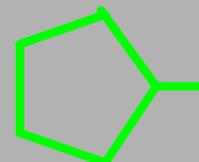
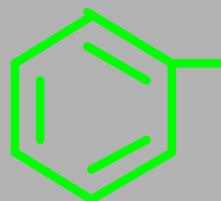
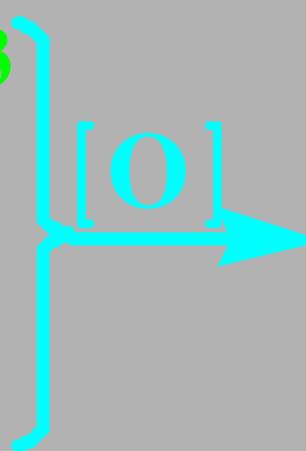
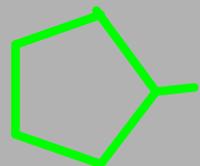
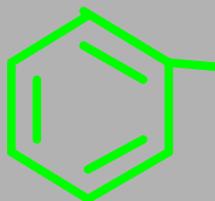




第九章 羧酸和取代羧酸

第一节 羧酸





一、分类、命名（与醛相似）



脂肪酸

乙酸



芳香酸

苯甲酸



脂环酸

环戊基甲酸





α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ ... ω
 γ β α



β -苯基- α -丁烯酸



9, 12-十八碳二烯酸

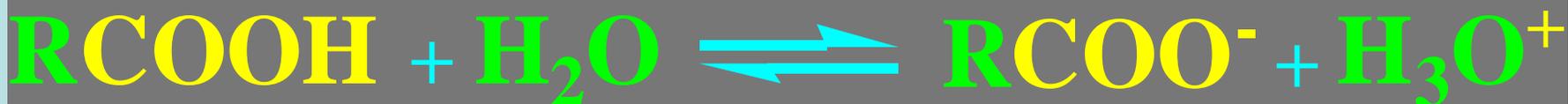
俗名-P163 表 9-1





二、化学性质

(一) 酸性 (弱酸)



酸性: H_2CO_3 pKa=6.5 pKa=4—5 甲酸=3.77

强无机酸 > 有机酸 > 碳酸 >

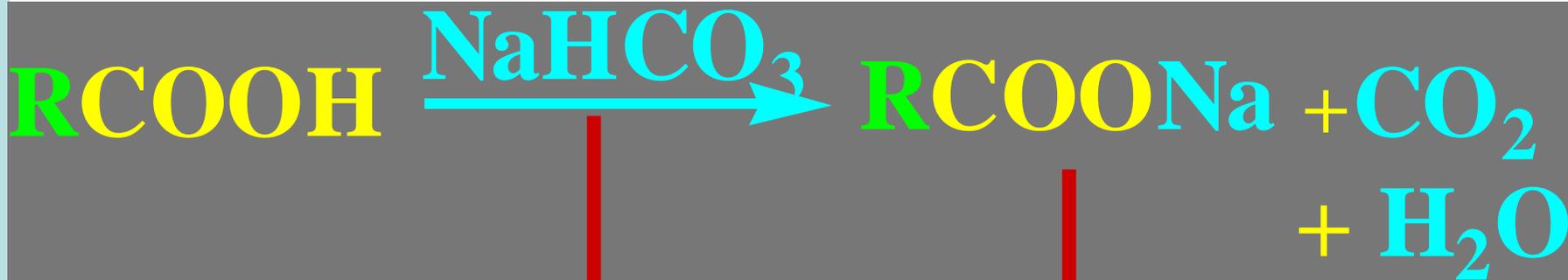
酚 > H_2O > 醇





不溶于水

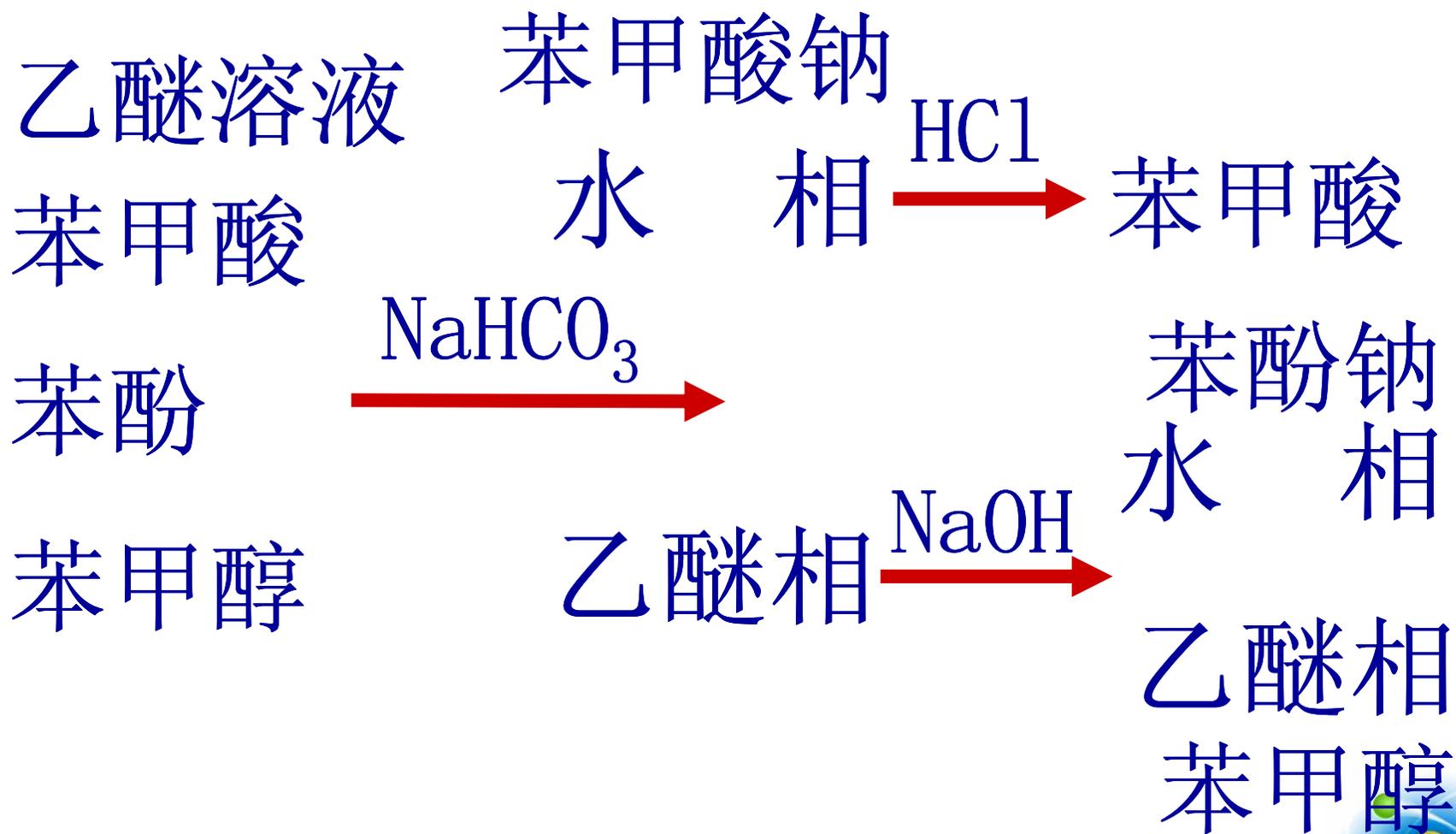
易溶于水



鉴别羧酸 (-COOH)

分离、精制羧酸







含羧基化合物的酸性强弱



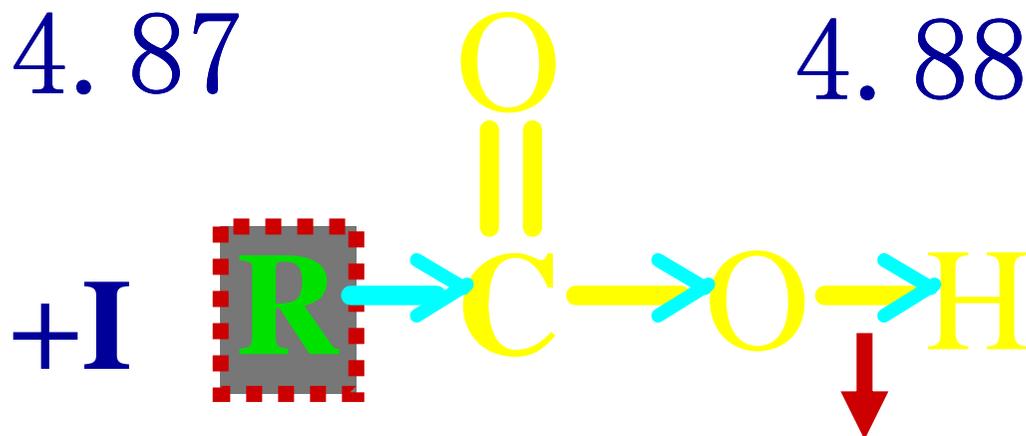
pKa 3.77

4.76

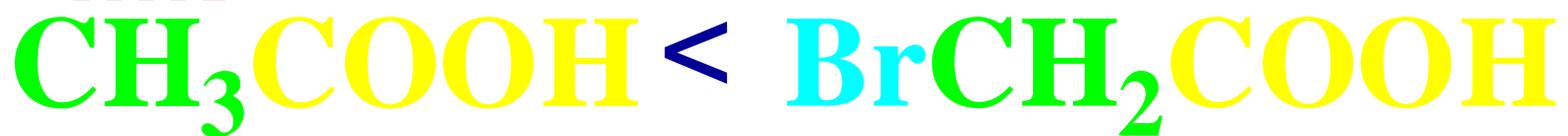
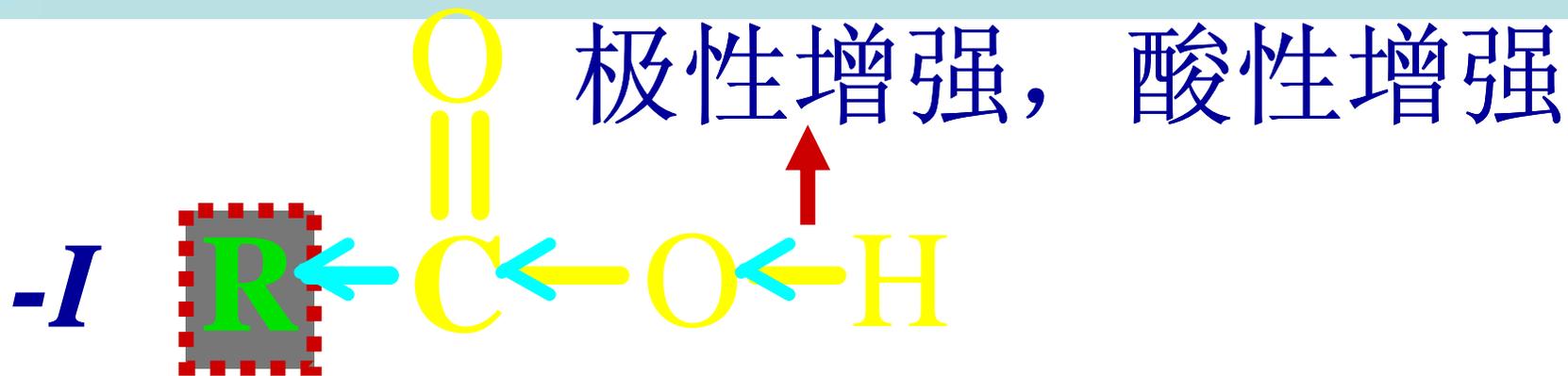


pKa 4.87

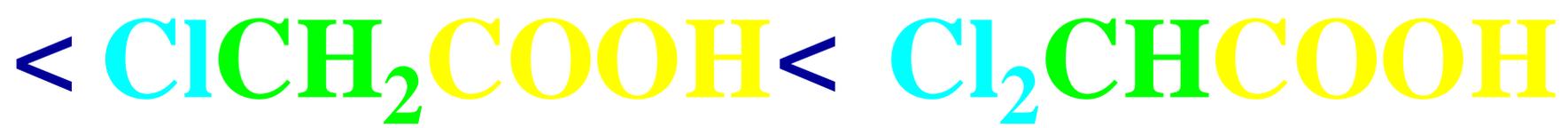
4.88



极性降低，酸性减弱



pKa 4.76 2.90



2.87 1.36





结 论

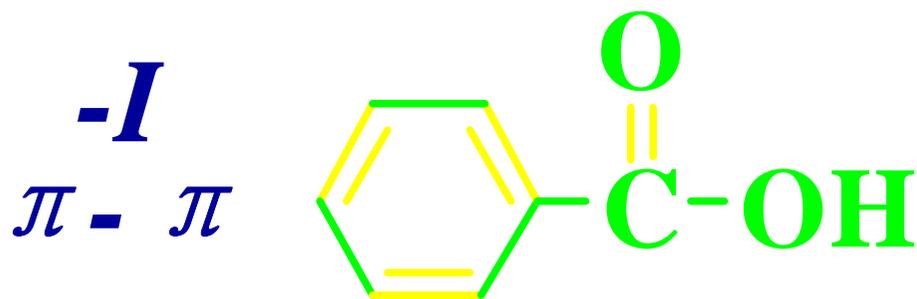
斥电子基减弱酸性，吸电子基
增强酸性，且随基团吸电子性
增强、数目增多、离羧基越近
酸性越强

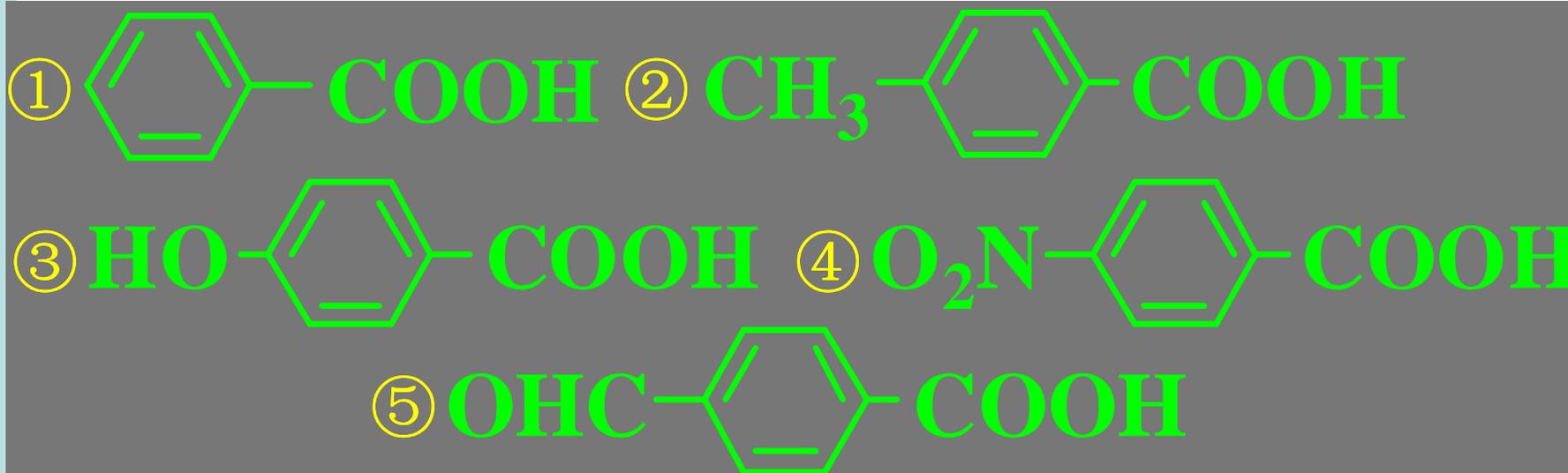
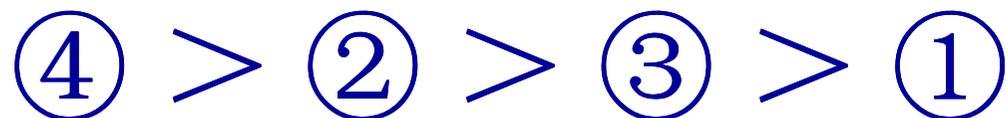
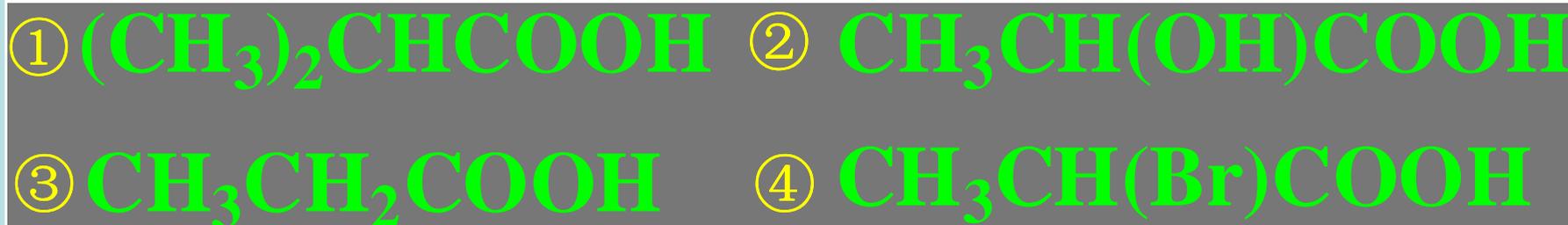




甲酸 (A)、乙酸 (B)、苯甲酸
(C)、丙酸 (D)、戊酸 (E)、
草酸 (F)

(F) > (A) > (C) > (B)
> (D) > (E) ?

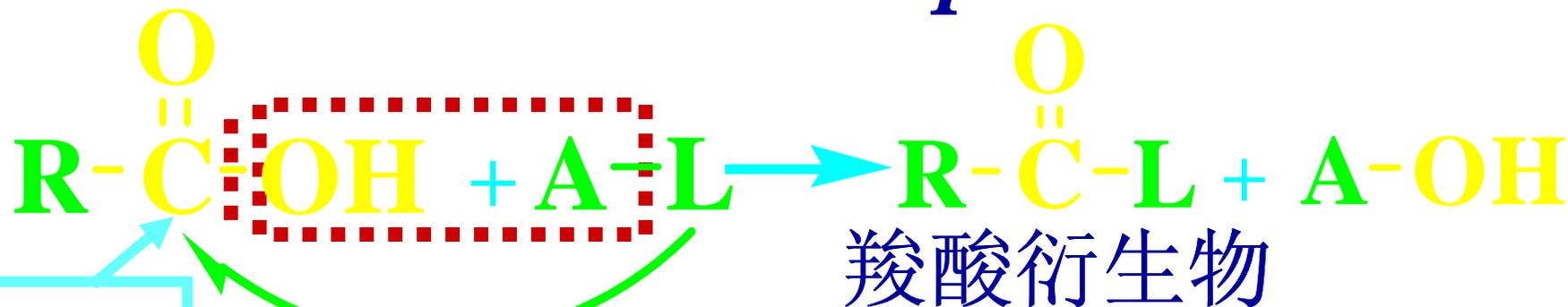






(二) 羧酸衍生物的生成

$p - \pi$

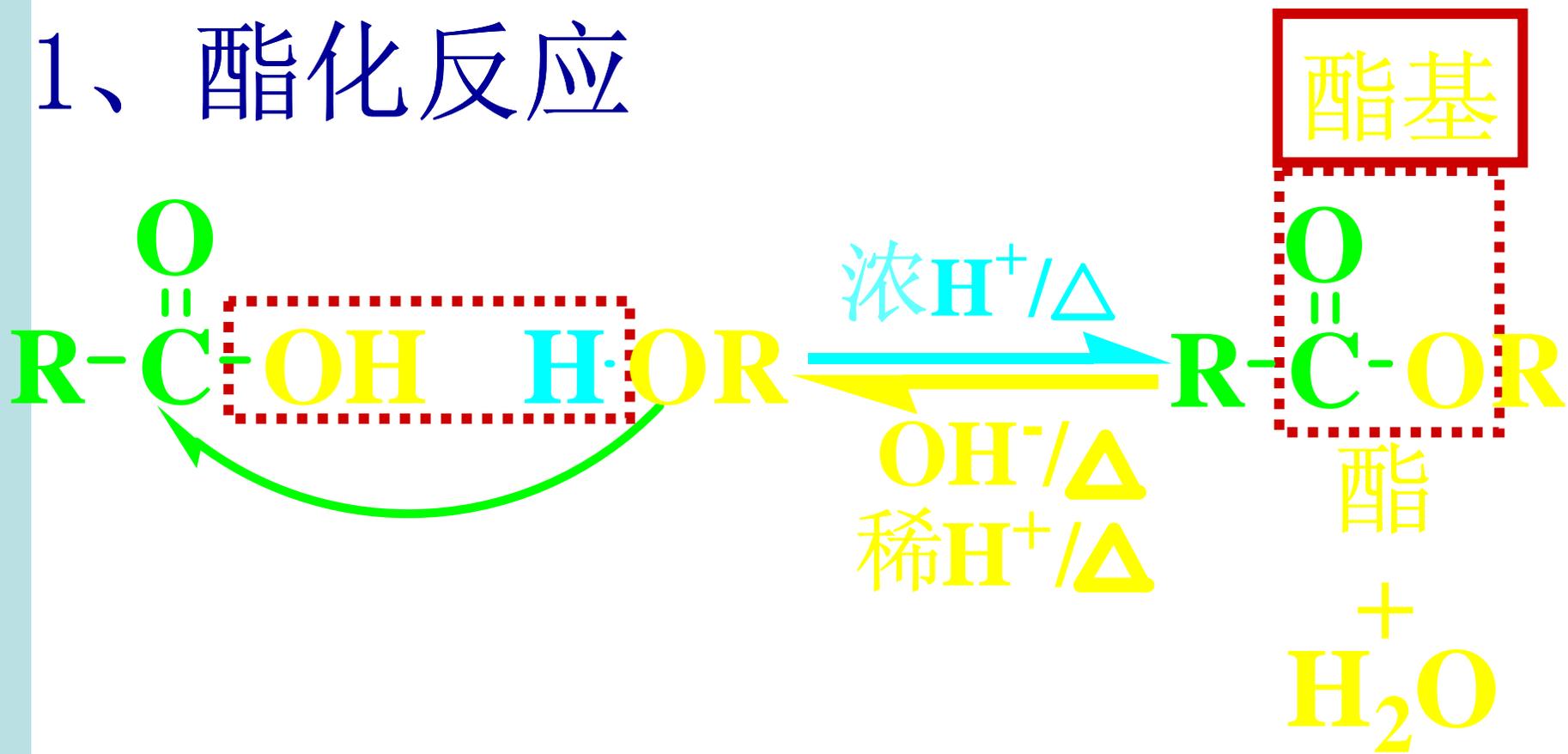


$\delta +$





1、酯化反应





2、酰卤的生成反应



酰氯活性强，遇水极易水解成酸，所以自然界中无发现





3、酸酐的生成反应



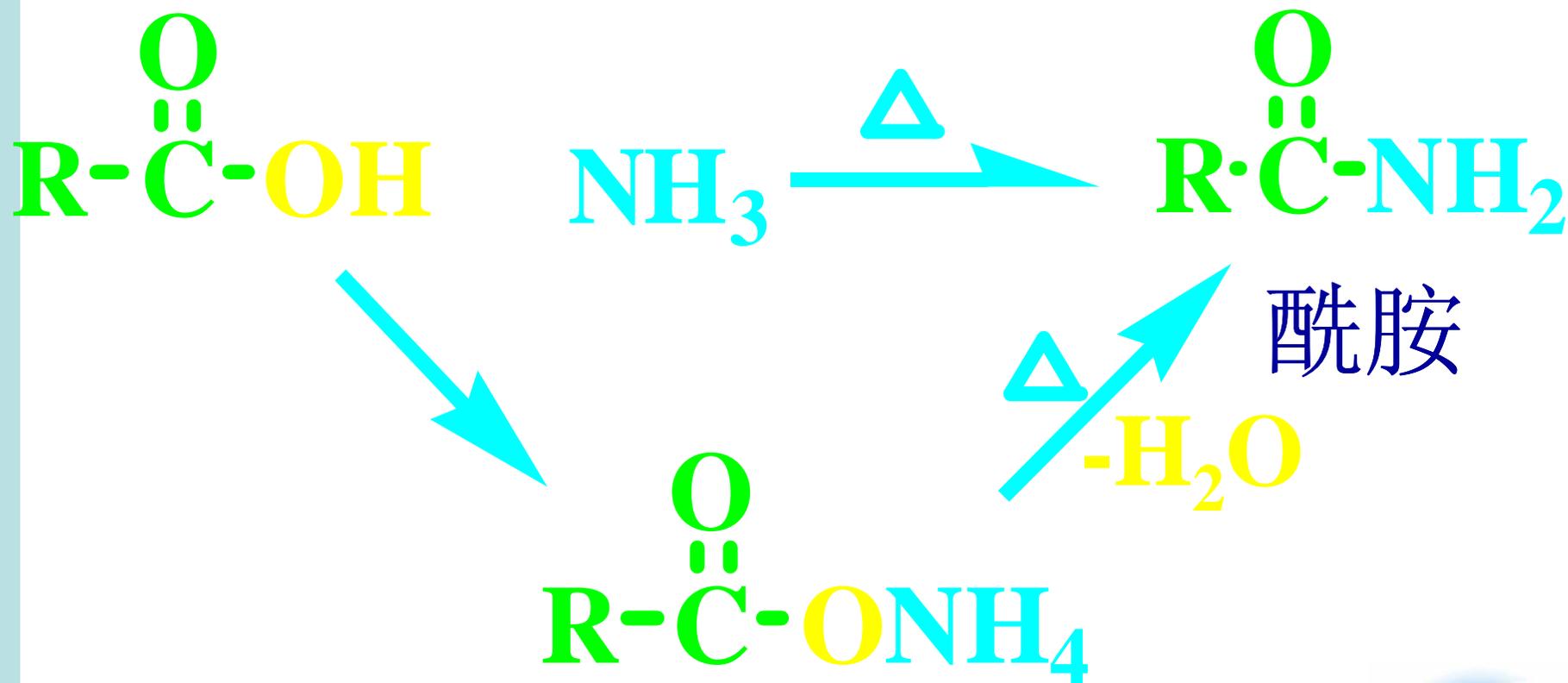
该反应可在两分子羧酸间进行，也可在一分子多元酸间进行





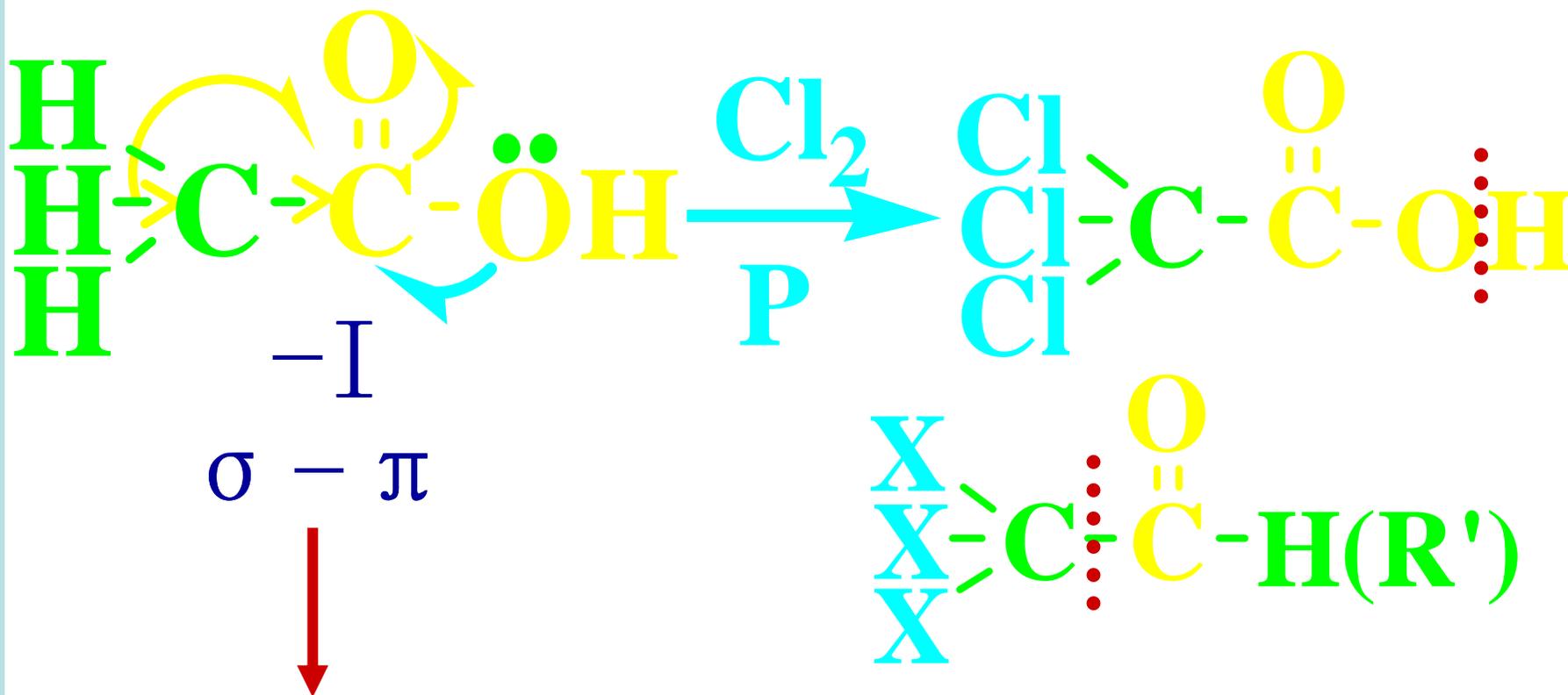
4、酰胺的生成反应

酰胺键





(三) α -H 的卤代反应

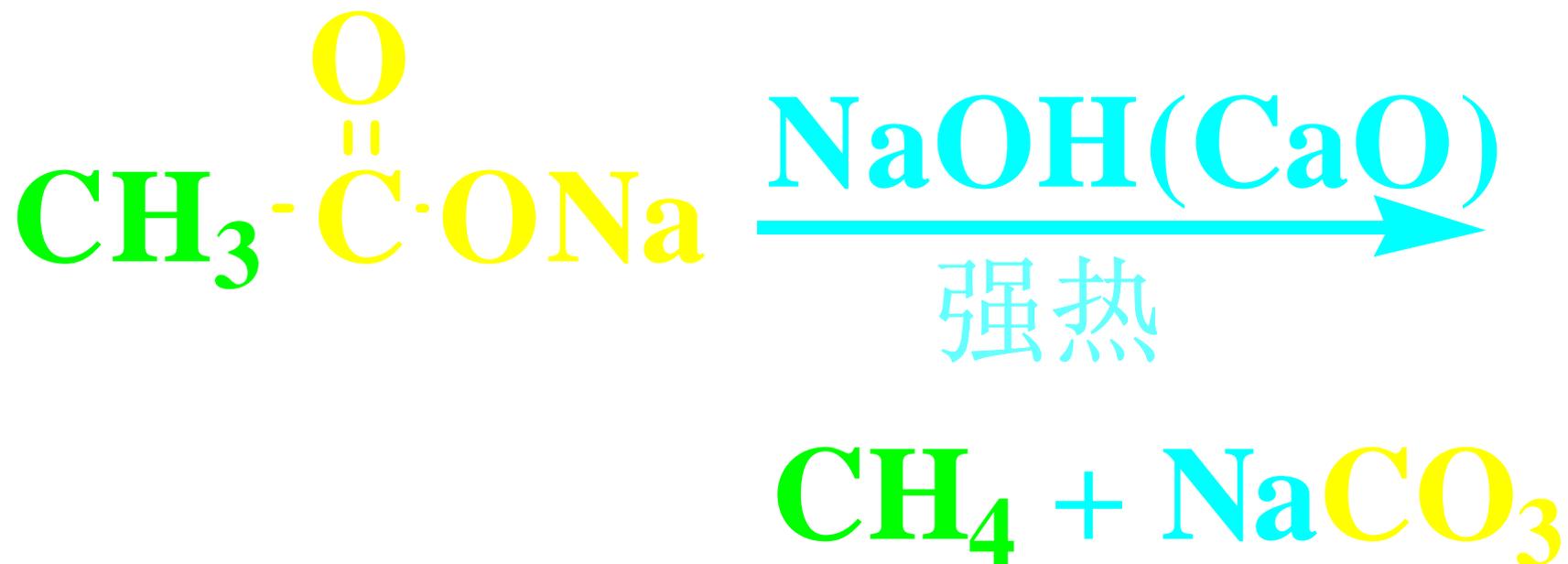


α -H 活性增强 < 醛、酮



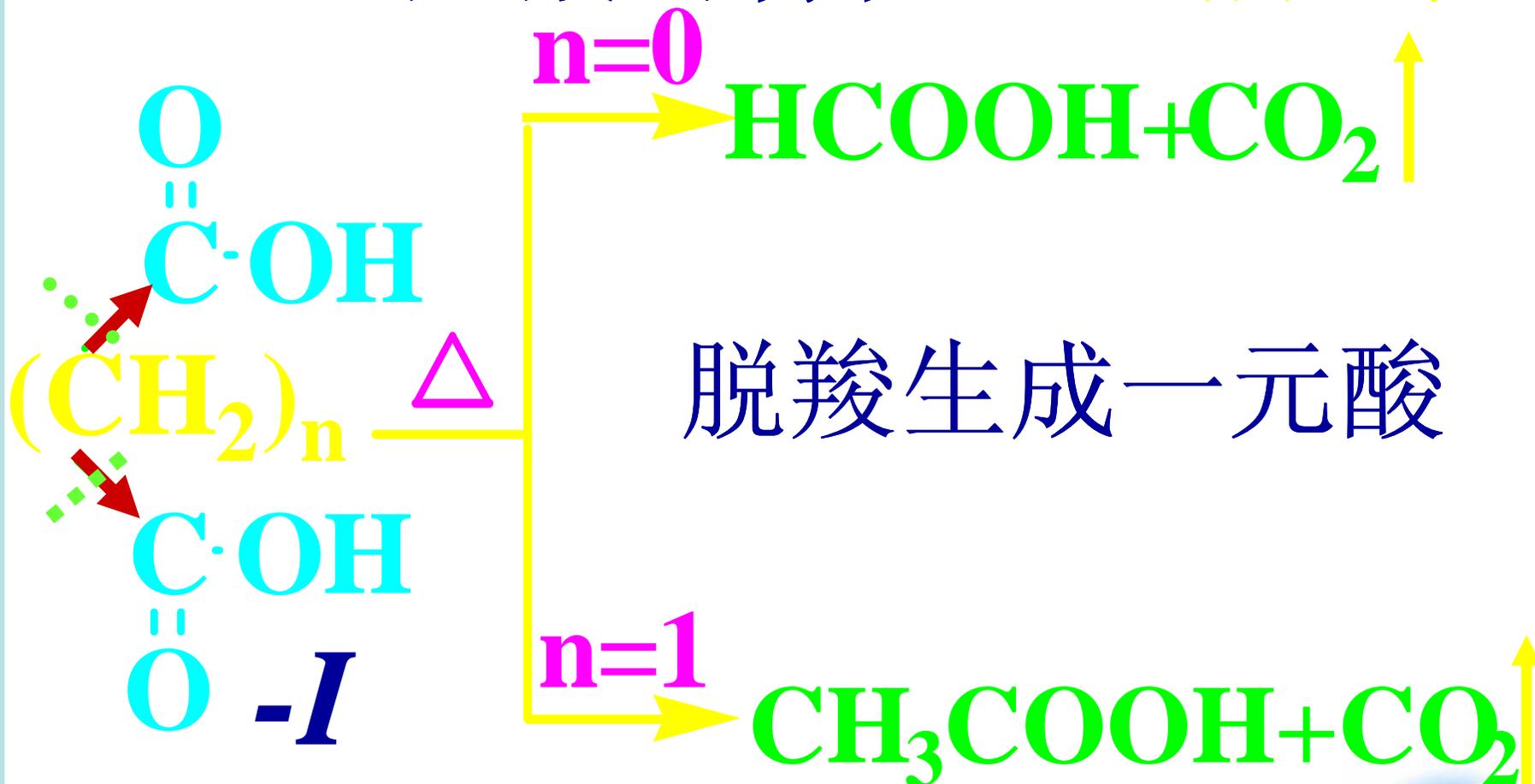


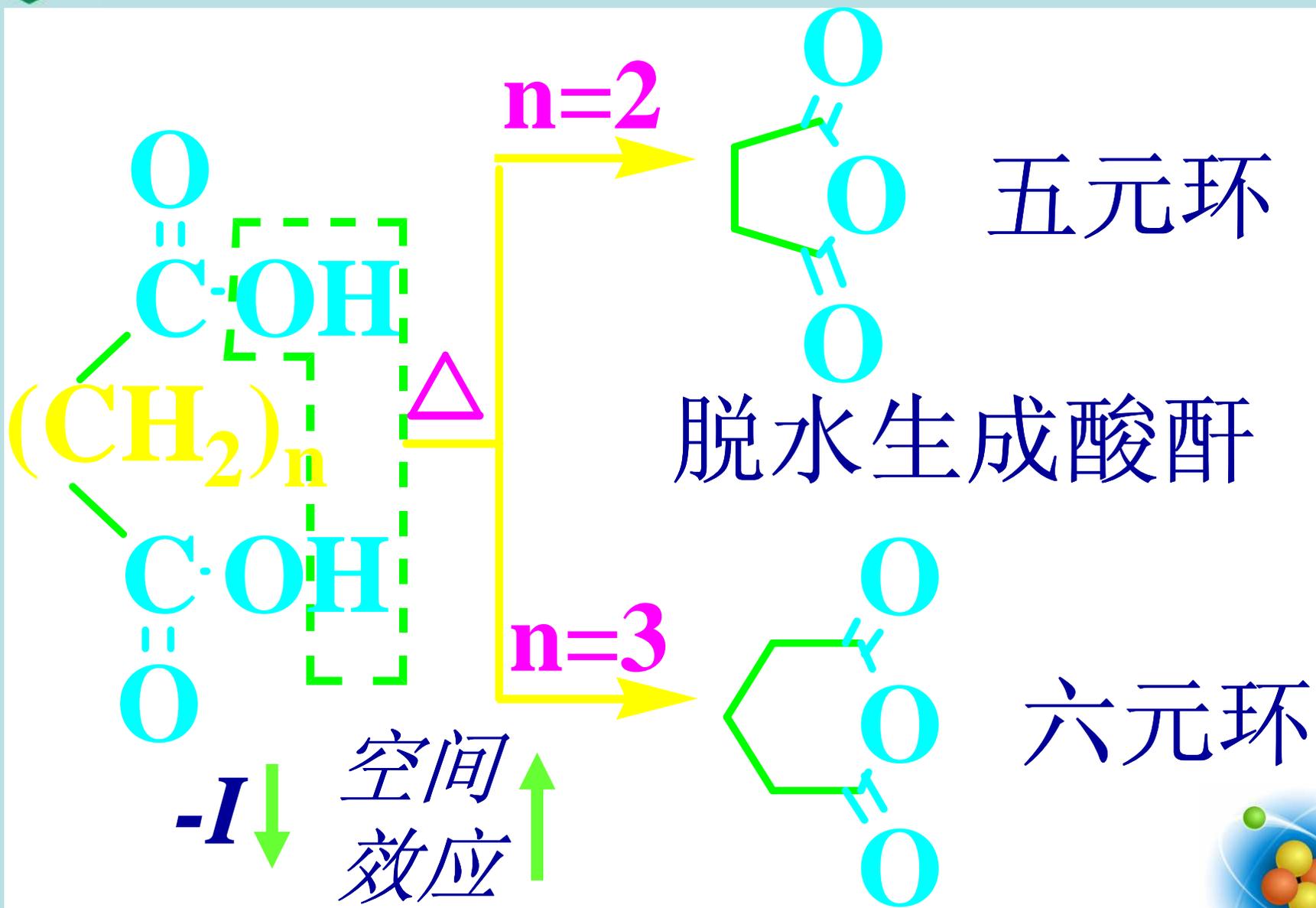
(四) 脱羧反应

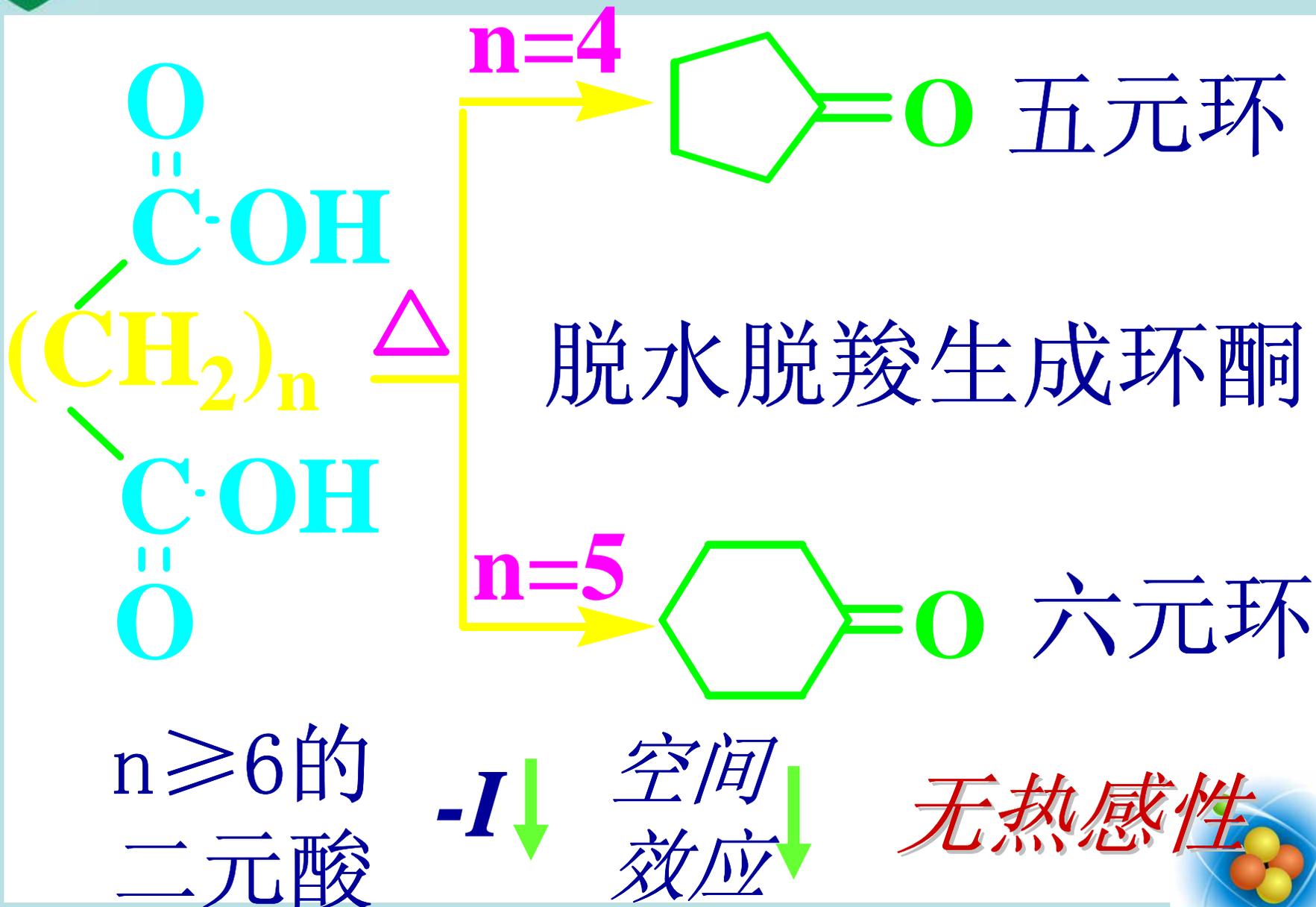




(五) 二元酸的特性——热感性









(六) 重要的羧酸

甲酸



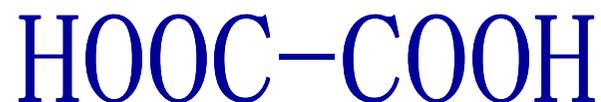
酸性 > 饱和一元酸

还原性

与 *Tollens* 试剂作用

分解制备 CO

乙二酸



酸性 > 饱和二元酸

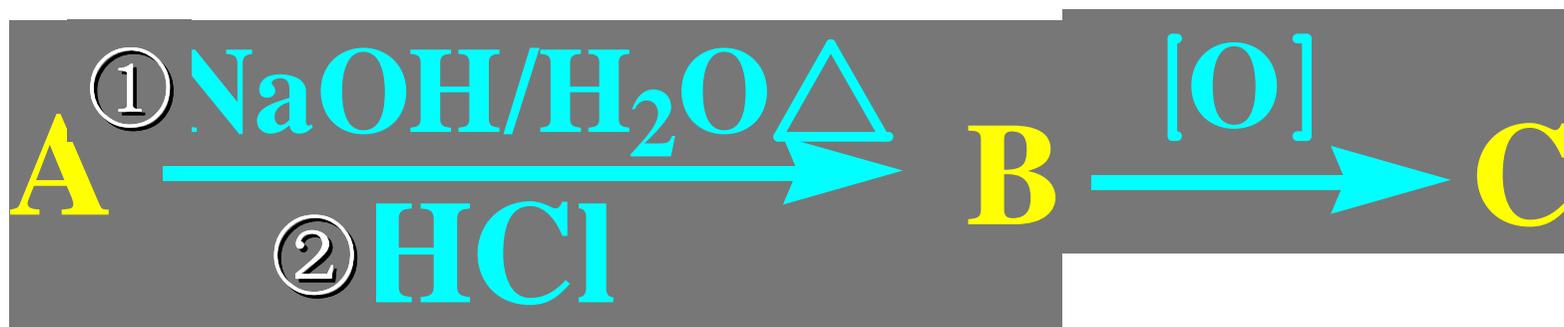
还原性

与 KMnO_4 试剂作用





第二节 取代羧酸





α -氯丙酸

卤代羧酸



α -羟基丙酸

羟基酸



α -丙酮酸

酮酸

取代羧酸





羟基酸

一、分类和命名



醇



(乳酸)



酸



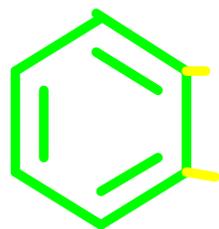
α, β -二羟基丁二酸

(酒石酸)





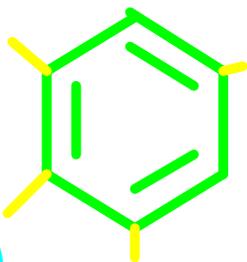
酚



邻-羟基苯甲酸

(水杨酸)

酸



3, 4, 5 -三羟基苯甲酸

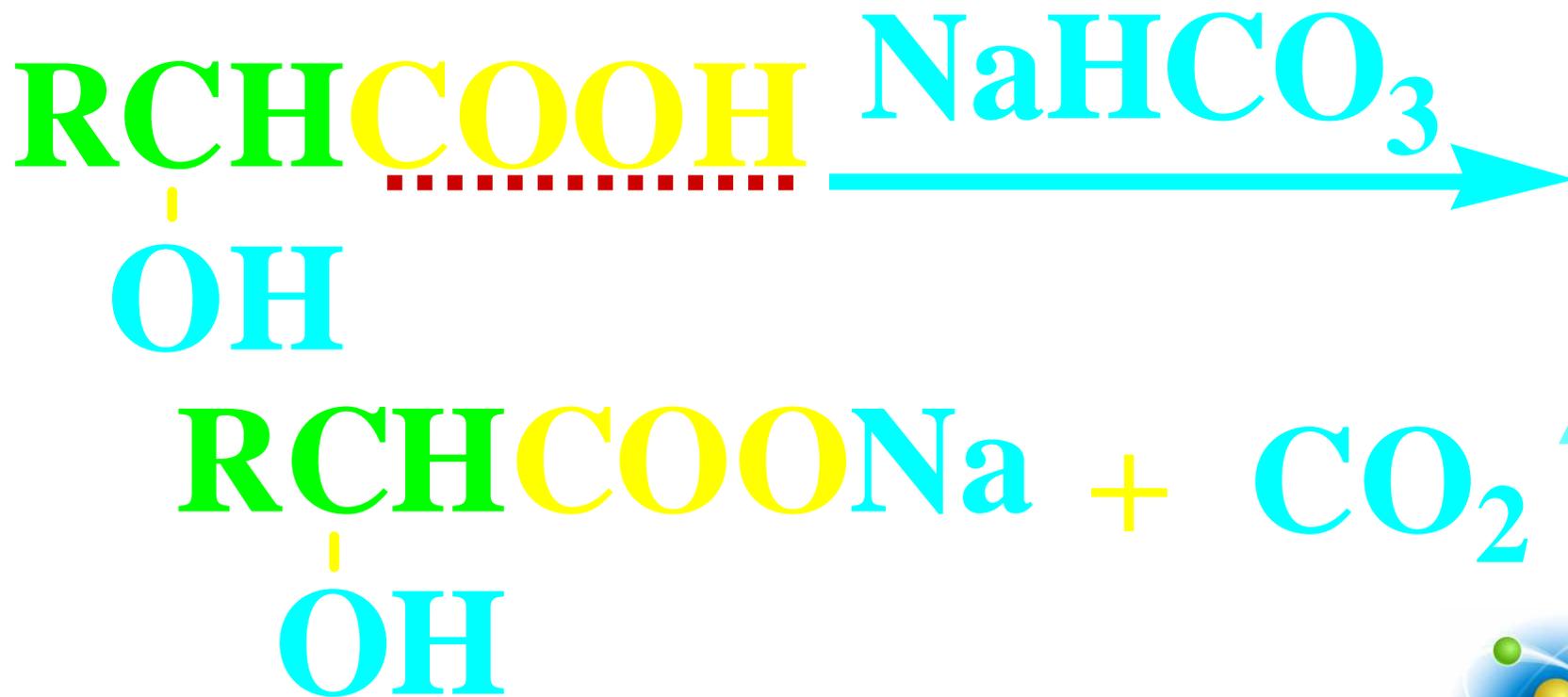
(没食子酸)

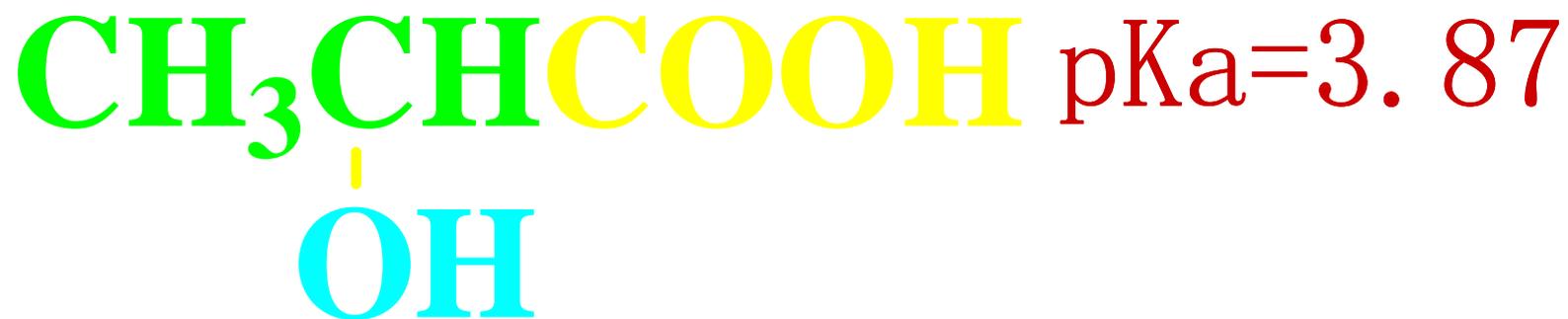
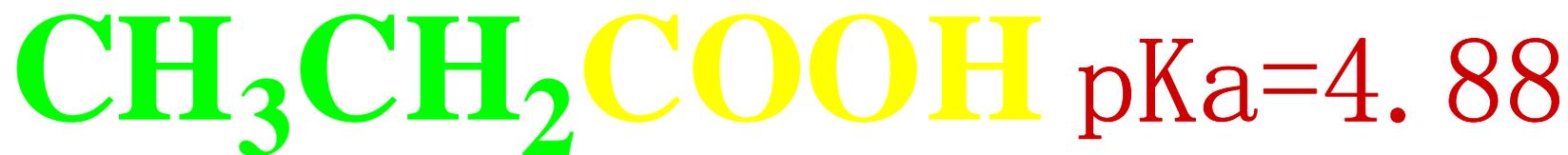




二、化学性质

(一) 羧基的性质——酸性



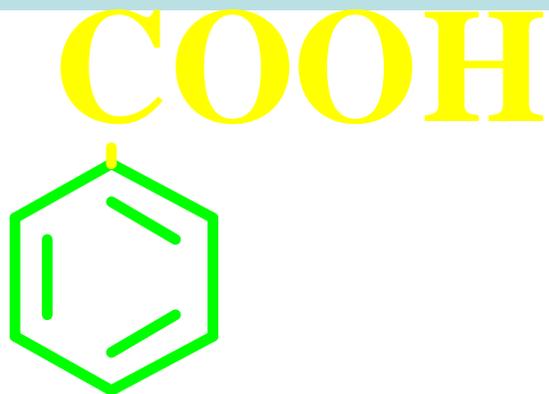




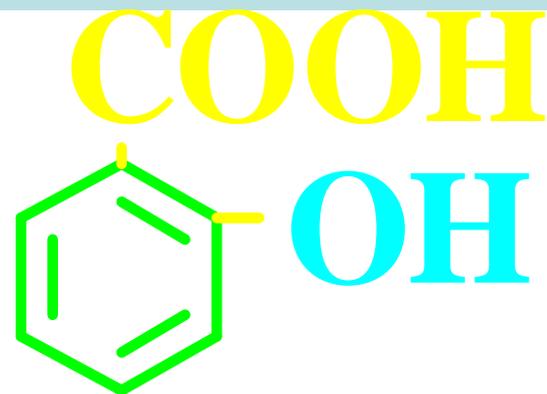
结论

1. 醇酸酸性 > 相应脂肪酸
2. α -醇酸 > β -醇酸 > γ -醇酸
3. 邻-酚酸 > 间-酚酸 > 苯甲酸 > 对-酚酸

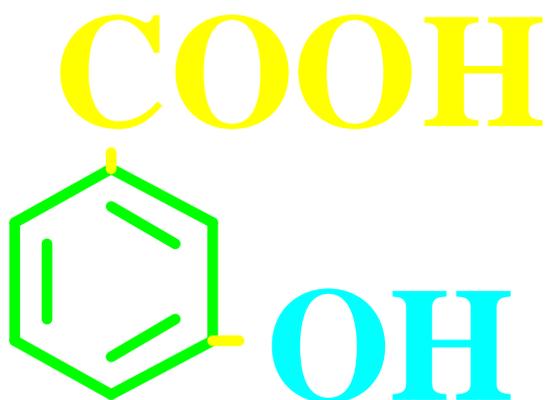




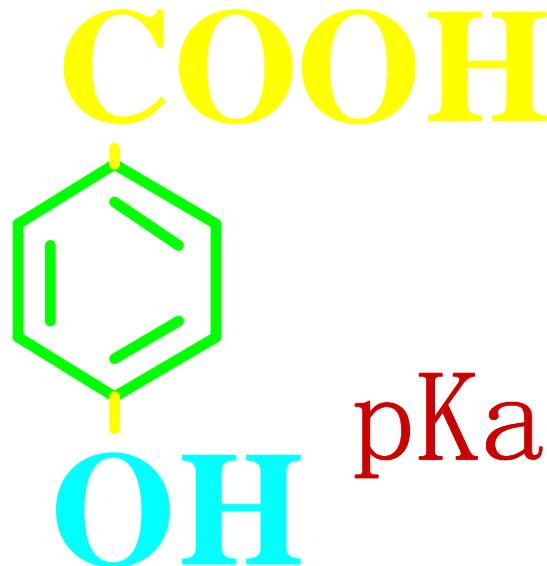
pKa=4.17



pKa=3.00



pKa=4.12

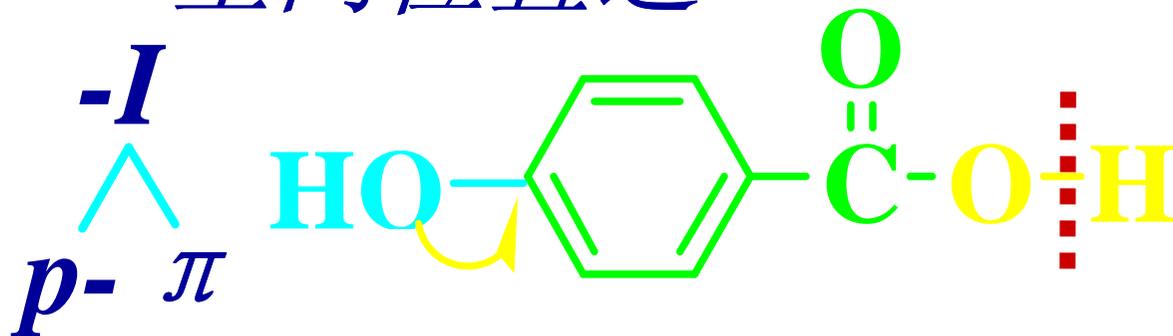


pKa=4.54

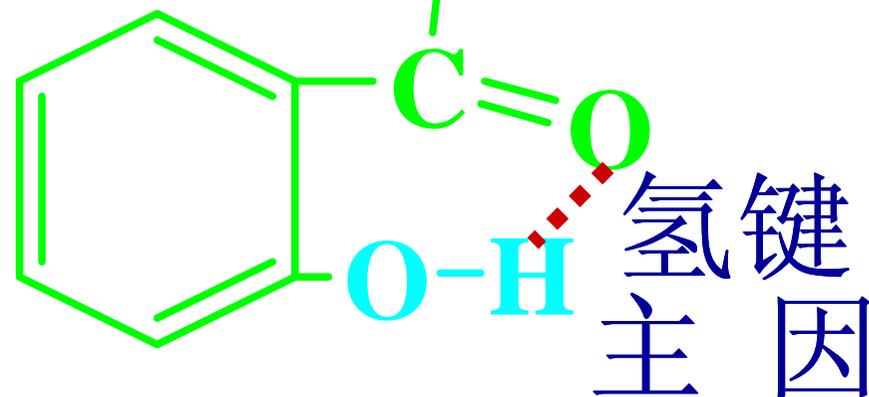
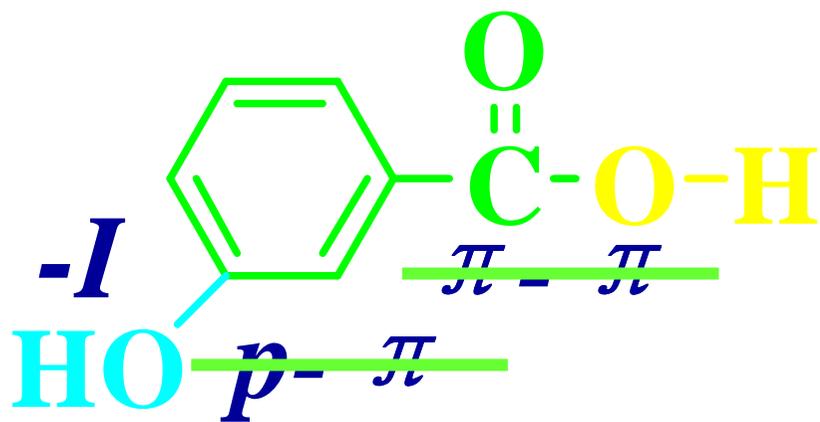




空间位置远 $\pi - \pi$



空间位置拉近



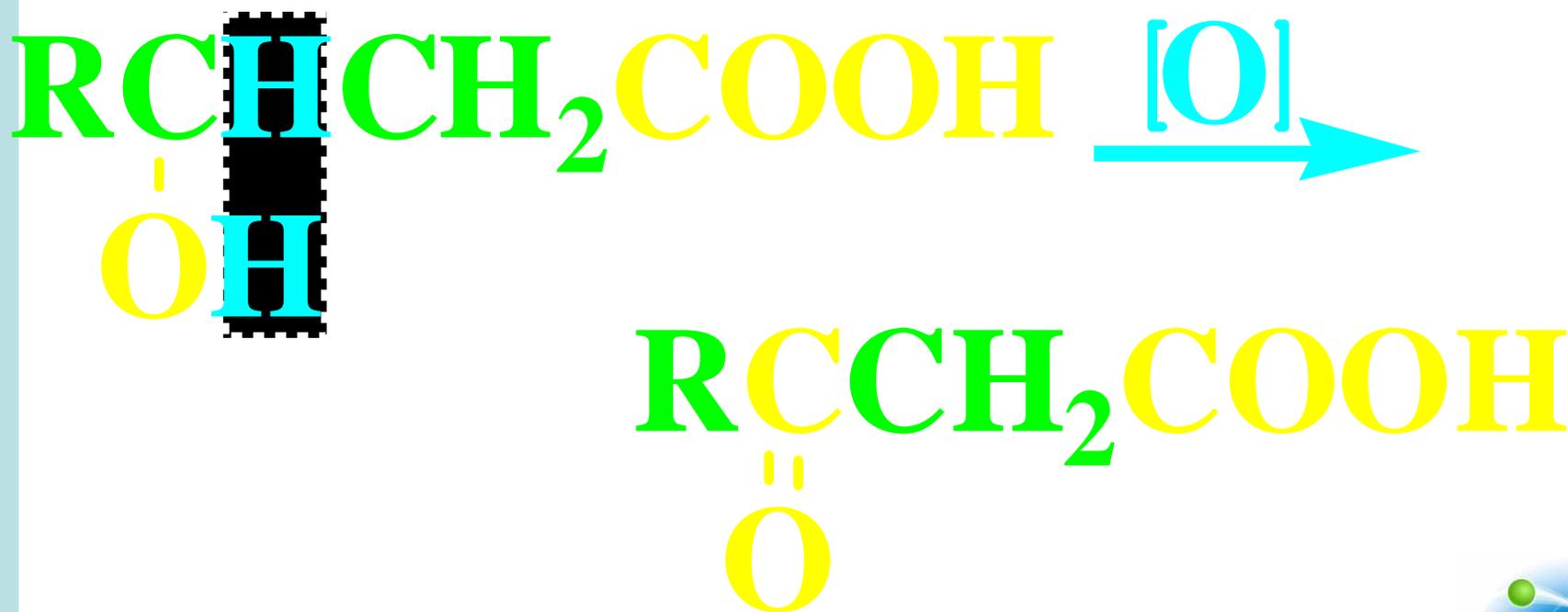
$-I$ 增强酸性
次因





二、化学性质

(二) 羟基的性质——氧化反应





活性增强



鉴别 α -醇酸和其他醇酸



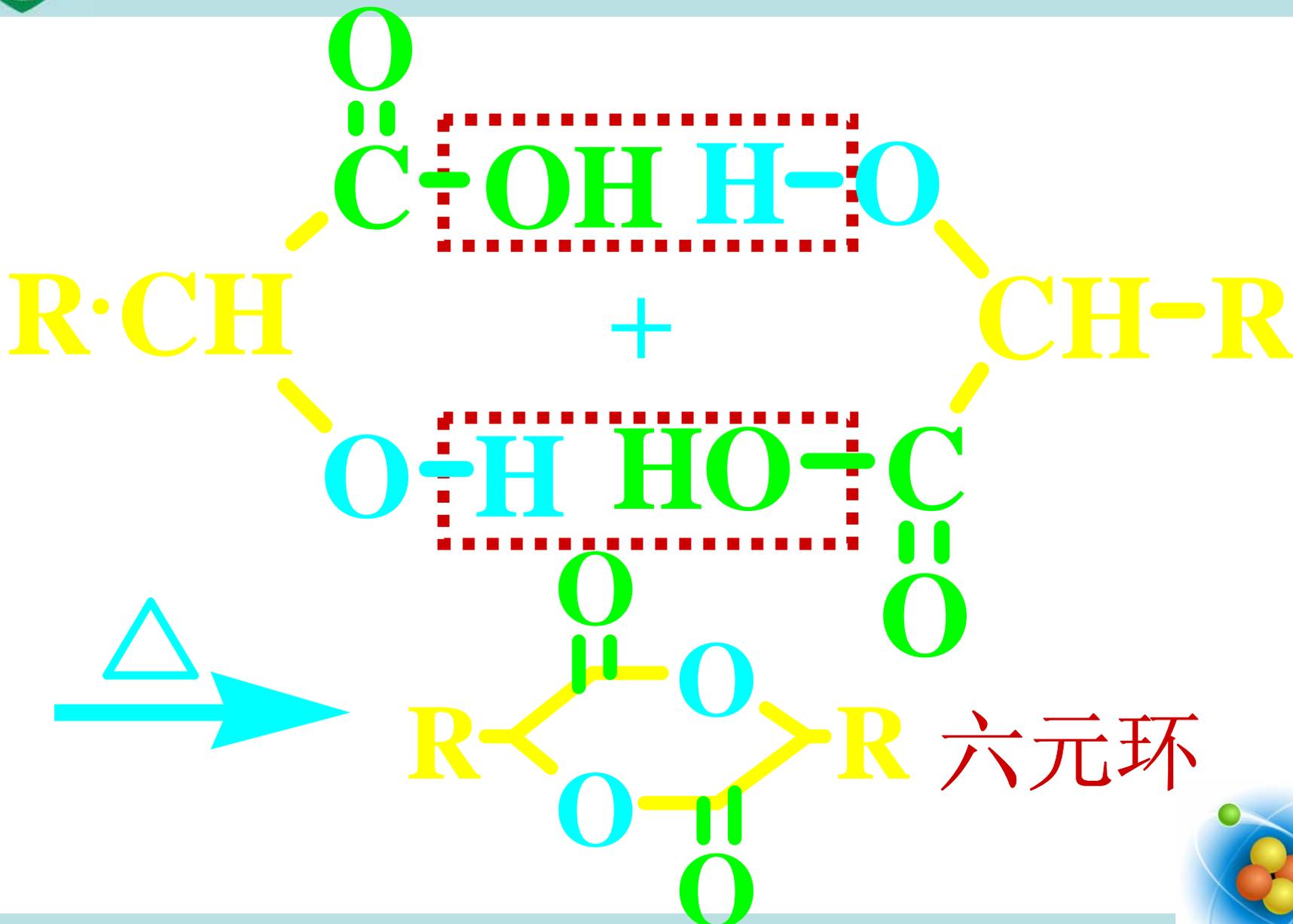


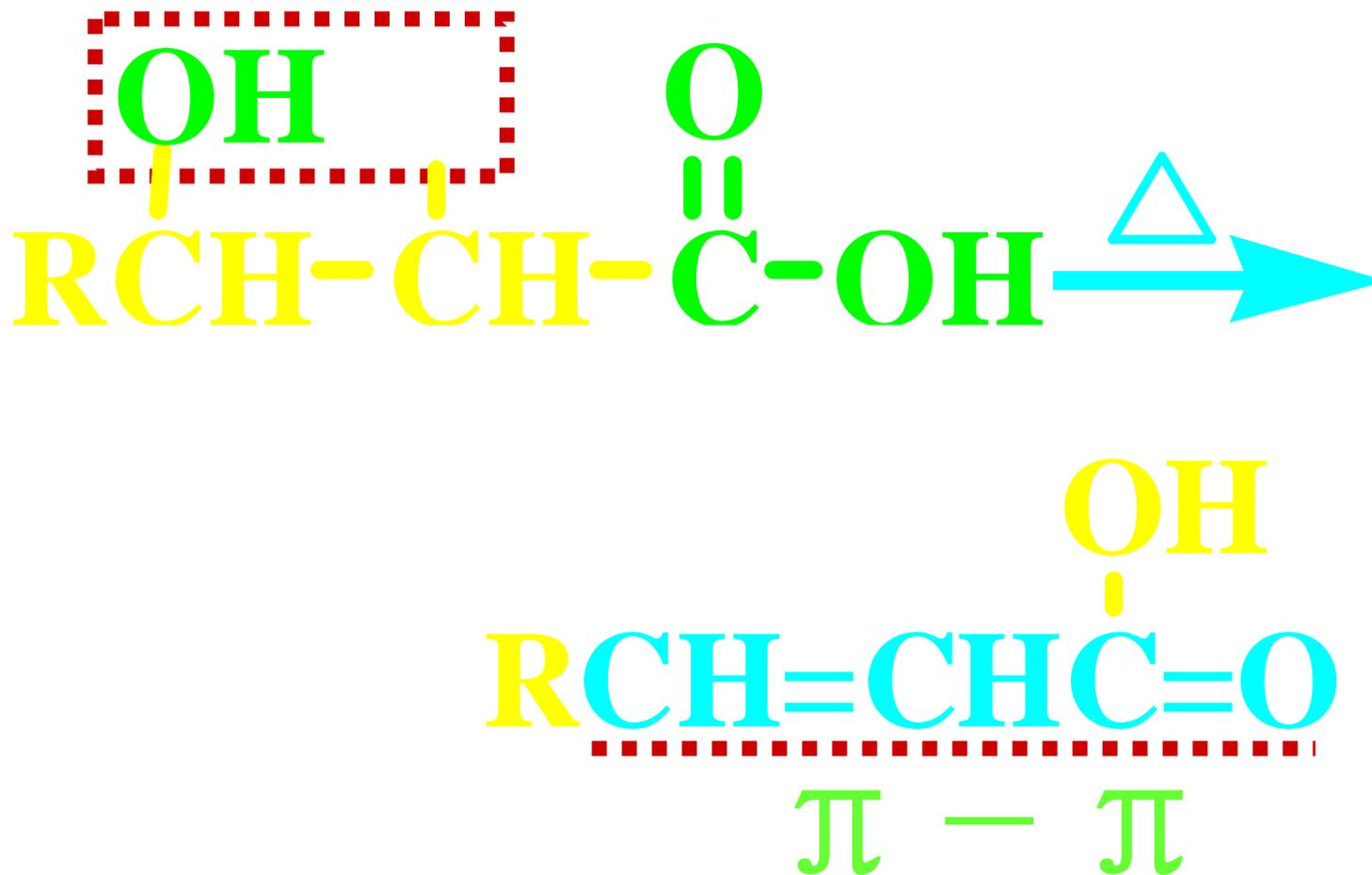
二、化学性质

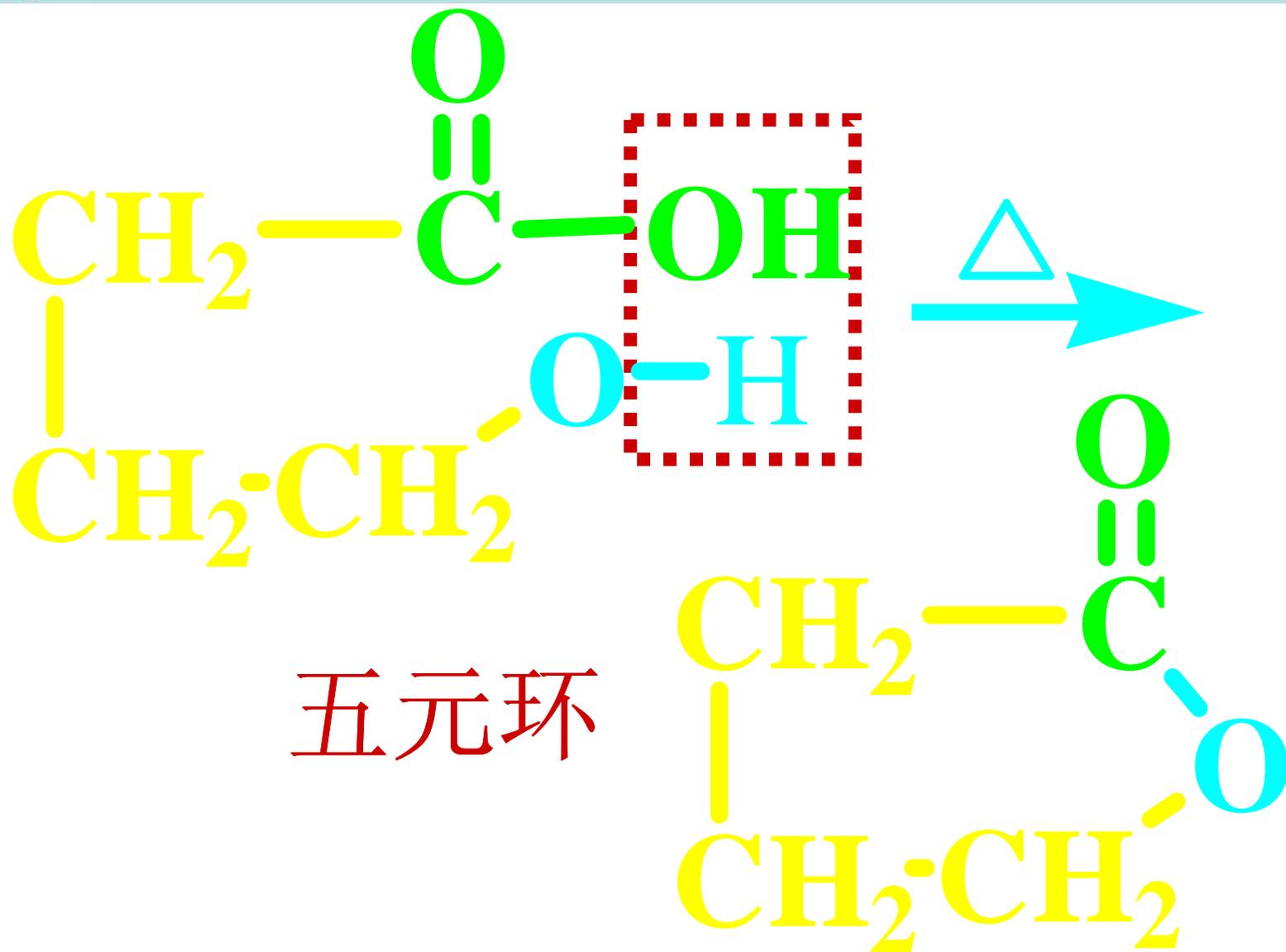
(三) 醇酸的特性—脱水反应

1. α -醇酸分子间交叉脱水成交酯
2. β -醇酸分子内脱水成 α, β -烯酸
3. γ -醇酸分子内脱水成内酯





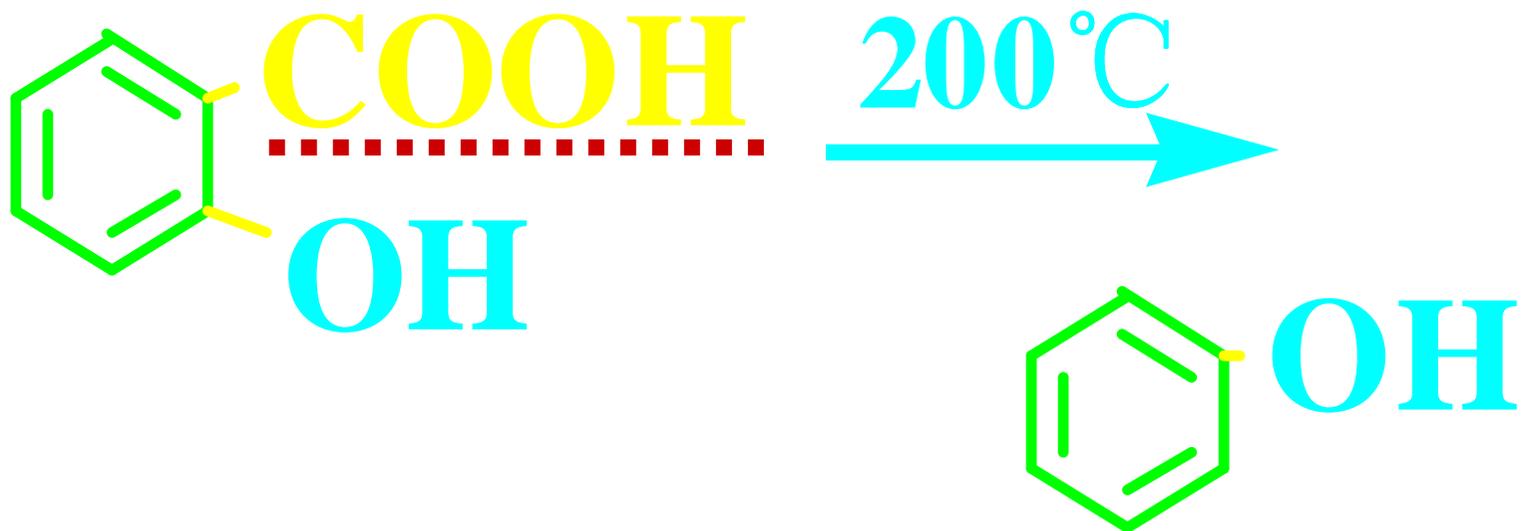






二、化学性质

(四) 酚酸的脱羧反应





酮 酸

一、命名





二、化学性质

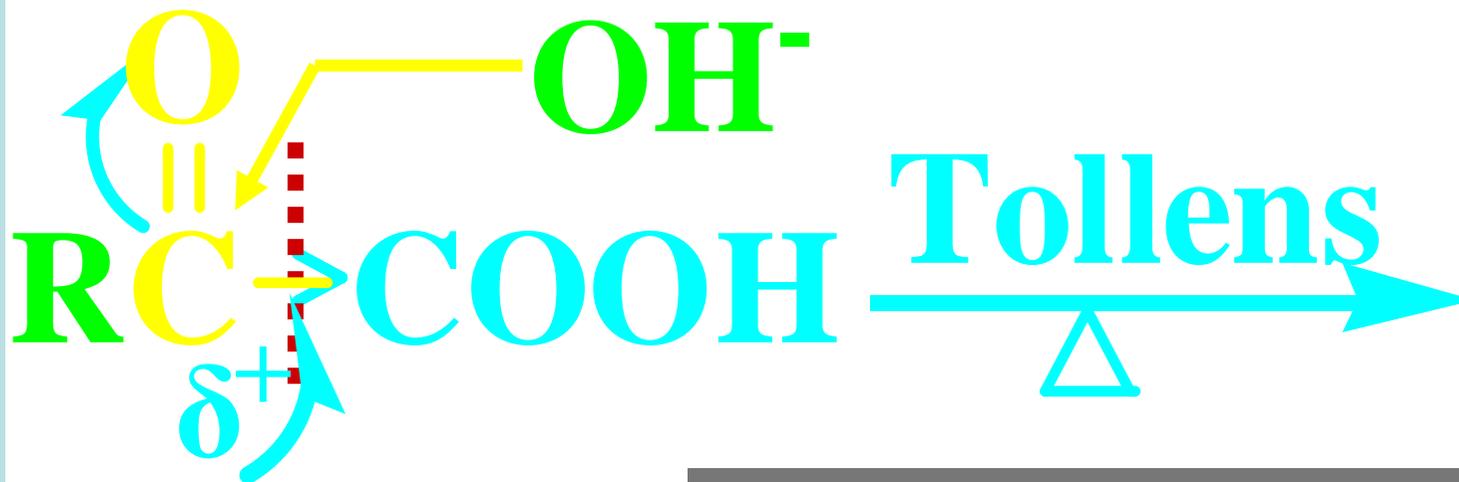
(一) 羧基的性质





二、化学性质

(三) α -酮酸的特性—氧化反应





二、化学性质

(四) β -酮酸的特性——分解反应

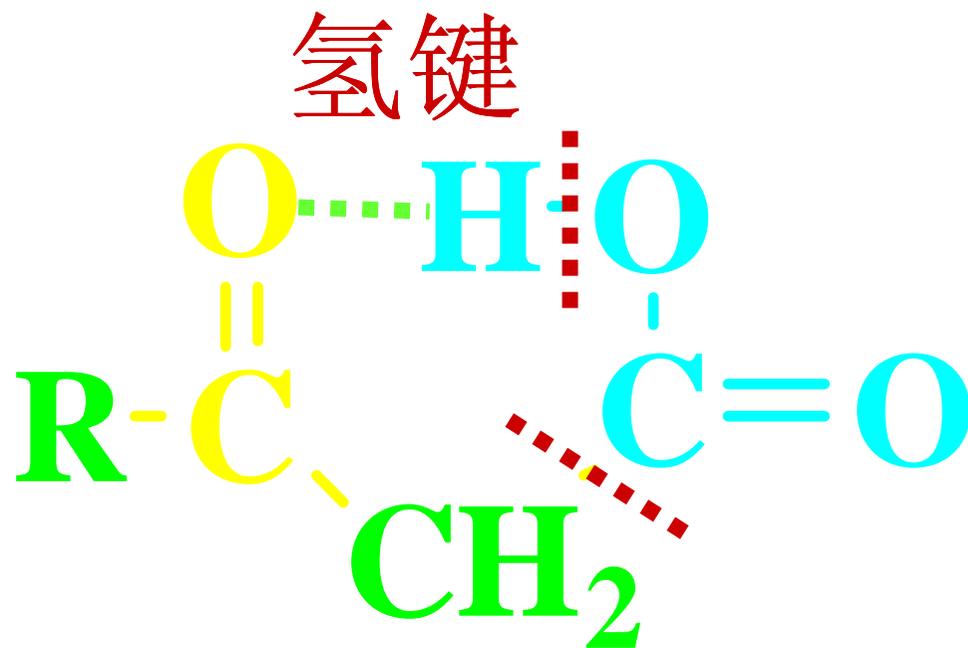
最易脱羧的有机物





二、化学性质

(二) β -酮酸的特性





肝 脏
代谢



脱羧酶





酮体：指 β -丁酮酸、 β -羟基丁酸和丙酮三者的总称。





Keto- Enol Automerism

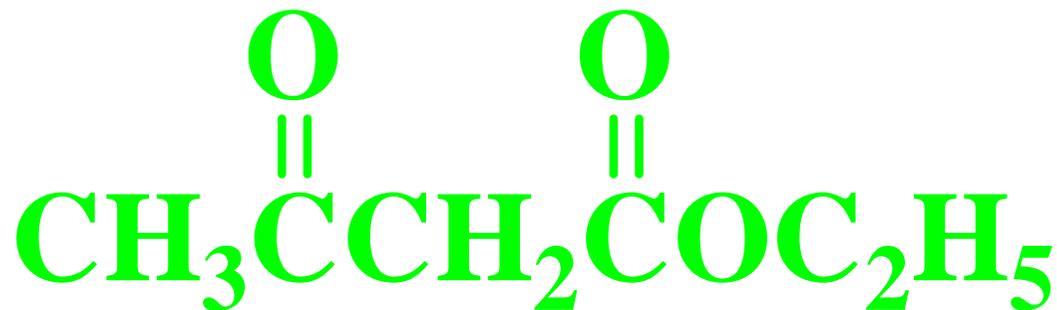
酮型-烯醇型的
互变异构现象





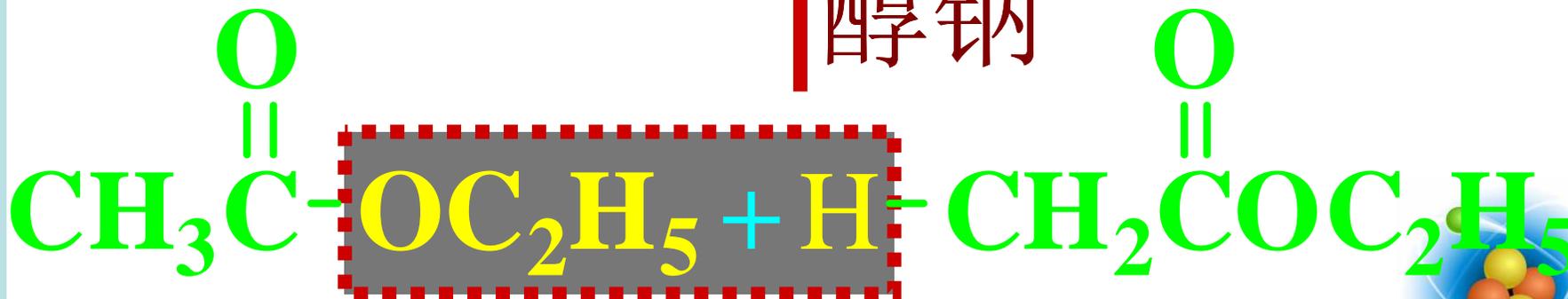
乙酰乙酸乙酯
(Ethyl Acetoacetate)

β - 丁酮酸乙酯



Claisen

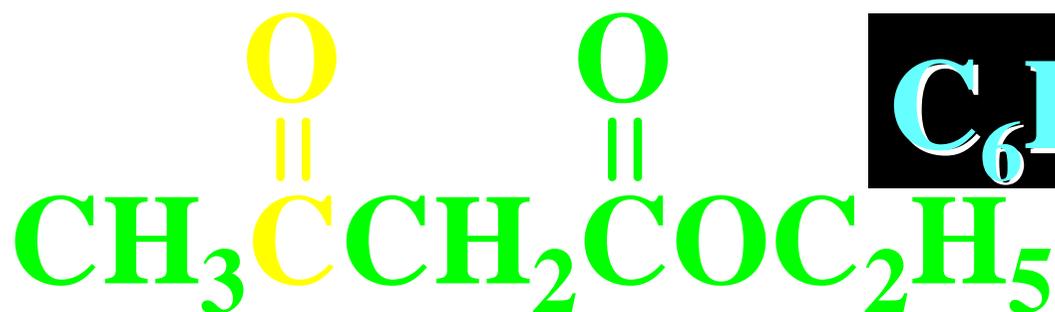
↑ 醇钠



实验一:与2,4-二硝基苯肼作用

黄色沉淀

羰基($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$)

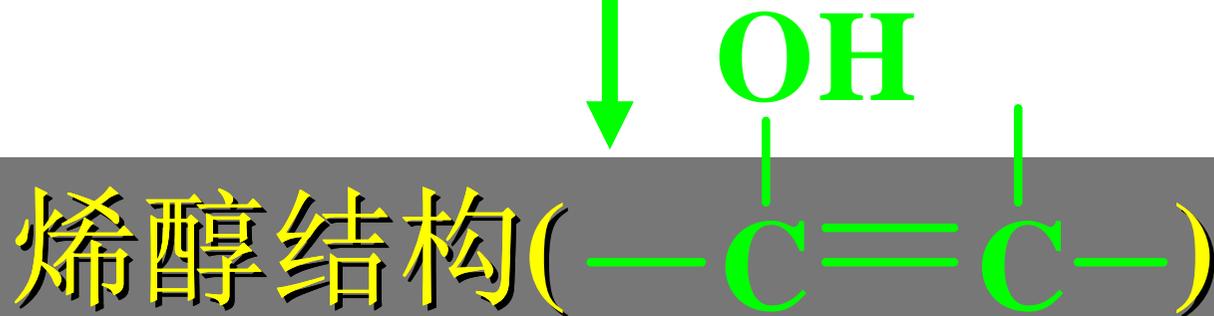


酮式结构



实验二:与溴水或三氯化铁作用

官能团异构



烯醇式结构





乙酰乙酸乙酯

①石油醚

②-78°C

无色结晶

酮式结构

①Na/-78°C

②HCl

油状液体

烯醇式结构





实验三:与三氯化铁和溴水作用



紫 色

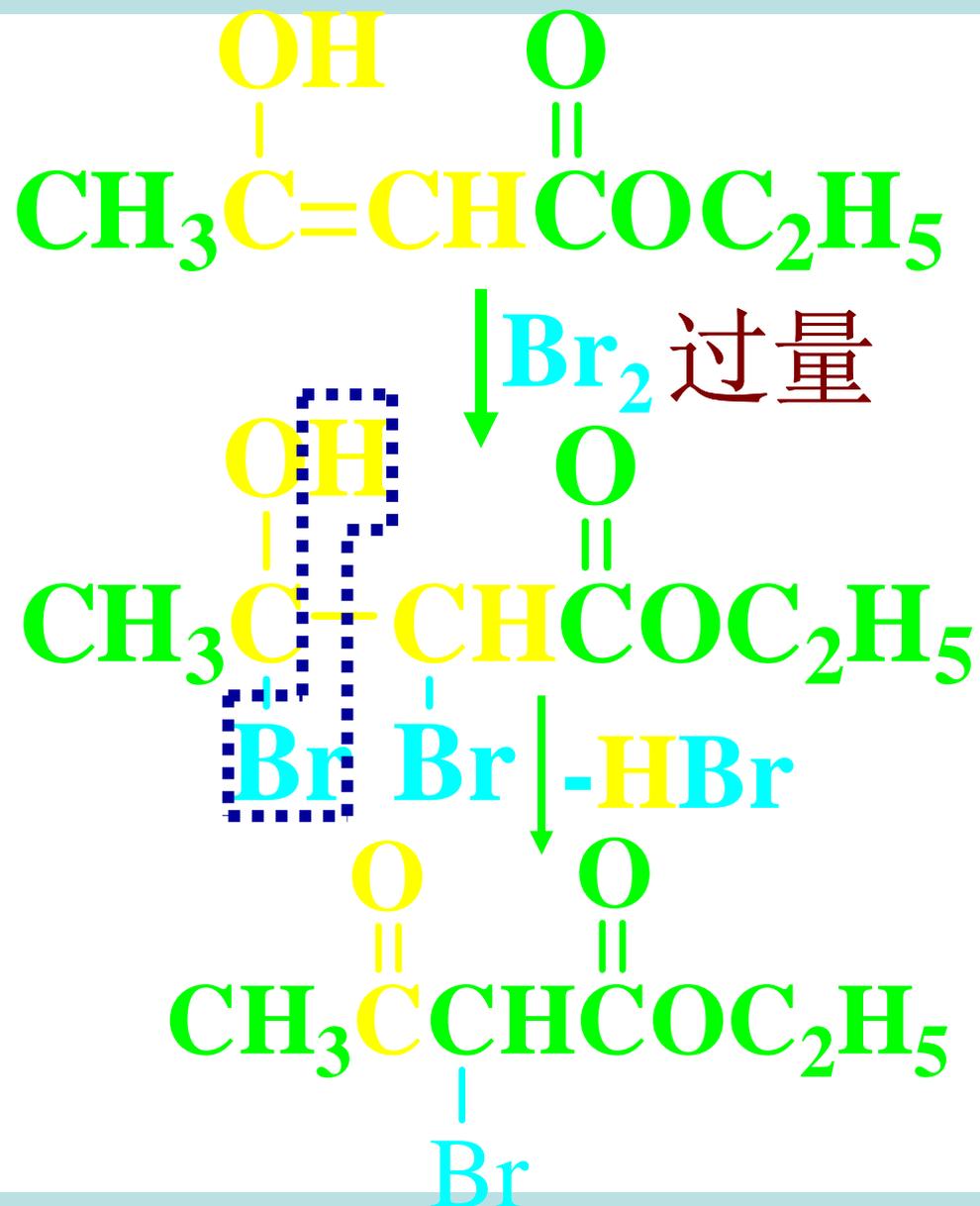


紫色消失



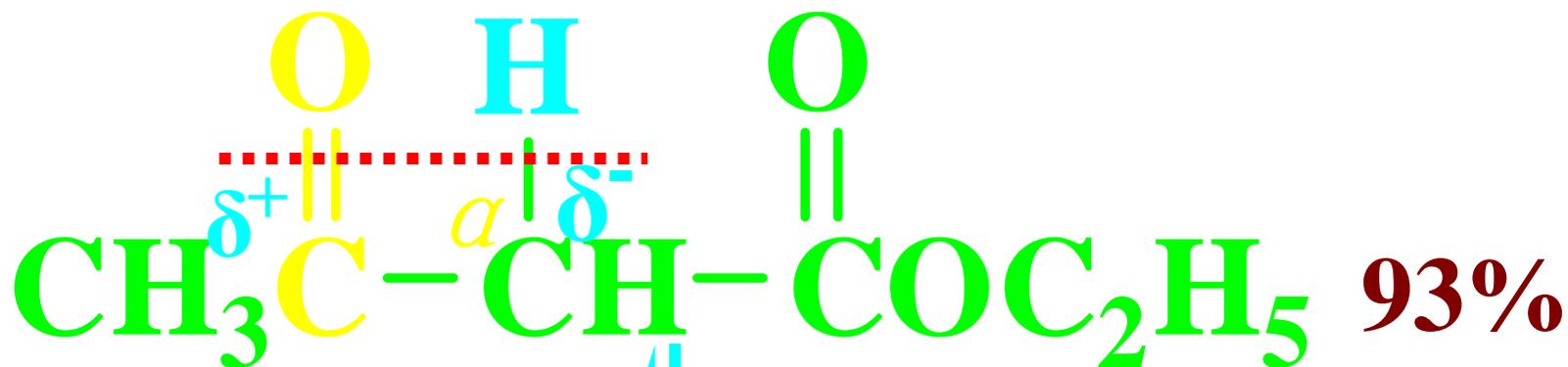
紫 色







$-I$ $\sigma - \pi$ α -H活性增强



H活性增强





一、概念

互变异构：指由两个或多个异构体相互自动转变并以一定比例呈动态平衡存在的异构现象





酮式—烯醇式互变异构

(Keto—Enol Automerism):

由酮式和烯醇式两种同分异构体相互转变，并以一定比例呈动态平衡存在的现象。





二、产生原因

活性 $\alpha - \text{H}$ 以质子形式向

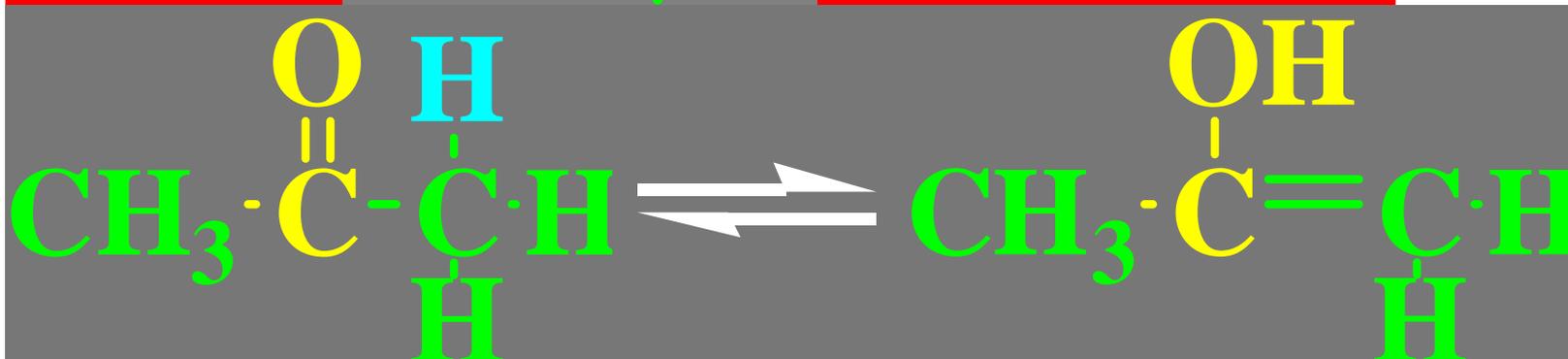
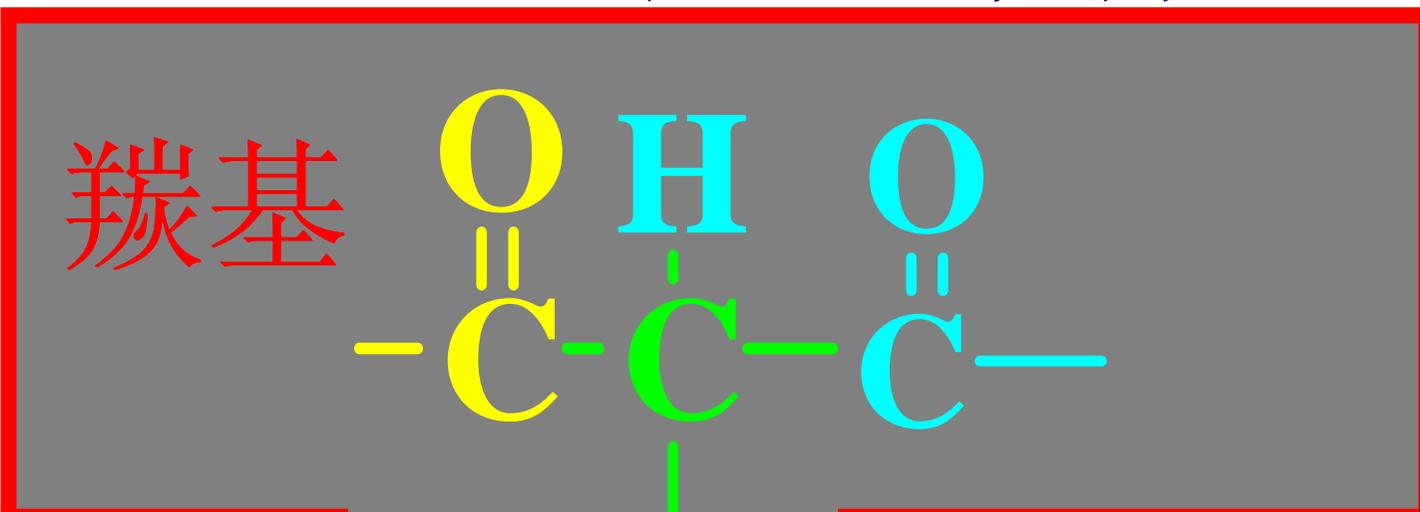
羰基氧和 $\alpha - \text{C}$ 上进行可

逆转移的结果





三、产生条件



与FeCl₃不显色

0.00025%





四、影响烯醇结构含量的因素

主因：

酮式结构中 α -H 的活性

次因：

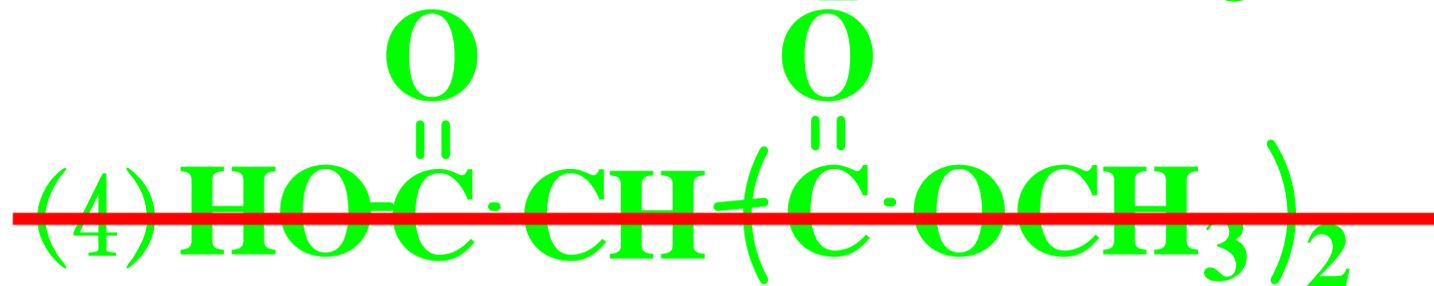
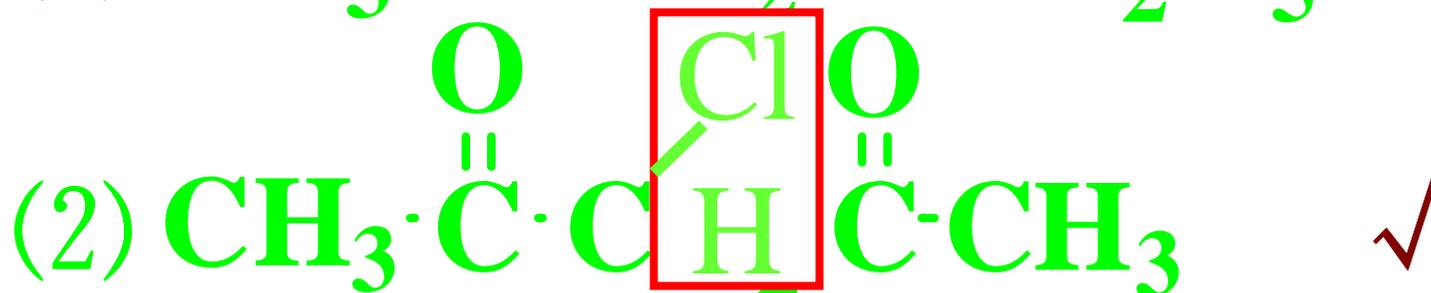
烯醇结构中具有 π - π 共轭体系

烯醇结构中具有氢键的形成





习题:





习 题 (P178)

1. (2)、(4)、(6)、(8);
2. (1)、(2)、(7)、(8);
3. (2)、(6)、(7)、(9)、(10);
4. (3); 5.; 8.;
- 9.

