

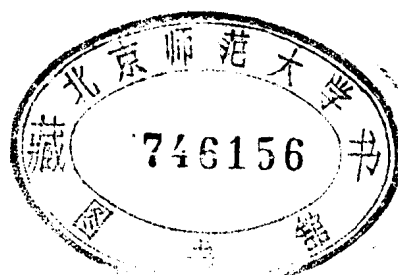
高等学校试用教材

有机化学

下册

吉林师范大学 华南师范学院 上海师范学院
江苏师范学院 广西师范学院 合编

711/245/26



人民教育出版社

高等学校试用教材

有机化学

下册

吉林师范大学 华南师范学院 上海师范学院

江苏师范学院 广西师范学院 合编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 787×1090 1/16 印张 19.75 字数 400,000

1980年6月第1版 1980年12月第1次印刷

印数 00,001—28,500

书号 13012·0480 定价 1.45 元

目 录

第十三章 羧酸1	
第一节 羧酸的分类和命名.....1	
第二节 饱和一元羧酸的物理性质和光谱性质.....1	
一、羧酸的物理性质.....1	
二、羧酸的光谱性质.....3	
第三节 羧酸的化学性质.....4	
一、酸性.....5	
二、羧基上的 OH 的取代反应.....5	
三、脱羧反应.....8	
四、 α -H 卤代.....10	
第四节 诱导效应和共轭效应.....10	
一、诱导效应.....10	
二、共轭效应.....13	
第五节 羧酸的来源和制备.....15	
一、石蜡氧化.....15	
二、以卤代烃为原料.....16	
三、以醇、醛或甲基酮为原料.....16	
第六节 重要的一元羧酸.....16	
一、甲酸.....16	
二、乙酸.....17	
三、苯甲酸.....18	
第七节 二元羧酸.....18	
一、物理性质.....18	
二、化学性质.....19	
三、个别二元羧酸.....20	
第八节 取代酸.....22	
一、羟基酸.....22	
二、巯基酸.....25	
第九节 酸碱理论.....25	
一、布朗斯太特酸碱理论.....26	
二、路易斯酸碱理论.....29	
习题.....31	
第十四章 羧酸衍生物32	
第一节 羧酸衍生物.....32	
一、分类和命名.....32	
二、酰卤.....33	
三、酸酐.....34	

四、羧酸酯.....35	
五、酰胺.....38	
第二节 酯的水解历程.....41	
一、酯的碱性水解.....41	
二、酯的酸性水解.....43	
三、酰基衍生物的水解、氨解、醇解.....44	
第三节 碳酸衍生物.....44	
一、碳酰氯(光气).....45	
二、碳酸的酰胺.....45	
第四节 油脂和合成洗涤剂.....47	
一、油脂.....47	
二、肥皂和合成洗涤剂.....50	
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.....53	
一、乙酰乙酸乙酯.....53	
二、丙二酸二乙酯.....56	
第六节 合成路线的选择.....57	
一、碳路的形成.....57	
二、官能团的引入.....59	
三、合成路线的选择.....61	
习题.....63	
第十五章 含氮化合物64	
第一节 硝基化合物.....64	
一、硝基化合物的命名和物理性质.....64	
二、硝基化合物的制备.....65	
三、硝基化合物的性质.....66	
第二节 胺.....68	
一、胺的分类和命名.....68	
二、物理性质和光谱性质.....69	
三、胺的立体化学.....70	
四、化学性质.....73	
五、胺的制法.....	
六、个别化合物.....	
第三节 重氮和偶氮化合物.....	
一、芳香族重氮化反应.....	
二、芳香族重氮盐的性质.....	
三、重氮甲烷.....	
四、染料.....	

第四节 分子重排	93	三、烃类的金属化反应	134
一、亲核重排	93	四、金属或非金属的氢化物与不饱和烃加成	135
二、亲电重排	100	五、过渡金属C—M键的特殊合成法	135
三、游离基重排	100	第三节 有机锂化合物	136
习题	102	一、结构和性质	136
第十六章 含硫和含磷有机化合物	104	二、有机锂化合物在有机合成中的应用	137
第一节 硫、磷元素的电子构型和成键特征	104	第四节 有机铝化合物	138
第二节 含硫有机化合物的主要类型和命名	106	一、制法	138
一、结构类型	106	二、结构和性质	139
二、命名	107	三、齐格勒-纳塔催化剂	140
第三节 硫醇和硫酚	108	第五节 有机硼化合物	140
一、物理性质和制法	108	一、二硼烷	140
二、化学性质	109	二、烷基硼	141
第四节 硫醚、亚砷和砷	110	三、烷基硼在有机合成中的应用	142
一、硫醚	110	第六节 有机硅化合物	143
二、亚砷和砷	111	一、硅的电子构型及成键特征	143
三、硫原子使相邻碳负离子稳定化	113	二、有机硅化合物的类型	144
第五节 磺酸及其衍生物	115	三、有机硅化合物的制备	145
一、制法和性质	115	四、有机硅化合物的水解缩聚反应	146
二、磺酸的重要反应	116	五、硅油、硅橡胶和硅树脂	148
三、磺胺药物	118	第七节 过渡金属 π 络合物	148
第六节 含磷有机化合物的分类和命名	119	一、过渡金属元素的价电子层构型和成键特征	149
一、分类	119	二、不饱和烃 π 络合物	149
二、命名	120	三、夹心结构 π 络合物	152
第七节 烃基磷	121	四、过渡金属在烯烃均相催化反应中的应用	155
一、制备	121	习题	157
二、结构	121	第十八章 杂环化合物	159
三、重要的化学反应	122	第一节 杂环化合物的分类和命名	159
第八节 亚磷酸酯	125	第二节 五员杂环化合物	161
一、制备	125	一、呋喃、噻吩、吡咯杂环的结构	161
二、亚磷酸酯的重排反应	125	二、呋喃、噻吩、吡咯的性质	162
第九节 有机磷农药	126	三、糠醛(α -呋喃甲醛)	167
一、有机磷杀虫剂的结构类型	126	四、酞族化合物	168
二、重要的有机磷杀虫剂的合成方法	126	五、噻唑和咪唑	169
习题	129	第三节 六员杂环化合物	170
第十七章 元素有机化合物	131	一、吡啶	171
第一节 元素有机化合物的分类和重要性	131	二、杂环化合物的红外光谱性质	173
分类	131	三、噻啉	174
元素有机化合物的重要性	133	第四节 稠杂环化合物	175
C—M键的一般合成法	134	一、吡啶	175
与卤代烃反应	134	二、噻啉	176
金属化合物反应	134	三、噻啉	178
		第五节 生物碱	179

一、生物碱的一般性质	179
二、生物碱的提取方法	180
习题	181
第十九章 碳水化合物	183
第一节 单糖	183
一、单糖的化学式	184
二、立体构型	185
三、环状结构	191
四、糖甙	197
第二节 双糖和多糖	198
一、双糖	198
二、多糖	201
第三节 光合作用	206
一、光能的转化	206
二、CO ₂ 的同化	208
习题	210
第二十章 蛋白质和核酸	212
第一节 α -氨基酸	213
一、结构、分类和命名	213
二、性质	214
三、制备方法	218
第二节 蛋白质的结构	219
一、蛋白质的一级结构	219
二、蛋白质的空间结构	226
第三节 蛋白质的性质	228
一、蛋白质的等电点和胶体性质	228
二、蛋白质的变性作用	230
第四节 酶	231
第五节 核酸	234
一、核甙酸	234
二、核酸的结构	239
三、核酸的生物功能	241
习题	243
第二十一章 酯源化合物	245
第一节 酚类	246
第二节 甾类	252
第三节 其他酯源化合物	255
习题	256
第二十二章 合成高分子化合物	258

第一节 基本概念	258
一、高分子的涵义	258
二、高分子化合物的特点	259
三、高分子化合物的分类和命名	260
第二节 高分子的结构和性能的关系	261
一、两种基本结构及其性能特点	261
二、高分子化合物的聚集状态	262
第三节 高分子的合成反应	266
一、缩聚反应	266
二、加聚反应	271
第四节 塑料	278
一、聚氯乙烯	278
二、聚乙烯	279
三、酚醛塑料	279
四、离子交换树脂	282
五、工程塑料、塑料的改性、油漆、涂料和粘合剂	284
第五节 化学纤维	285
一、作为化学纤维的基本条件	285
二、聚酰胺纤维	286
三、聚酯纤维	287
四、聚丙烯腈纤维	287
五、聚乙烯醇缩甲醛纤维	288
第六节 橡胶	289
一、天然橡胶	289
二、聚丁二烯橡胶	290
三、丁苯橡胶	291
四、氯丁橡胶	291
五、丁腈橡胶	291
习题	292
第二十三章 分子轨道对称守恒规则的应用	293
第一节 协同反应的理论	293
一、协同反应	293
二、分子轨道和对称性	294
三、前线轨道理论	295
第二节 电环化反应	296
第三节 环加成反应	300
第四节 σ 键迁移反应	304
习题	309

第十三章 羧 酸

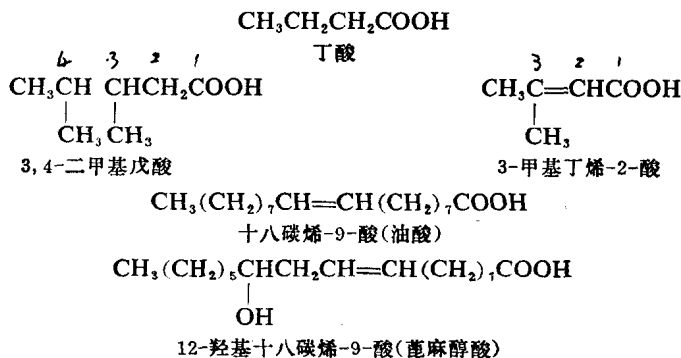
烃分子中的氢原子被羧基($-\text{COOH}$)取代而成的化合物叫做羧酸,羧酸的官能团是羧基,它的通式为 RCOOH (甲酸 $\text{R}=\text{H}$)。

第一节 羧酸的分类和命名

羧酸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:



芳香族羧酸可作为脂肪酸的芳基取代物来命名。例如:



羧酸常用希腊字母来标明位次。要注意的是 α 位相当于第2位, β 位相当于第3位。例如, α -丁烯酸就是丁烯-2酸($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$)。

在用位次编号时,还常常用符号 Δ 来标明烯键的位次。例如,油酸可叫做 Δ^9 -十八碳烯酸。

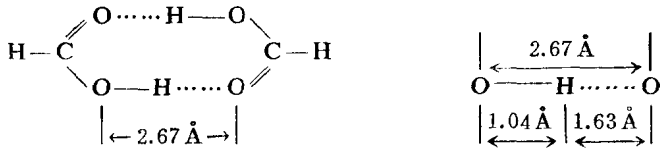
第二节 饱和一元羧酸的物理性质和光谱性质

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腊状固体,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℃,而甲酸为100.7℃。根据电子衍射等方法,测得甲酸分子的二聚体结构如下:



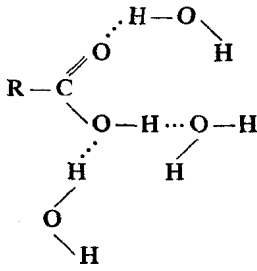
由于氢键的存在,低级的酸甚至在蒸气中也以二聚体的形式存在。

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 13-1 一元羧酸的物理常数

名 称	熔点(°C)	沸点(°C)	溶解度克/100克水	K _a (25°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 ⁻⁶
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	250.5 ¹⁰⁰		
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。



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, 二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)。

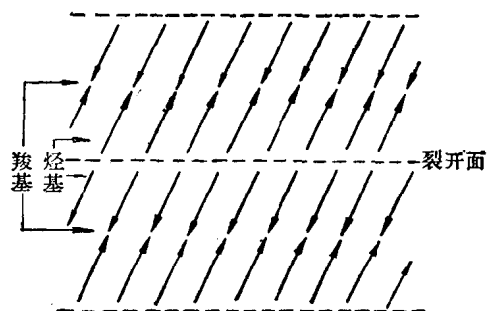


图 13-1 羧酸结晶中碳链的排列

二、羧酸的光谱性质

羧基的红外光谱反映出 $\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{OH}$ 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 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰谱带约在 1700cm^{-1} 处, 与醛、酮的羰基相同, 下图为丙酸的红外光谱。

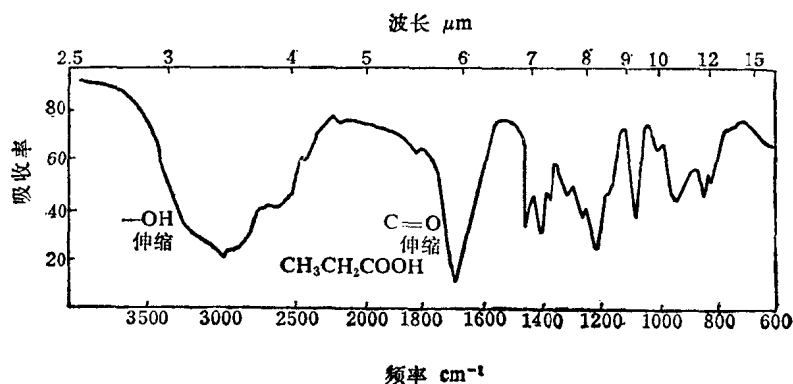
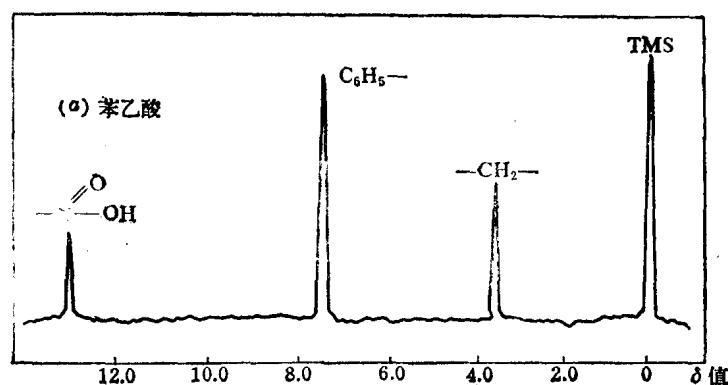


图 13-2 丙酸的红外光谱

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($\delta=10.5\sim 12$), 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。



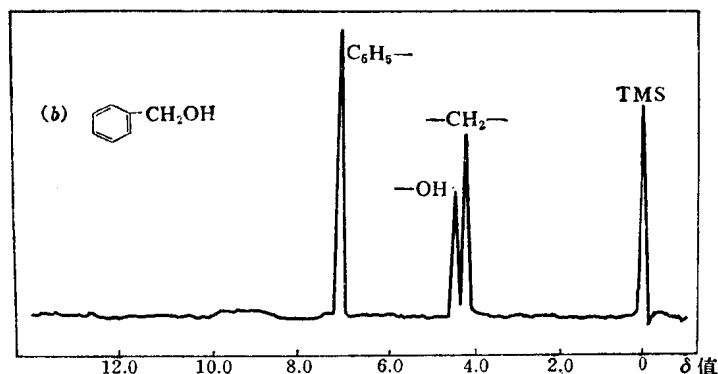


图 13-3 苯乙酸(a)、苯醇(b)在 CCl_4 中的核磁共振谱

问题 13-1 试估计下列化合物沸点的高低:

丁烷、乙醚、丁醇、丁酸

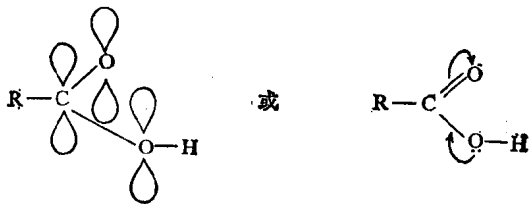
问题 13-2 为什么 5 个碳原子以上的醇、酮、羧酸在水中溶解度变得很小?

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(-OH),似应表现出酮和醇的性质,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 $1.245\text{\AA}$,比普通羰基的键长($1.22\text{\AA}$)略长一点, C-OH 键中的碳氧键为 $1.31\text{\AA}$,比醇中的键长 $1.43\text{\AA}$ 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,羧基碳原子以 sp^2 杂化轨道分别与烃基和二氧原子形成 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,但羧基中的一 OH 部分上的氧有一对孤电子,可与 π 键形成 $p-\pi$ 共轭体系。



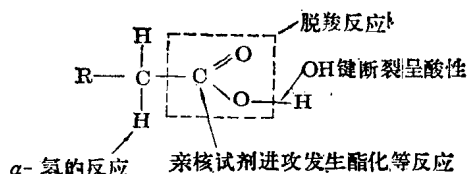
由于 $p-\pi$ 共轭效应的存在,使 C=O 基团失去了典型的羰基性质,也是由于 $p-\pi$ 共轭, -OH 基上的氧原子上的电子云向羰基移动,使氧原子上电子云密度降低, O-H 间的电子云更靠近氧原子,增强 O-H 键的极性,有利于 OH 基中氢原子的离解,使羧酸比醇的酸性强。

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 $1.27\text{\AA}$,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 $-\text{COO}^-$ 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。

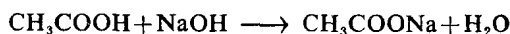


根据羧酸结构，它可以发生如下反应：



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，在工业上和生活中有很大用处，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：



如果醋酸的浓度 $[\text{HAc}]$ 为 $0.1M$ ，在此稀醋酸的溶液中 $[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] = x$ ，若醋酸的离解常数 K_a 为 1.75×10^{-5} ，那么

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

$$x = \sqrt{1.75 \times 10^{-6}} = 1.32 \times 10^{-3} = 0.00132$$

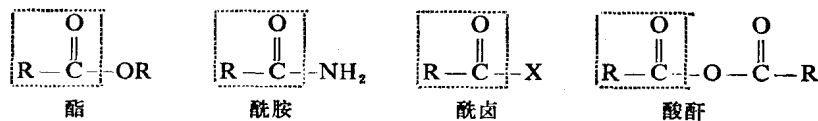
也就是说在1升浓度为 $0.1M$ 醋酸溶液中，只含有 0.00132 摩尔的质子，它相当于 0.132% 的分子被离解，所以醋酸是弱酸。为了比较各种酸的强弱，通常采用离解常数的负对数来表示，即 $\text{p}K_a = -\log K_a$ ，醋酸的 $\text{p}K_a$ 为

$$\text{p}K_a = -\log 1.75 \times 10^{-5} = 4.76$$

$\text{p}K_a$ 值愈小，酸性则愈强，羧酸是弱酸，除甲酸的 $\text{p}K_a$ 为 3.75 外，其他饱和一元羧酸的 $\text{p}K_a$ 均在 $4.76 \sim 5$ 之间，比碳酸的酸性($\text{p}K_a = 7$)强些。

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($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$)。

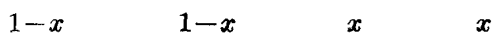
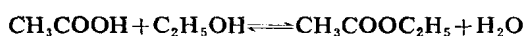
1. 酯化反应 酸与醇作用生成酯, 反应进行得很慢, 需用酸催化。



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。



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

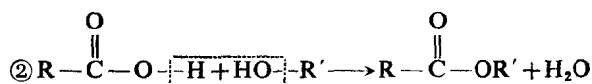
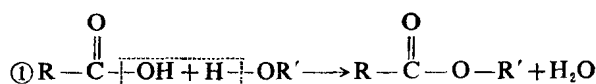
$$x = \frac{2}{3} = 0.666$$

即有 66.6% 的醇或酸酯化, 为了提高酯的产量, 将平衡向生成物方向移动, 可采用:

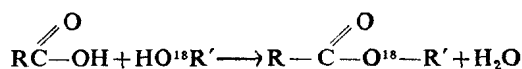
(1) 增加反应物的浓度。例如, 加入过量的酸或醇;

(2) 除去反应生成的水。在酯化过程中采用共沸等方法, 随时把水蒸出除去, 使平衡不断向生成酯的方向移动, 可以提高产率。

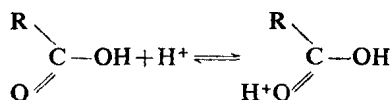
酯化反应可用两种图式来表示:

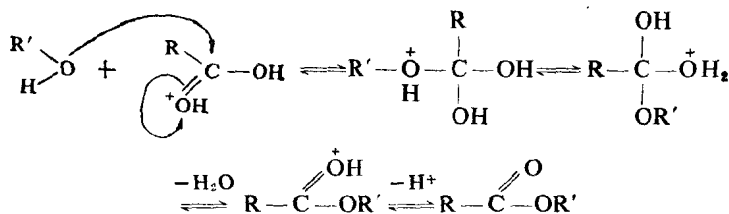


在①中是酸的酰氧键断裂, 而在②中是醇的烷氧键断裂, 到底是按①式还是按②式进行的, 现在已有各种实验解决这个问题。在大多数情况下反应是按①式进行的, 例如, 用含有 O^{18} 的醇与酸作用, 证明生成的酯含有 O^{18} , 而水则为普通的水。



为什么是酰氧键断裂, 可通过酸催化酯化的反应历程加以说明。酸的催化作用在于氢离子先和羧酸中的羧基形成𪔖盐, 这样就使羧基的碳原子带有更高的正电性, 有利于亲核试剂醇 (ROH) 的进攻, 然后失去一分子水, 再失去氢离子, 即成酯。





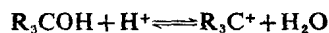
当不同结构的羧酸和甲醇进行酯化反应时,虽然它们的电离常数相差不大,但是酯化反应速度相差很大,表 13-2 列出几种羧酸和甲醇在相同条件下进行酯化反应的相对速度。

表 13-2 不同结构羧酸与甲醇酯化反应相对速度

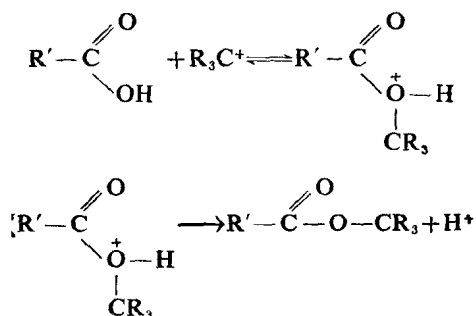
羧 酸 结 构	命 名	相 对 速 度
CH_3COOH	乙酸	1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	丁酸	0.51
$(\text{CH}_3)_2\text{CCOOH}$	2, 2-二甲基丙酸	0.037
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CCOOH}$	2, 2-二乙基丁酸	0.00016

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羰基原子,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。

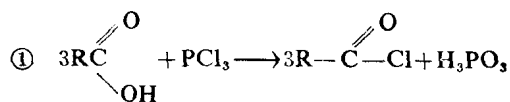


碳正离子与羧酸生成𨭱盐,再脱去质子生成酯。

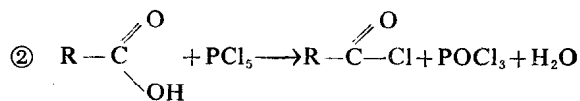


故第三醇的酯化是按烷氧键断裂方式进行的。关于酯化的历程在酯的水解一节中还要进一步讨论。

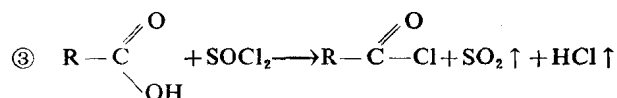
2. 成酰卤反应 羧酸中的羟基可被卤素取代而生成酰卤,所用的试剂为 PX_3 、 PX_5 、 SOCl_2 。与醇不同, HX 不能使酸变成酰卤。



亚磷酸
(200°C 分解)



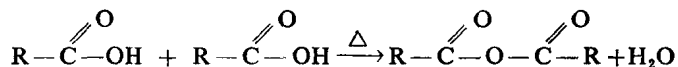
三氯氧磷
(沸点 107°C)



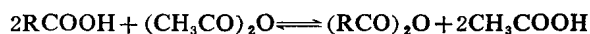
酰氯很活泼, 容易水解, 通常将产物用蒸馏法分离。如果产物是低沸点的酰氯(如乙酰氯, 沸点 52°C)可用①法合成, 因用蒸馏法可与亚磷酸分离。如生成高沸点酰氯(如苯甲酰氯, 沸点 197°C)则用②法合成, 可先蒸去三氯氧磷。亚硫酰氯法副产物是气体, 对两种情况都可适用。

酰卤是一类很重要的有机试剂。

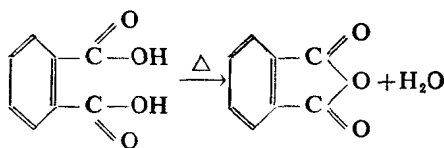
3. 成酸酐反应 羧酸在脱水剂(如五氧化二磷)作用下或加热失水而生成酸酐。



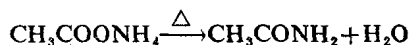
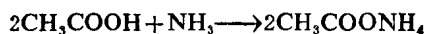
这个反应产量很低, 一般是将羧酸与乙酸酐共热, 生成所需要的酸酐和乙酸。



具有五环或六环的酸酐, 可由其羧酸加热失水而得。例如, 邻苯二甲酸酐可由邻苯二甲酸加热得到。



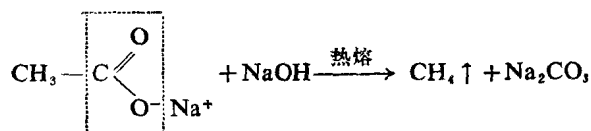
4. 成酰胺反应 在羧酸中通入氨气或加入碳酸铵, 可以得到羧酸的铵盐, 铵盐热解失水而变成酰胺。



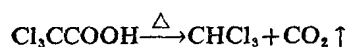
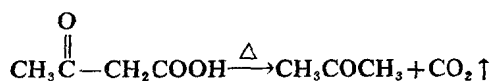
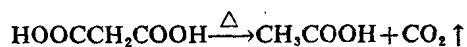
酰胺是很重要的一类化合物。

三、脱羧反应

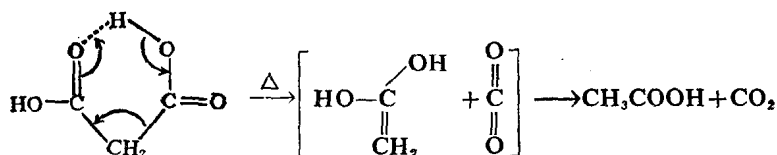
羧酸失去羧基放出 CO_2 反应的难易并不相同, 除甲酸外, 乙酸的同系物直接加热都不容易脱去羧基(失去 CO_2), 但在特殊条件下也可以发生脱羧反应, 例如, 无水醋酸钠和固体氢氧化钠混合强热生成甲烷, 这是实验室制取甲烷的方法。



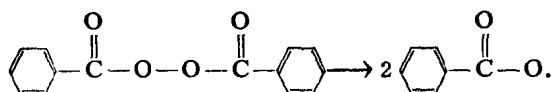
当一元羧酸的 α -碳原子上连接有强吸电子基团时, 使得羧基变得不稳定, 当加热到 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 时, 很容易发生脱羧反应。



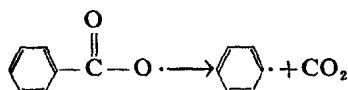
羧酸加热脱羧反应的机理可能并不完全相同, 丙二酸的脱羧机理可能如下:



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。



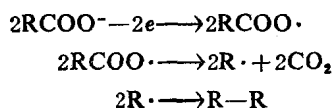
苯甲酰游离基很容易失去 CO_2 变成苯游离基。



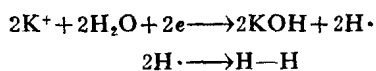
又如柯尔贝(H. Kolbe, 1818~1884)反应是将羧酸盐电解得到烃类的反应。



在阳极:

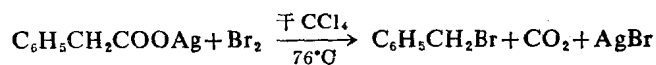


在阴极:

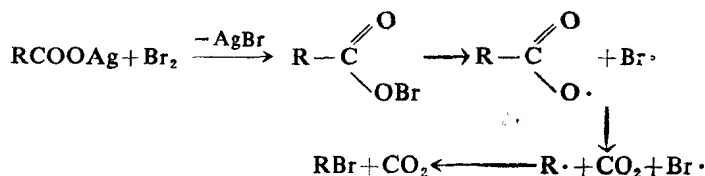


近年来, 利用电极上的氧化还原反应来制备有机物得到了很大的发展。

亨斯狄格(H. E. 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。

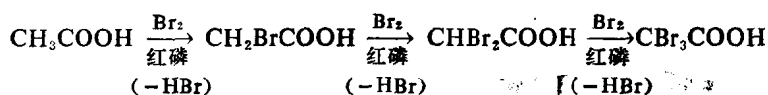


这个反应用来合成少一个碳原子的卤代烃, 它的反应历程可能如下。

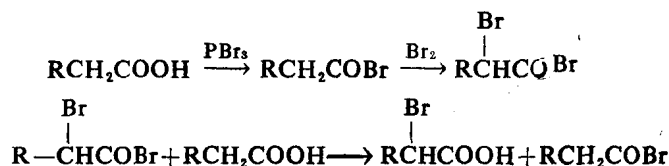


四、 α -H 卤代

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进行。



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农药中间体。

问题 13-3 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。

问题 13-4 为什么二氯醋酸与甲醇酯化速度比乙酸快?

问题 13-5 二摩尔的乙酸和一摩尔的乙醇酯化时, 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

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 ($\text{C}-\text{Cl}$) 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密度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

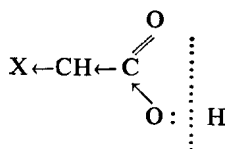
的特征是沿着碳链而传递, 并随链的增长而迅速减弱或消失。极性键电场的影响还可以通过空间或溶剂分子传递, 这种影响方式叫做场效应, 也是诱导效应的一种形式(有时可能是主要的形式)。

从氯代羧酸的酸性可以看出这种原子间的相互影响。

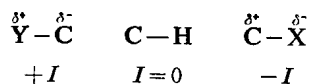
表 13-3 几种卤代酸的 pK_a 值

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。

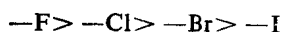


比较 α , β , γ 氯代丁酸可以看出, 卤素在 α 位对酸性影响最大, 在 γ 位时, 影响已经很小了, 说明诱导效应是随碳链的增长而迅速减弱。一般用 I 来表示诱导效应, 饱和的 $\text{C}-\text{H}$ 键的诱导效应规定为零, $-I$ 效应表示当一个原子或原子团与碳原子成键后电子云偏离碳原子, 反之就是 $+I$ 效应。



具有 $-I$ 效应原子或原子团的相对强度如下:

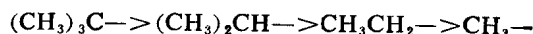
对同族元素来说



对同周期元素来说



具有 $+I$ 效应的原子团主要是烷基, 其相对强度如下:



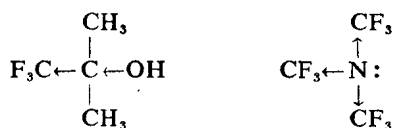
烷基只有与不饱和碳相连时才呈 +I 效应, 并且烷基间的 +I 效应差别比较小, 常常因为反应溶剂对它们的影响, 使它们的 +I 效应的大小次序与上述有所不同。

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。

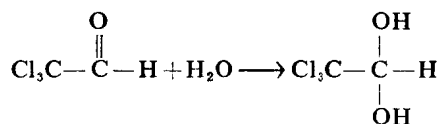
表 13-4 某些羧酸的 pK_a 值

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云密度大大降低, 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, 叫做静态诱导效应, 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剂电场的影响而发生变化。这种改变与外界电场强度及键的极化能力有关。分子在试剂电场影响下所发生的诱导极化, 是一种暂时现象, 只有在进行化学反应的瞬间才表现出来, 这种诱导效应叫做动态诱导效应。

例如, 前面已经讲过的卤代烷的亲核取代反应中, 动态诱导效应起主导作用, 不同卤素的卤代烷的活性次序不与键的极性相一致, 而与键的极化度相一致。

一般诱导效应是指沿分子链上传递的电子效应, 但从广义上来说, 诱导效应也包括通过空间传递的场效应。例如, 邻位和对位氯代苯基苯炔酸, 按理其酸性似应是邻位大于对位, 但实际上是对位大于邻位。