

高 等 学 校 教 材

有 机 化 学

(第四版) 下册

东北师范大学 华南师范大学 上海师范大学
苏州大学 广西师范大学 合编
曾昭琼 主编 李景宁 副主编

高等教育出版社

内容提要

本书是在第三版的基础上,根据教学发展需求和高校教学实践而修订的。保持了原书特色和基本框架,精炼内容,选材更加贴近社会、贴近生活,同时引入有机化学的新成果、新发展,反映各学科相互渗透、相互交叉的趋势。全书仍按官能团体系分烃类、烃的衍生物和专论三部分叙述,分上下两册出版。上册 11 章,主要论述各类有机化合物的分类、命名、性质和重要反应,以及对映异构、现代物理实验方法在有机化学中的应用等;下册 11 章,主要论述各类烃的衍生物的分类、命名、性质和重要反应,以及天然产物等。每章有问题、习题。

本书可供高等师范院校化学专业用作教材,也可供相关专业选用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学. 下册/曾昭琼主编.—4版.—北京:高等教育出版社,2004.11
ISBN 7-04-015579-6

. 有... . 曾... . 有机化学-高等学校-教材 . O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 103176 号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 秦凤英 封面设计 金辉 责任绘图 尹文军
版式设计 王艳红 责任校对 王效珍 责任印制

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100011
总 机 010 - 58581000

购书热线 010 - 64054588
免费咨询 800 - 810 - 0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所
印 刷

开 本 787 × 1092 1/16
印 张 22.25
字 数 550000

版 次 1979 年 12 月第 1 版
年 月第 4 版
印 次 年 月第 次印刷
定 价 23.40 元

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 :15579-00

目 录

第十二章 羧酸	1	光谱性质	34
第一节 羧酸的分类和命名	1	一、分类和命名	34
第二节 饱和一元羧酸的物理性质和 光谱性质	2	二、羧酸衍生物的光谱性质	35
一、羧酸的物理性质	2	第二节 酰卤和酸酐	37
二、羧酸的光谱性质	3	第三节 羧酸酯	39
第三节 羧酸的化学性质	5	一、酯的物理性质	39
一、酸性	6	二、酯的化学性质	40
二、羧基上的 OH 的取代反应	8	三、个别化合物	44
三、脱羧反应	11	第四节 油脂和合成洗涤剂	45
四、-H 卤代反应	12	一、油脂	45
五、还原反应	13	二、肥皂和合成洗涤剂	47
第四节 羧酸的来源和制备	13	三、磷脂和生物膜	50
一、氧化法	14	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
二、羧化法	16	一、乙酰乙酸乙酯	51
三、水解法	16	二、丙二酸二乙酯	53
第五节 重要的一元羧酸	16	三、C-烷基化和 O-烷基化	55
一、甲酸	16	第六节 酰胺	57
二、乙酸	17	一、酰胺的物理性质	57
三、苯甲酸	17	二、酰胺的化学性质	58
四、天然脂肪酸	18	第七节 羧酸衍生物的水解、氨解及 醇解历程	59
第六节 二元羧酸	18	一、酯的水解历程	59
一、物理性质	18	二、羧酸衍生物的水解、氨解和醇解	62
二、化学性质	20	第八节 碳酸衍生物	63
三、个别二元羧酸	21	一、碳酰氯(光气)	63
第七节 取代羧酸	23	二、碳酸的酰胺	64
一、羟基酸	23	第九节 有机合成路线	66
二、羧基酸	26	一、碳路的形成	66
第八节 酸碱理论	27	二、官能团的引入	70
一、布朗斯特酸碱理论	27	三、立体构型的要求	71
二、路易斯酸碱理论	30	四、合成路线的设计	74
习题	32	习题	76
第十三章 羧酸衍生物	34	第十四章 含氮有机化合物	78
第一节 羧酸衍生物的分类、命名和			

第一节 硝基化合物	78	四、有机磷农药	154
一、硝基化合物的命名和结构	78	习题	157
二、硝基化合物的性质	79	第十六章 元素有机化合物	159
第二节 胺	82	第一节 元素有机化合物的分类和重	
一、胺的分类和命名	82	要性	159
二、胺的物理性质和光谱性质	84	一、分类	159
三、胺的立体化学	86	二、元素有机化合物的重要性	161
四、胺的化学性质	88	第二节 C—M 键的一般合成方法	161
五、胺的制法和苯炔	98	一、金属与卤代烃反应	161
六、烯胺	103	二、金属盐与有机金属化合物反应	162
七、个别化合物	104	三、烃类的金属化反应	162
第三节 重氮和偶氮化合物	105	四、金属或非金属氢化物与不饱和烃	
一、芳香族重氮化反应	106	加成	163
二、芳香族重氮盐的性质	107	第三节 有机锂化合物	163
三、重氮甲烷	110	一、结构和性质	163
四、偶氮染料	112	二、有机锂化合物在有机合成中的应用	164
第四节 分子重排	116	第四节 有机硼化合物	166
一、亲核重排	116	一、二硼烷	166
二、亲电重排	123	二、烷基硼	166
三、自由基重排	123	三、烷基硼在有机合成中的应用	167
四、芳香族重排	124	第五节 有机硅化合物	169
五、其他重排反应	125	一、硅的电子构型及成键特征	169
习题	125	二、有机硅化合物的类型	170
第十五章 含硫和含磷有机化合物	130	三、有机硅化合物的制备	171
第一节 硫、磷原子的成键特征	130	四、有机硅化合物的重要反应	172
第二节 含硫有机化合物	132	五、硅油、硅橡胶和硅树脂	174
一、结构类型与命名	132	第六节 过渡金属 络合物	175
二、硫醇和硫酚	133	一、过渡金属元素的价电子层构型和成键	
三、硫醚、亚砷和砷	136	特征	176
第三节 有机硫试剂在有机合成上的		二、不饱和烃 络合物	176
应用	139	三、夹心结构 络合物	178
一、瑞尼 Ni 脱硫反应	140	四、过渡金属在烯炔均相催化反应中的	
二、含硫碳负离子在有机合成上的应用	140	应用	181
第四节 磺酸及其衍生物	144	习题	183
一、磺酸	144	第十七章 周环反应	185
二、磺酸的衍生物	145	第一节 电环化反应	185
第五节 含磷有机化合物	148	第二节 环加成反应	187
一、分类	149	第三节 迁移反应	189
二、命名	150	第四节 周环反应的理论	191
三、膦及季? 盐	150	一、电环化反应机理	191

二、环加成反应机理	194	习题	266
三、迁移反应理论	197	第二十章 蛋白质和核酸	267
习题	198	第一节 氨基酸	267
第十八章 杂环化合物	202	一、氨基酸的结构、命名和分类	267
第一节 杂环化合物的分类和命名	202	二、氨基酸的构型	269
第二节 五元杂环化合物	204	三、氨基酸的性质	270
一、呋喃、噻吩、吡咯杂环的结构	204	四、氨基酸的制备方法	273
二、呋喃、噻吩、吡咯的性质	205	第二节 多肽	275
三、糠醛(一呋喃甲醛)	209	一、肽和肽键	275
四、呋喃、噻吩、吡咯的制法	211	二、多肽结构测定和端基分析	277
五、噻唑和咪唑	212	三、多肽的合成	279
六、吡啶	213	第三节 蛋白质	281
七、卟啉化合物	215	一、蛋白质的分类	281
第三节 六元杂环化合物	216	二、蛋白质的结构	281
一、吡啶	216	三、蛋白质的性质	286
二、嘧啶	221	第四节 酶	289
三、喹啉和异喹啉	221	一、酶的组成	289
四、嘌呤	224	二、酶催化反应的特异性	290
第四节 生物碱	225	三、酶的分类和命名	292
一、生物碱的一般性质	226	第五节 核酸	293
二、生物碱的提取方法	226	一、核酸的组成	293
第五节 改变人行为的药物	229	二、核酸的结构	298
一、兴奋剂	229	三、核酸的生物功能	301
二、幻觉剂	230	四、DNA 重组技术和基因工程	303
三、抑制剂	231	五、人类基因组计划	304
习题	232	习题	304
第十九章 糖类化合物	234	第二十一章 萜类和甾族化合物	306
第一节 单糖	235	第一节 萜类	306
一、单糖的构造式	235	一、萜的涵义和异戊二烯规律	306
二、单糖的构型	236	二、萜的分类、命名等	307
三、单糖的反应 构型的测定	241	三、单萜	309
四、单糖的环状结构	249	四、倍半萜	313
五、重要单糖和它的衍生物	254	五、双萜	314
第二节 双糖	257	六、三萜	315
一、概说	257	七、四萜	316
二、重要的双糖	257	第二节 甾族化合物	317
第三节 多糖	260	一、甾的基本结构和命名	317
一、纤维素及其应用	260	二、甾族化合物的立体结构	318
二、淀粉	263	三、甾醇类	319
三、糖原	265	四、胆酸	320
		五、甾型激素	320

习题	322	第三节 高分子的合成	331
第二十二章 合成高分子化合物	324	一、链式聚合	331
第一节 基本概念	324	二、逐步聚合反应	337
一、高分子化合物	324	三、开环聚合	341
二、高分子的相对分子质量	325	第四节 高分子的应用	344
三、高分子化合物的分类	325	一、离子交换树脂	344
四、高分子化合物的命名	327	二、生物医用高分子材料	345
第二节 高分子的结构和性能的		三、感光性高分子材料	346
关系	327	四、导电高分子材料	347
一、高分子的基本结构及其性能特点	327	五、液晶高分子材料	347
二、高分子化合物的聚集状态及性能	328	六、高吸水性材料	348
三、高分子的热运动及物理状态	329	习题	348

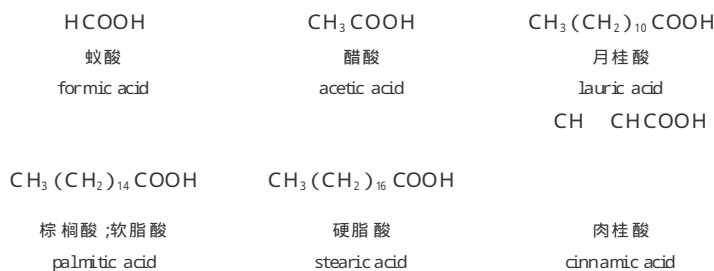
第十二章 羧 酸

羧酸是含有羧基(—COOH)的有机化合物。一元羧酸的通式为 RCOOH(甲酸 R = H)。羧酸的官能团是羧基。

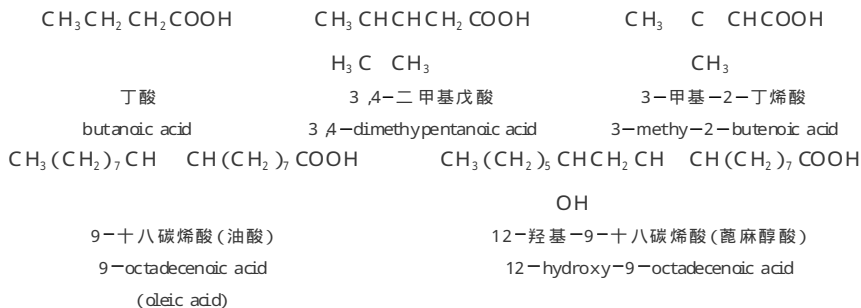
第一节 羧酸的分类和命名

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。

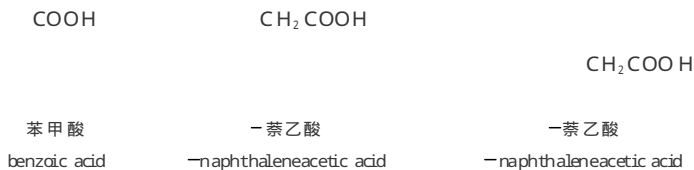
许多羧酸是从天然产物中得到的,因此常根据来源来命名。例如,甲酸最初是由蒸馏蚂蚁而得到,所以也称为蚁酸。乙酸存在于食醋中,所以也称为醋酸。其他如草酸、琥珀酸、苹果酸、柠檬酸等都是根据它们最初的来源命名的。高级一元酸是由脂肪中得到的,因此开链的一元酸又称为脂肪酸(aliphatic acid)。



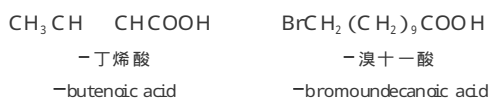
脂肪酸在系统命名时选择分子中含有羧基的最长碳链作为主链,根据主链上碳原子数目称为某酸,表示侧链与重键的方法与烃基相同,编号则从羧基开始。英文名称是将相应碳数烃的词尾去掉“e”加上“oic acid”。例如:



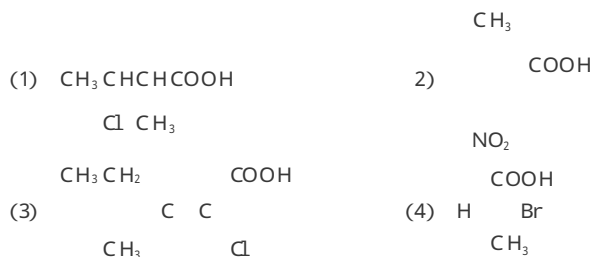
芳香族羧酸可作为脂肪酸的芳基取代物来命名。例如：



羧酸常用希腊字母来标明位次。即与羧基直接相连的碳原子为 α ，其余依次为 β ，... 距羧基最远的为 ω 位。另外，也常常用符号 Δ 表示双键的位次，把双键碳原子的位次写在 Δ 的右上角。例如 油酸可称为 Δ^9 -十八碳烯酸。



问题 12-1 系统命名下列有机化合物：

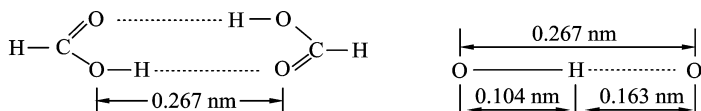


第二节 饱和一元羧酸的物理性质和光谱性质

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 4~9 个碳原子的羧酸具有腐败臭，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 10 个以上碳原子的羧酸为石蜡状固体，挥发性很低，没有气味。

饱和一元羧酸的沸点比相对分子质量相似的醇的沸点高。例如，甲酸与乙醇的相对分子质量相同，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。甲酸分子间氢键键能为 $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,而乙醇分子间氢键键能则为 $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

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,含偶数碳原子羧酸的熔点比相邻两个奇数碳原子羧酸的熔点高,这是由于在含偶数碳原子链中,链端甲基和羧基分别在链的两边,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,因此熔点较高。

表 12-1 一元羧酸的物理常数

名 称	熔点/	沸点/	溶解度/ $\text{g} \cdot (100 \text{ g H}_2\text{O})^{-1}$	$K_a(25^\circ \text{C})$
甲酸(蚁酸)	8.4	100.7		1.78×10^{-4}
乙酸(醋酸)	16.6	117.9		1.75×10^{-5}
丙酸	-20.8	141		1.3×10^{-5}
正丁酸(酪酸)	-4.3	163.5		1.5×10^{-5}
异丁酸	-46.1	153.2	2.0	1.4×10^{-5}
正戊酸	-59	186.1	3.3	1.6×10^{-5}
异戊酸	-51	174		
正己酸	-2	205		
正辛酸	16.5	239		
正癸酸	31.5	270		
十二酸(月桂酸)	44	131 ¹		
十四酸(豆蔻酸)	55	250.5 ¹⁰⁰		
十六酸(软脂酸)	63	390		
十八酸(硬脂酸)	72	360(分解)	0.043	
丙烯酸	13	141.6		
苯甲酸(安息香酸)	122	249	0.34	6.3×10^{-5}

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,随着相对分子质量的增加,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,互相之间容易滑动,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 $3000 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ 范围内,是一个强的宽谱带,羧基中 C—O 吸收峰谱带约在 $1725 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 处,与醛、酮的羰基相同,图 12-1 为丙酸的红外光谱。

羧酸的核磁共振谱的显著特点是羧基(—COOH)的质子具有较大的 δ 值($10.5 \sim 12$),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。

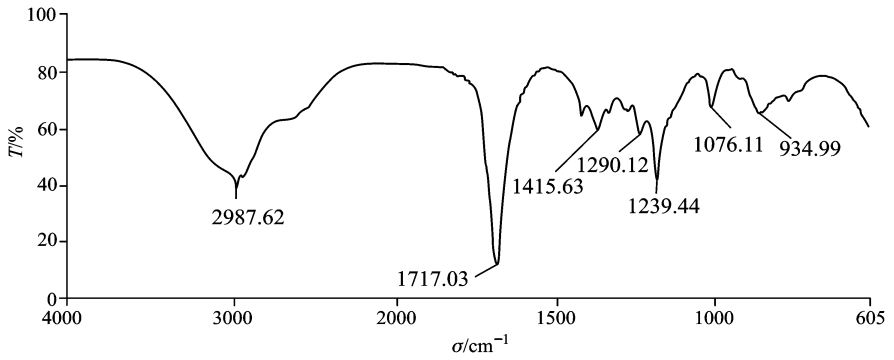


图 12-1 丙酸的 IR 图

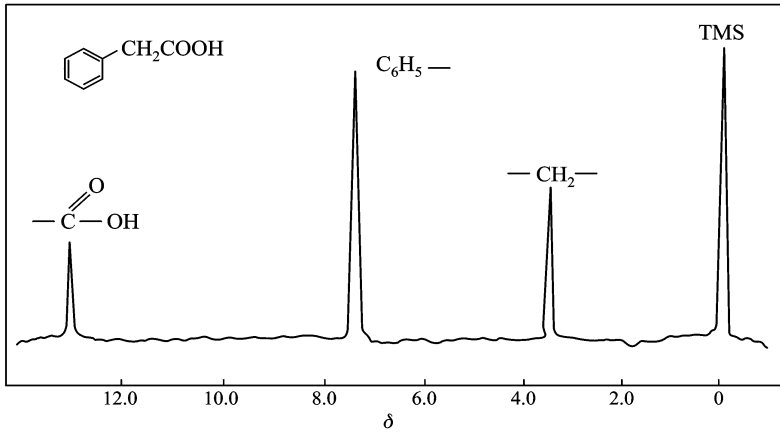


图 12-2 苯乙酸在 CCl_4 中的 NMR 图

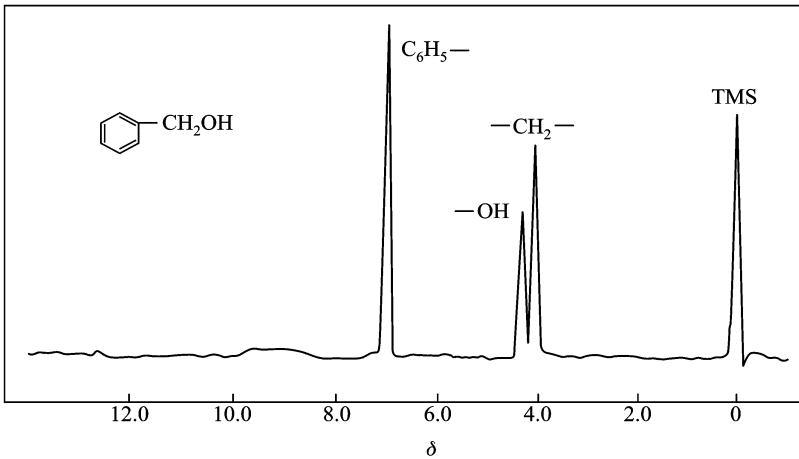


图 12-3 苯醇在 CCl_4 中的 NMR 图

问题 12-2 试估计下列化合物沸点的高低：

丁烷、乙醚、丁醇、丁酸

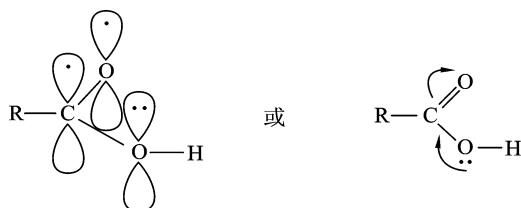
问题 12-3 为什么 5 个碳原子以上的醇、酮、羧酸在水中溶解度变得很小？

第三节 羧酸的化学性质

从羧酸的结构可以看出,羧基中既存在羰基(C=O),又存在羟基(-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 0.1245 nm,比普通的 C=O 键(0.122 nm)略长一点,C—OH 键中的碳氧键为 0.131 nm,比醇中的碳氧键(0.143 nm)短得多。这表明羧酸中的羰基与羟基间发生了互相影响。

在羧酸分子中,羧基碳原子以 sp^2 杂化轨道分别与烃基和两个氧原子形成 3 个 σ 键,这 3 个键是在同一平面上,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—OH 氧上有一对未共用电子,可与 π 键形成 p- π 共轭体系。

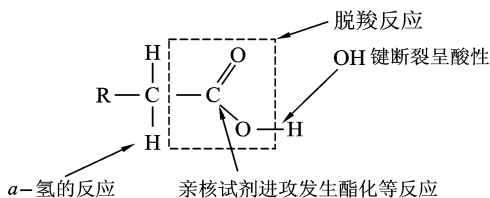


由于 p- π 共轭效应,使 C=O 基团失去了典型的羰基性质,也是由于 p- π 共轭,羟基(-OH)氧原子上的电子云向羰基移动,使氧原子上电子云密度降低,O—H 间的电子云更靠近氧原子,增强 O—H 键的极性,有利于氢原子的解离,使羧酸的酸性比醇强。因此,在羧基中既不存在典型的羰基,也不存在典型的羟基,而是两者互相影响的统一体。

当羧酸解离为羧酸根离子时,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 0.127 nm,这说明氢原子以质子形式脱离羧基后,p- π 共轭作用更完全,键长发生了平均化,使羧酸根离子更为稳定。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。



根据羧酸结构,它可以发生如下反应：



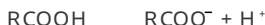
一、酸性

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:



乙酸的解离常数 K_a 为 1.75×10^{-5} ,如果乙酸的浓度 $[\text{HOAc}]$ 为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,在此稀乙酸的溶液中 $[\text{H}^+] = [\text{AcO}^-] = x$,那么

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

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

也就是说在 1 L 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸溶液中,含有 0.00132 mol 的质子,它相当于 1.32% 的分子被解离,所以乙酸是弱酸。为了比较各种酸的强弱,通常采用解离常数的负对数来表示,即 $\text{p}K_a = -\lg K_a$,醋酸的 $\text{p}K_a$ 为

$$\text{p}K_a = -\lg(1.75 \times 10^{-5}) = 4.76$$

$\text{p}K_a$ 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 ~ 5 之间,比碳酸的酸性 ($\text{p}K_a = 7$) 和苯酚的酸性 ($\text{p}K_a = 10$) 强些。

基团电子效应对羧酸酸性的影响非常明显。

(1) 诱导效应的影响 具有拉电子诱导效应 ($-I$) 的原子或基团使羧酸根负离子的负电荷分散而稳定,氢离子易解离,相应羧酸的酸性增强。拉电子基越多,距离羧基位置越近,相应羧酸的酸性越强。具有推电子诱导效应 ($+I$) 的原子或基团则使相应羧酸酸性减弱。

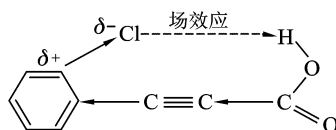
从表 12-2 中可以看出不同基团的诱导效应对羧酸酸性的影响。

(2) 场效应的影响 诱导效应是一种通过原子链的静电作用。场效应 (field effect) 则是空间静电作用,即取代基在空间产生一个电场,对另一个反应中心有影响。通常诱导效应与场效应难以区别,因为它们往往同时存在并且方向一致。但下面的例子,场效应与诱导效应方向相反,显出场效应的作用。例如,邻位和对位氯代苯基丙炔酸,按理其酸性应是邻位大于对位,但实际上是对位大于邻位。

表 12-2 某些羧酸的 pK_a 值

羧 酸	pK_a	羧 酸	pK_a
HCOOH	3.75	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	4.82
CH ₃ COOH	4.76	CH ₃ CH ₂ CHClCOOH	2.86
CH ₃ CH ₂ COOH	4.87	CH ₃ CHClCH ₂ COOH	4.41
(CH ₃) ₂ CHCOOH	4.86	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	4.70
(CH ₃) ₃ CCOOH	5.05	CH ₃ OCH ₂ COOH	3.54
ClCH ₂ COOH	2.31	NCCH ₂ COOH	2.74
Cl ₂ CHCOOH	1.29	(CH ₃) ₃ N ⁺ CH ₂ COOH	1.8
Cl ₃ CCOOH	0.08		

问题 12-4 试从表 12-2 中总结羧酸结构对其酸性强弱影响的规律。



诱导效应

这是因为邻位取代基中 C—Cl 键偶极矩负的一端靠近羧基质子正的一端,因此场效应趋向于减小其酸性。对位上的氯与羧基上的氢相距很远,场效应已趋于零,所以结果是对位酸性大于邻位。

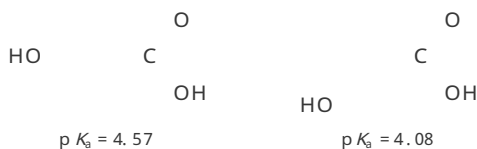
(3) 共轭效应的影响 苯甲酸比一般脂肪酸(甲酸除外)酸性强,原因是羧基负离子可与苯环共轭,使负电荷得到充分分散而稳定,氢离子更易解离。但当苯环上有取代基且诱导效应和共轭效应共存时,情况则比较复杂,表 12-3 列出一些取代苯甲酸的 pK_a 值。

表 12-3 对位和间位取代苯甲酸的 pK_a 值

基团	间	对	基团	间	对
-NH ₂	4.36	4.86	-Cl	3.83	3.97
-OH	4.08	4.57	-Br	3.81	3.97
-OCH ₃	4.08	4.47	-I	3.85	4.02
-H	4.20	4.20	-CN	3.64	3.54
-N ⁺ (CH ₃) ₃	3.32	3.38	-NO ₂	3.50	3.42
-F	3.86	4.84			

当苯甲酸的对位取代基为 OH、OCH₃、NH₂ 时,就静态诱导效应来说,是 - I 效应,可使羧基的酸性增强;从静态共轭效应(p- 共轭)来说,是 + C 效应,可使羧基酸性减弱,但 + C 效应大于 - I 效应,两种效应综合结果,取代苯甲酸的酸性减弱。对 Cl、Br、I 来说是静态 - I 效应大于静态 + C 效应,结果是羧基酸性增强。对 NO₂、CN 来说,从两种效应来看都是拉电子的, - I 效应和 - C 效应一致,所以使酸性加强。

上面讨论的是对位取代基的情况。如果在间位,诱导效应起主导作用,共轭效应受到阻碍,作用较小。例如:



间羟基苯甲酸的酸性比对羟基苯甲酸强些,这是由于间位诱导效应较强(距离较近),而共轭效应受到阻碍的缘故。

对邻位取代基来说,共轭效应和诱导效应都发挥作用,同时由于取代基团之间距离很近,还要考虑空间立体效应,情况要复杂些。

问题 12-5 说明乙醇对 pH 试纸呈中性,而 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 对 pH 试纸呈酸性的原因。

问题 12-6 解释下列现象:

(1) 对硝基苯甲酸比苯甲酸的酸性强; (2) 间碘苯甲酸比对碘苯甲酸的酸性强。

二、羧基上的 OH 的取代反应

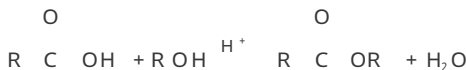
羧基上的 OH 可以被一系列原子或基团取代生成羧酸的衍生物。



O

羧酸分子中羧基上消去羟基后的剩余部分称为酰基(R C)。

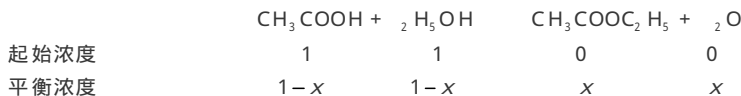
1. 成酯反应 羧酸与醇作用生成酯,称为酯化反应(esterification),酯化反应进行得很慢,需要酸催化。



这个反应是可逆的,当反应达到平衡时,平衡常数 K 可表示如下:

$$K = \frac{[\text{ROOR}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{ROOH}][\text{R OH}]}$$

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物质的量的乙醇和乙酸酯化反应进行的极限。



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

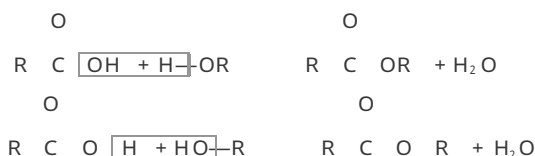
$$x = \frac{2}{3} \quad 0.667$$

即有 66.7% 的醇或酸酯化,为了提高酯的产率,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。

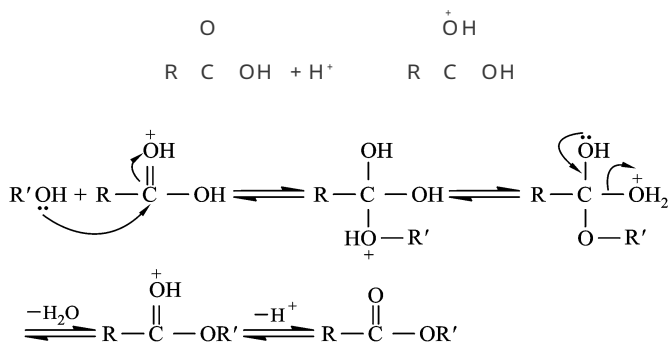
酯化反应可用两种图式来表示:



在 中是酸的酰氧键断裂,而在 中是醇的烷氧键断裂,到底是按 式还是按 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 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? 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,虽然它们的平衡常数相差不大,但是酯化反应速率相差很大,表 12-4 列出几种羧酸和甲醇在相同条件下进行酯化反应的速率比。

表 12-4 不同结构羧酸与甲醇酯化反应的速率比

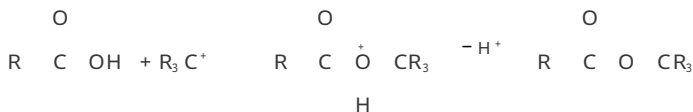
羧酸结构	名称	速率比
CH_3COOH	乙酸	1
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$	丁酸	0.51
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	2,2-二甲基丙酸	0.037
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHCOOH}$	2,2-二乙基丙酸	0.00016

从表 12-4 中可以看出,羧酸中烃基的结构越庞大,酯化反应速率越慢。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基上的碳原子,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 R_3C^+ 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。

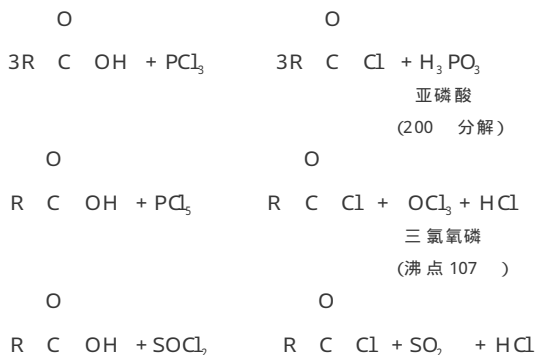


碳正离子与羧酸生成? 盐,再脱去质子生成酯。



故叔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 羧基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。



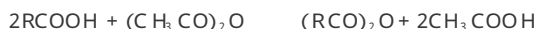
酰氯很活泼,容易水解,通常将产物用蒸馏法分离。如果产物是低沸点的酰氯(如乙酰氯,沸点 52°)可用 PCl_5 法合成,因为用蒸馏法可与亚磷酸分离。如制备高沸点酰氯(如苯甲酰氯,沸点 197°)则用 SOCl_2 法合成,可先蒸去三氯氧磷。亚硫酸酰氯法副产物是气体,对两种情况都可适用。

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。

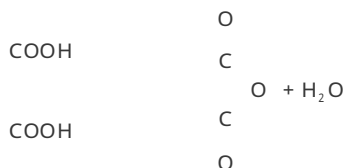


这个反应产率很低,一般是将羧酸与乙酸酐共热,生成较高级的酸酐。

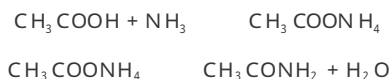


具有五元环或六元环的酸酐,可由二元羧酸加热分子内失水而得。例如,邻苯二甲酸酐可由

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。

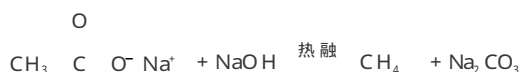


酰胺是很重要的一类化合物。

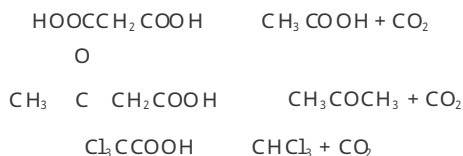
酯、酰卤、酸酐和酰胺在第十三章还要讨论。

三、脱羧反应

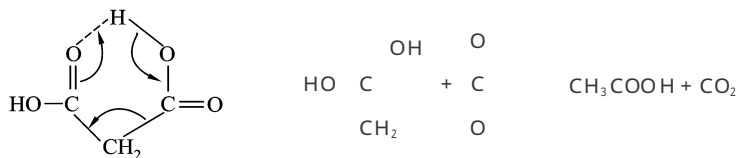
不同的羧酸失去羧基的难易并不相同,除甲酸外,乙酸的同系物直接加热都不容易脱去羧基(失去 CO_2) ,但在特殊条件下也可以发生脱羧反应,例如,无水醋酸钠和碱石灰混合强热生成甲烷,这是实验室制取甲烷的方法。



一元羧酸的 α -碳原子上有强拉电子基团时,使得羧酸变得不稳定,当加热到 $100 \sim 200$ 时,容易发生脱羧反应。



羧酸加热脱羧反应的机理可能不完全相同,丙二酸的脱羧机理可能如下:



此外,羧酸自由基很容易脱羧放出 CO_2 ,例如,过氧化苯甲酰在温热下即产生自由基。

