

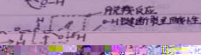
WORLD



- (1) 沸点: 丁醇 > 丁醚 > 丁醛 > 丁烷
 (2) 溶解性: 溶解度大, 是在水中的溶解度依次减小

第三节 羧酸的化学性质

羧基, 使C=O具有典型的羰基性质



小基团的羧基, 其酸性较强

1. 酸性: $CH_3COOH + NH_3 \rightarrow CH_3COONH_4 + H_2O$

酸性影响因素

① 诱导效应的影响: 具有吸电子效应 (-I) 的原子或基团使羧基中羧基的酸性增强, 反之亦然

② 场效应的影响

③ 共轭效应的影响: 具有给电子效应 (+I) 的原子或基团使羧基的酸性减弱, 反之亦然

对于 OH, COOH, NH₂: $HC > -I$, 使其酸性 ↓

对于 Cl, Br, I: $-I > +C$, 使其酸性 ↑

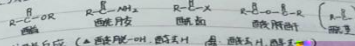
诱导效应起主导作用, 共轭效应受到抑制

④ 2-硝基对甲氧基, 而CF₃COOH对PhI或苯呈酸性

⑤ H⁺的接受

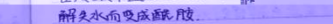
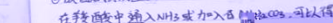
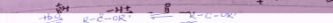
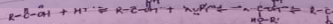


2. 羧基上的O的取代反应

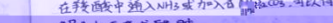
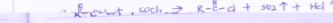
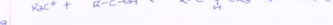


① 成酐反应 (羧酸 + 羧酸 → 羧酐 + H₂O)

羧酸与醇反应生成酯称为酯化反应, 逆反应为酯的水解



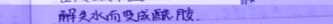
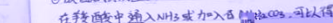
在H⁺下, 叔醇 → C⁺: $R_3COH + H^+ \rightarrow R_3C^+ + H_2O$



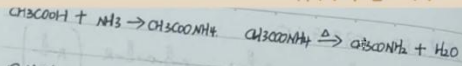
② 成酐反应: 羧酸中的羟基可被卤素取代生成酰卤, 所用的试剂为 PCl₅, PCl₃



③ 成酰胺反应: 在羧酸中通入NH₃或加入NH₄CO₃可以得到羧酸的铵盐, 解水后可变成酰胺

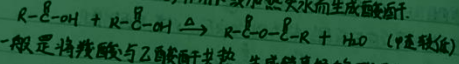


♡ HAVE A GOOD TIME ♡

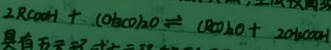


④ 成酐反应

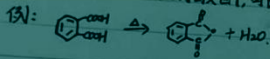
羧酸在脱水剂(如P₂O₅)作用下或加热失水而生成酐



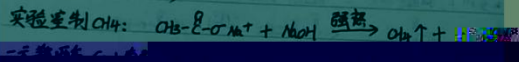
一般是将羧酸与乙酐共热,生成较高级的酐



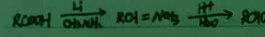
具有五元环或六元环的羧酸在加热分子内失水而



3. 脱羧反应 (失去CO₂)



(注) 衍生物如酰胺、酯及某些酰胺等, 但如使用LiAlH₄, 则直接还原至醇, 也得不到羧酸。唯一的例外是用锂-甲酸还原羧酸, 这是因为生成的醇被溶剂氧化成羧酸的缘故, 且被水解成羧酸。



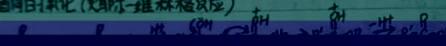
第四节 羧酸的来源和制备

1. 氧化法

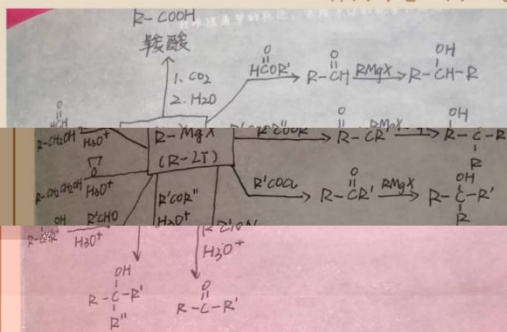
① 烃的氧化 (KMnO₄, 臭氧)

② 伯醇和醛的氧化 (K₂Cr₂O₇, H₂O, H₂SO₄; 琼斯反应)

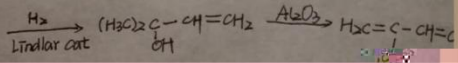
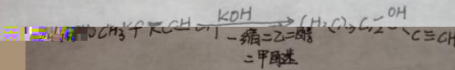
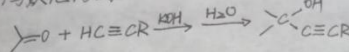
③ 卤仿的氧化 (即珀尔-魏林格反应)



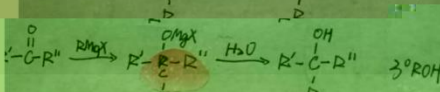
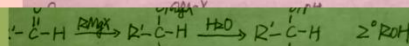
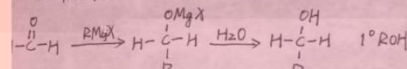
♡ HAVE A GOOD TIME ♡



(B) 与炔化物反应

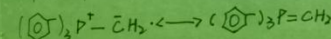


(C) 与金属有机化合物的反应



(D) 与磷 ylide 反应 - Wittig 反应 < 沃蒂格反应 >

具有亲核性 "C" 的磷的分子(内杂化)



a phosphonium ylide

