过三个碳原子。例如, α -氯丁酸是与氯乙酸一样强的酸,而 γ -氯丁酸的酸性比氯乙酸弱很多,已接近丁酸了:

	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCOOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
$\text{p}K_{\text{a}}$	2.86	4.41	4.70	4.82

2. 共轭效应的影响

苯甲酸的酸性比一般的脂肪族羧酸的酸性强(甲酸除外),这是因为该酸解离出的负离子与苯环发生了共轭,使负电荷离域,增强了它的稳定性的缘故。

当苯环上引入取代基之后,酸性将发生变化。一般来说,凡共轭体系上的取代基能降低共轭体系的电子概率密度,则这些基团具有吸电子的共轭效应,一般用 $-C$ 表示,如 $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$ 等均有吸电子的共轭效应(与诱导效应方向一致);凡共轭体系上的取代基能增加共轭体系的电子概率密度,则这些基团具有给电子的共轭效应,一般用 $+C$ 表示,如 $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHCOR}$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{OCOR}$ 等均有给电子的共轭效应(与诱导效应方向不一致)。表 11-3 列出了一些取代苯甲酸的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值。



诱导效应的
一般规律

表 11-3 一些取代苯甲酸的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值

基团	邻(<i>o</i> -)	间(<i>m</i> -)	对(<i>p</i> -)	基团	邻(<i>o</i> -)	间(<i>m</i> -)	对(<i>p</i> -)
$-\text{OH}$	2.98	4.08	4.57	$-\text{Cl}$	2.92	3.83	3.97
$-\text{OCH}_3$	4.09	4.09	4.47	$-\text{Br}$	2.85	3.81	3.97
$-\text{CH}_3$	3.91	4.27	4.38	$-\text{I}$	2.86	3.85	4.02
$-\text{H}$	4.20	4.20	4.20	$-\text{CN}$	3.14	3.64	3.54
$-\text{F}$	3.27	3.86	4.14	$-\text{NO}_2$	2.21	3.49	3.42

当苯甲酸的对位取代基为 $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$ 时, $-I$ 效应使酸性增强,而共轭效应($p-\pi$ 共轭)是 $+C$ 的,即是给电子的,可使酸性减弱,由于 $+C$ 效应大于 $-I$ 效应,最终结果是取代苯甲酸的酸性减弱;对于 Cl , Br , I 来说, $-I$ 效应大于 $+C$ 效应,结果使羧基酸性增强;对于 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{CN}$ 来说,诱导效应和共轭效应都是吸电子的,所以使酸性增强。

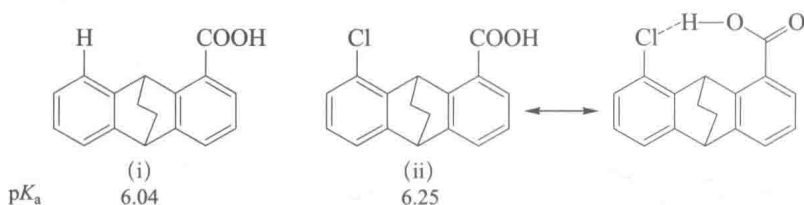
如果取代基在间位时,共轭效应受到阻碍,诱导效应起主导作用。例如,间羟基苯甲酸的酸性比对羟基苯甲酸的略强,这是由于间位 $-I$ 效应较强(距离较近)、而 $+C$ 效应受阻的缘故。

如果取代基在邻位,共轭效应和诱导效应都发挥作用,同时由于取代基之间的距离较近,还要考虑空间立体效应,情况要复杂些。从取代苯甲酸的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值可以看到,不管取代基是吸电子的还是给电子的,都使酸性增强,而且这种增强效应非常明显。这种邻位取代基对活性中心的影响称为邻位效应,一般可以看作位阻效应、电子效应和氢键等影响的总和,至今对此尚无较满意的解释,仅对个别例子有较好的说明。例如,邻硝基苯甲酸的酸性比对位和间位取代的强得多,一个原因是硝基的 $-C$ 效应增加了酸的解离;第二个原因是硝基与羧基距离很近,空间位阻

使得羧基碳氧双键的 π 电子不能与苯环的 π 电子很好地共轭造成共轭效应减弱(苯甲酸中的苯环起的是给电子作用);第三个原因是硝基的 $-I$ 效应也是有利于羧基的解离,虽然这种效应很小,但是邻位所受的影响比间位和对位的都大。又如邻羟基苯甲酸的酸性比对羟基苯甲酸的强得多,则可从邻位羟基与羧酸根负离子形成分子内氢键考虑。由于这个分子内氢键的形成,使得邻位异构体非常容易解离,呈现较强的酸性;而对位异构体不能形成分子内氢键。

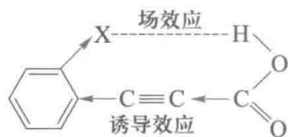
3. 场效应

诱导效应是一种通过键链传递的静电作用。还有一种通过空间传递的静电作用称为场效应,即取代基在空间产生一个电场,对另一端的反应中心有影响。通常诱导效应和场效应难以区别,这是因为两者往往同时存在且作用方向一致。但是,当取代基在合适位置的时候,两者的作用方向会相反,显示出场效应的作用。例如,按一般诱导效应与酸性的关系判断,化合物(ii)的酸性应该比(i)的强,但是实际结果却相反,这是场效应所致:



因为化合物(ii)中碳氯单键是极性键,电负性较大的氯原子与羧基中的电负性较小的氢原子距离更近,它通过空间对氢原子的静电作用使氢原子难以解离而降低了酸性。如果只考虑氯原子的诱导效应,酸性应该增强。

场效应与距离的平方成反比,距离愈远,作用愈小。例如,邻位和对位氯代苯基丙炔酸,按理是邻位异构体的酸性强于对位异构体,但实际上是对位异构体的酸性较强。这是因为邻位取代氯原子的场效应趋向于减小其酸性;对位上的氯原子与羧基上的氢原子相距很远,场效应已趋于零,所以结果是对位异构体的酸性大于邻位异构体。



11.3.1.4 羧酸盐

羧酸既能与强碱也能与弱碱(如碳酸氢钠)反应生成羧酸盐:



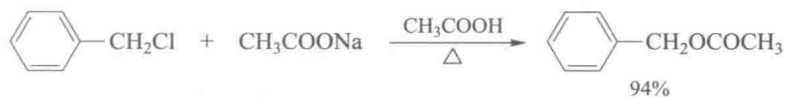
羧酸盐是离子化合物,具有无机盐的性质,一般为无味的固体,不能挥发,熔点很高,常常在熔点分解。羧酸盐的水溶性明显好于相应的羧酸,具有良好的水溶性,一般含少于 10 个碳原子的一元羧酸的钠盐和钾盐能溶于水,不溶于非极性有机溶剂。当向羧酸盐溶液中加入无机强酸后,羧酸又可游离出来:



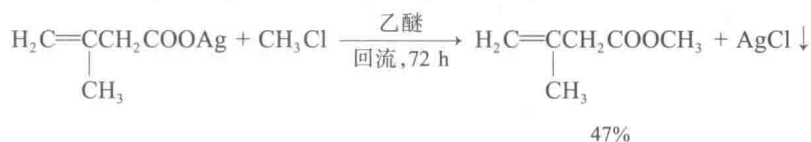
因此,常常利用羧酸的酸性和羧酸盐的特性进行分离与提纯。例如,羧酸通过与氢氧化钠水溶液作用,可以转化为易溶于水的盐,这样就可与很多不溶于氢氧化钠水溶液的有机化合物

分离,然后再经无机强酸处理转变为原来的羧酸,如果此酸为固体,过滤即可,若为液体,可用溶剂萃取,再将溶剂蒸除即可得羧酸。

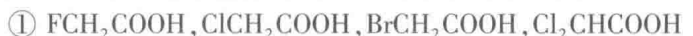
羧酸根负离子具有亲核性,可与卤代烃发生亲核取代反应生成羧酸酯。但只适合于活泼的伯卤代烷、仲卤代烷,而叔卤代烷在反应过程中易发生消除反应生成烯烃。



这个反应按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理进行,常用于苄基型卤化物的酯化。一些有侧链的羧酸,因为有空间位阻,与醇的直接酯化太慢,可用它的银盐与卤代烷反应,卤化银沉淀后即可得酯。有些含碳碳双键的羧酸,由于双键不稳定,不能直接用酸酯化,也可通过银盐成酯,双键位置不变:



问题 11-4 (1) 按照酸性减小的次序排列下列各组化合物:



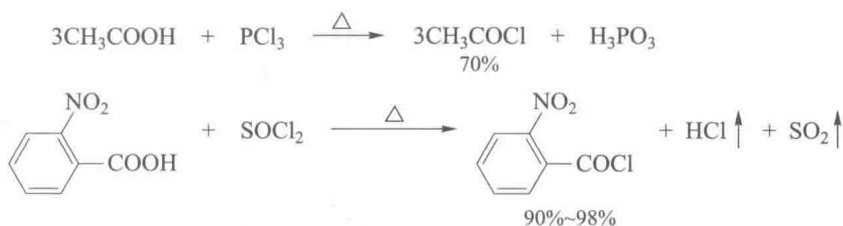
(2) 如何分离提纯苯甲酸、间甲苯酚和间二甲苯的混合物?

11.3.2 羧基中羟基的取代反应

羧酸中的羰基表现出与醛、酮中的羰基类似的反应性,可被亲核试剂进攻;同时在羰基碳原子的亲核加成发生后,羟基可转变成易离去基团离去,生成新的羰基化合物,导致反应的净结果是羧基上的羟基可以被一系列原子或基团取代生成羧酸衍生物。

11.3.2.1 酰氯的生成

羧酸与无机酸的酰氯(亚磷酸的酰氯 PCl_3 、磷酸的酰氯 PCl_5 或亚硫酸的酰氯 SOCl_2)作用时,羧基中的羟基被氯原子取代生成酰氯。例如:



亚硫酰氯(SOCl_2),又称氯化亚砷,是实验室制备酰氯最方便的试剂。因为亚硫酰氯与羧酸作用生成酰氯时的副产物 HCl 和 SO_2 都是气体,有利于分离,且生成酰氯的产率较高。

11.3.2.2 酸酐的生成

除甲酸在脱水时生成一氧化碳外,其他一元羧酸在脱水剂(如 P_2O_5 等)作用下都可在两分子间脱去一分子水生成酸酐: