



药品



联合教材

羧酸及取代羧酸



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE



目录



第一节 羧酸



第二节 羟基酸



第三节 氨基酸



第四节 酮酸



学习目标

- ☑ **掌握** 羧酸及取代羧酸的结构、分类、命名；
羧酸的酸性、羧酸衍生物的生成、脱羧反应；
醇酸的脱水反应；
氨基酸的两性电离和等电点。
- ☑ **熟悉** 羧酸的物理性质；
羧酸的还原反应、 α - 氢的卤代反应；
酮酸、酚酸的有关性质。
- ☑ **了解** 了解羧酸及取代羧酸在医药上的应用。



第一节

羧酸





一、羧酸的分类和命名

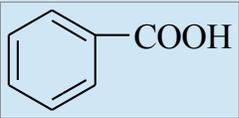
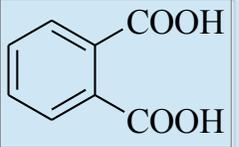
(一) 分类

羧酸的官能团为—COOH

一元羧酸的结构通式为



羧酸的分类

类别	饱和脂肪酸	不饱和脂肪酸	芳香酸
一元酸	CH_3COOH 乙酸	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOH}$ 丙烯酸	 苯甲酸
二元酸	$\text{HOOC}-\text{COOH}$ 乙二酸	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$ 丁烯二酸	 邻苯二甲酸



(二) 命名

羧酸的系统命名原则与醛相似，命名时将醛字改为酸字即可。

1. 命名饱和脂肪酸时 选择含羧基的最长碳链作为主链，根据主链的碳原子数目称为“某酸”，从羧基碳开始用阿拉伯数字标明主链碳原子的位次。简单的羧酸习惯上也常用希腊字母来表示取代基的位次，即与羧基直接相连的碳原子的位次为 α ，依次为 β 、 γ 、 δ 等，最末端碳原子的位次为 ω 。

例如：



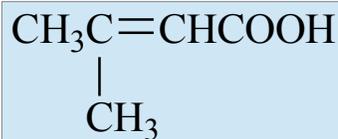
2,4 (或 α , γ) - 二甲基戊酸
基己酸

2 (或 α) - 甲基 - 3 (或 β) - 乙

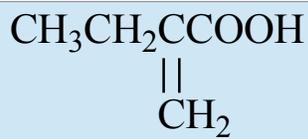




2. 命名不饱和脂肪酸时 应选择包含羧基和不饱和键在内的最长碳链为主链，称为“某烯酸”或“某炔酸”。主链碳原子的编号仍从羧基开始，将双、三键的位次写在某烯酸或某炔酸名称前面。应特别注意的是，当主链的碳原子数 > 10 时，需在表示碳原子数的中文小写数字后加上“碳”字，以避免表示主链碳原子数目和双键或三键数目的两个数字相混淆。例如：



3- 甲基 -2- 丁烯酸



2- 乙基丙烯酸



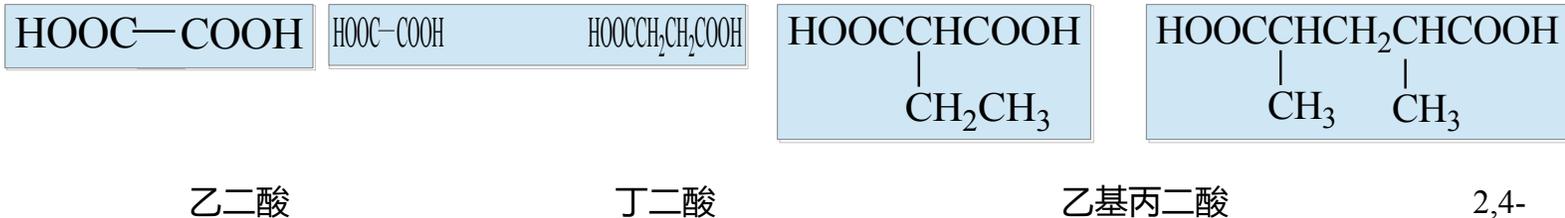
9,12- 十八碳二烯酸 (亚油酸)

不饱和羧酸的双键也可用“ Δ ”来表示，双键的位次写在“ Δ ”的右上角。如上面的 9,12- 十八碳二烯酸也可以表示为 Δ 9,12- 十八碳二烯酸。



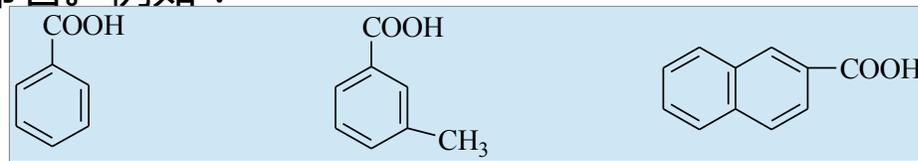


3. 命名二元脂肪酸时 可选取包含两个羧基在内的最长碳链为主链，根据主链上碳原子的数目称为“某二酸”。例如：



二甲基戊二酸

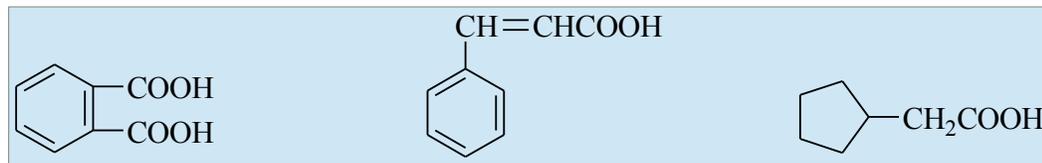
4. 命名含有碳环的羧酸时 将碳环（脂环和芳环）看作取代基，以脂肪酸作为母体加以命名。例如：



苯甲酸

3- 甲基苯甲酸

2- 萘甲酸 (β- 萘甲酸)



邻苯二甲酸

3- 苯丙烯酸

环戊

基乙酸





许多羧酸最初是从天然产物中得到的，故常根据其来源而采用俗名。例如甲酸最初从蚂蚁中得到，故称蚁酸；乙酸是食醋的主要成分，故又称为醋酸。其他如草酸、巴豆酸、安息香酸等都是根据其来源而得俗名的。许多高级一元羧酸因最初是从水解脂肪得到的，故又称为脂肪酸，如十六酸称为软脂酸、十八酸称为硬脂酸。





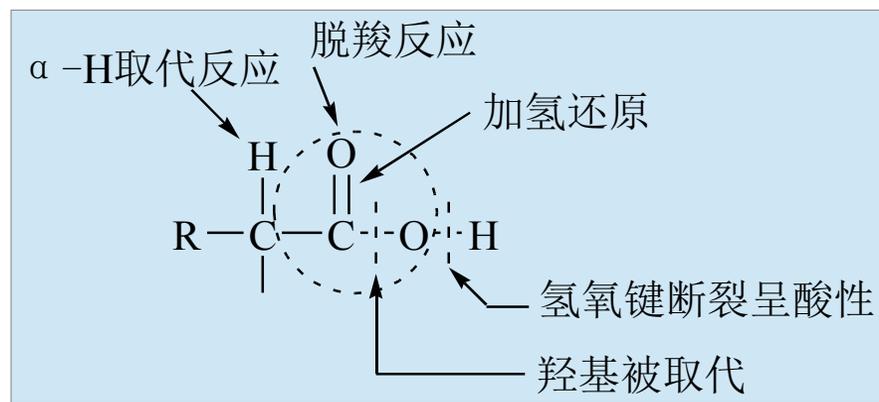
二、羧酸的性质

饱和一元羧酸中，C₁~C₃ 是有刺鼻性气味的液体，C₄~C₉ 是具有令人不愉快的气味的液体，C₁₀ 以上的高级羧酸则是无味无臭的固体。脂肪二元酸和芳香酸都是结晶性固体。

C₄ 以下的羧酸可与水混溶，其他羧酸随着碳链的增长，憎水的烃基越来越大，水溶性迅速降低。高级一元酸不溶于水，但能溶于乙醇、乙醚、苯等有机溶剂。多元酸的水溶性大于同碳原子数的一元羧酸，而芳香酸的水溶性低。



羧酸的化学性质主要发生在官能团羧基上，羧基在形式上由羟基和羰基组成，但由于羰基的 π 键与羟基氧原子上的未共用电子对通过 $p-\pi$ 共轭体系，所以羧基的化学性质并不是羟基和羰基性质的简单加合，而是具有它自身独特的性质。羧酸的主要化学性质如下所示：





(一) 酸性

由于 $p-\pi$ 共轭体系的形成，使羧基中羟基氧的电子云向羰基方向转移，氢氧键的电子云更偏向氧原子，氢氧键的极性增强，在水溶液中更容易解离出 H^+ 而显示明显的酸性。



羧酸一般是弱酸，饱和一元羧酸的 pK_a 一般都在 3~5。一元羧酸的酸性比盐酸、硫酸等无机强酸的酸性弱，但比碳酸 ($pK_a=6.35$) 和酚类 ($pK_a=10.0$) 的酸性强。所以羧酸不仅可与 $NaOH$ 反应，也可与 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 反应。而苯酚的酸性比碳酸弱，不能与 $NaHCO_3$ 反应。利用这个性质可以分离、区分羧酸和酚类化合物。





羧酸的结构不同，酸性强弱也不同。

乙二酸 > 甲酸 > 苯甲酸 > 其他饱和一元酸

羧酸和其他有关化合物的酸性强弱顺序如下：

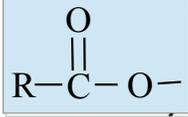


羧酸盐用强的无机酸酸化，又可以转化为原来的羧酸。这是分离和纯化羧酸或从动植物体中提取含羧基的有效成分的有效途径。



(二) 羧酸中羟基的取代反应

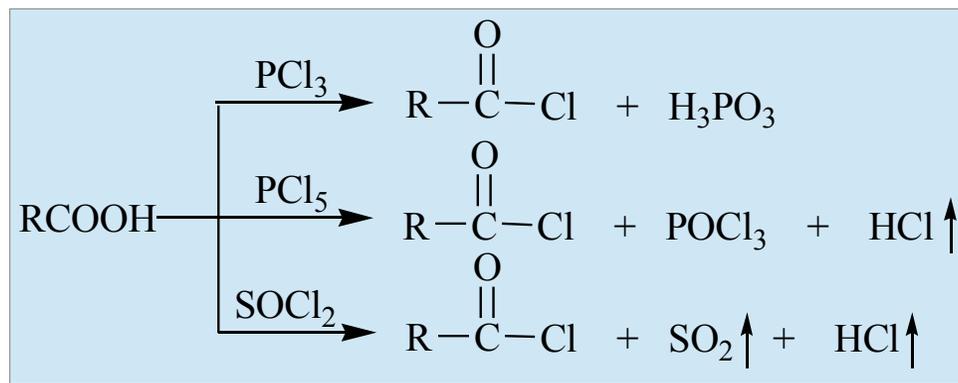
羧酸中的羟基不易被取代，但在一定条件下，可以被卤素（- X）、酰氧基（



、烷氧基（- OR）、氨基（- NH₂）取代，生成酰卤、酸酐、酯和

酰胺羧酸衍生物。

1. 酰卤的生成 羧基中的羟基被卤素取代的产物称为酰卤。其中最重要的是酰氯，它是由羧酸与三氯化磷、五氯化磷或亚硫酰氯反应生成的。

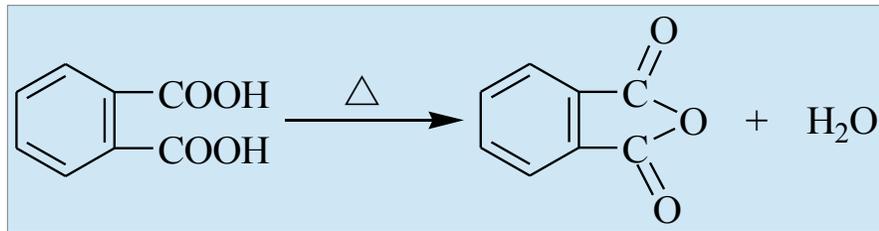


2. 酸酐的生成 羧酸（除甲酸外）在乙酸酐、P₂O₅等脱水剂的存在下加热，2个羧基间脱水生成酸酐。



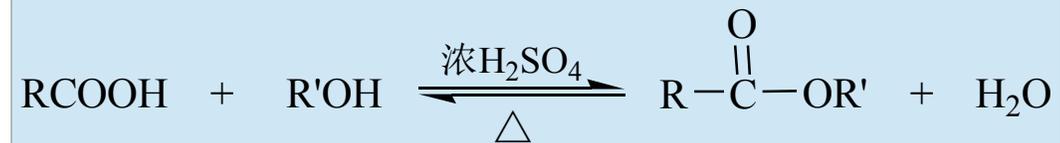
五元或六元的环状酸酐（环酐）可由1,4-或1,5-二元羧酸受热分子内脱水形成。

例如：





3. 酯的生成 羧酸和醇在强酸（常用浓硫酸）的催化作用下生成酯和水的反应称为酯化反应。在同样的条件下，酯和水也可以作用生成羧酸和醇，称为酯的水解反应。因此，酯化反应是可逆反应。



4. 酰胺的生成 向羧酸中通入氨生成羧酸的铵盐，加热分子内脱水生成酰胺。

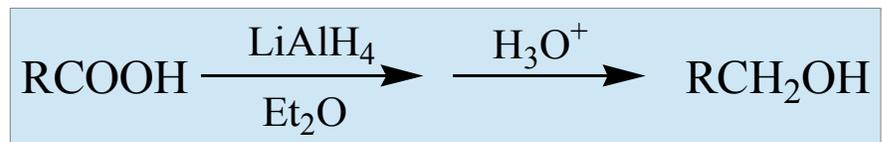




(三) 还原反应

羧基中的羰基由于受到羟基的影响，使它失去了典型羰基的性质，难于被一般的还原剂或催化氢化法还原，但是强还原剂氢化铝锂（ LiAlH_4 ）却能顺利地将羧酸还原成伯醇。还原时常以无水乙醚或四氢呋喃作溶剂，最后用稀酸水解得到产物。

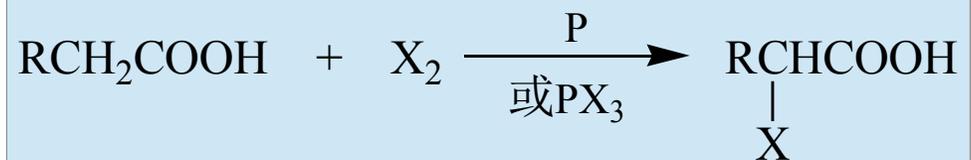
例如：





(四) α -H 的卤代反应

由于羧基吸电子效应的影响，羧酸分子中 α - 碳原子上的氢有一定的活性（比醛、酮的活性弱），在少量红磷或三卤化磷的存在下能发生卤代反应而生成卤代酸。



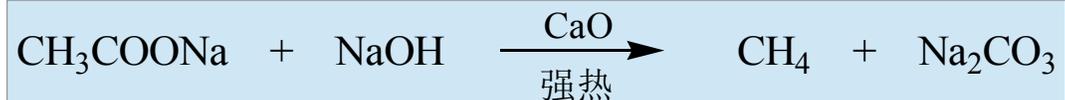
! 氢化铝锂是一种选择性还原剂，它可以还原许多具有羰基结构的化合物，而对碳碳双键、三键无影响，由此可制备不饱和的伯醇。





(五) 脱羧反应

羧酸分子失去羧基中的 CO_2 的反应称为脱羧反应。饱和一元羧酸对热稳定，通常不易发生脱羧反应。但在特殊条件下，如羧酸钠盐与碱石灰（ NaOH 、 CaO ）共热也可以发生脱羧反应，生成少 1 个碳原子的烃，实验室中用于制备低级烷烃。例如无水醋酸钠与碱石灰强热制备甲烷。



当羧酸分子中的 α - 碳连有吸电子基（如硝基、卤素、酰基等）时，以及 2 个羧基直接相连或连在同一个碳原子上的二元羧酸，受热都容易脱羧。例如：

