

第十二章 羧酸及其衍生物

Carboxylic acids and derivatives

本章内容

- 羧酸分类、结构和命名
- 羧酸的物理性质
- 羧酸的酸性
- 羧酸的化学性质
- 羧酸的制备
- 羧酸衍生物的命名
- 羧酸衍生物的物理性质
- 羧酸衍生物的化学性质

I 羧酸

(Carboxylic acids)

分子中含有-COOH的化合物，叫羧酸。

通式 :RCOOH

共同的官能团: COOH(Carboxyl group)

§ 12.1 羧酸分类、结构和命名

一、分类:

- 根据分子中所含羧基的数目:

一元酸 CH_3COOH 乙酸

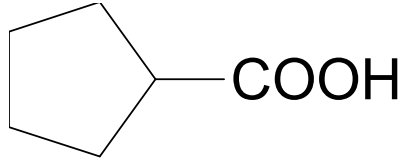
二元酸 $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 丁二酸

多元酸 $\text{HO-C}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{COOH}$ 柠檬酸

- 根据R的性质:

芳香羧酸 PhCOOH

脂肪羧酸 HCOOH

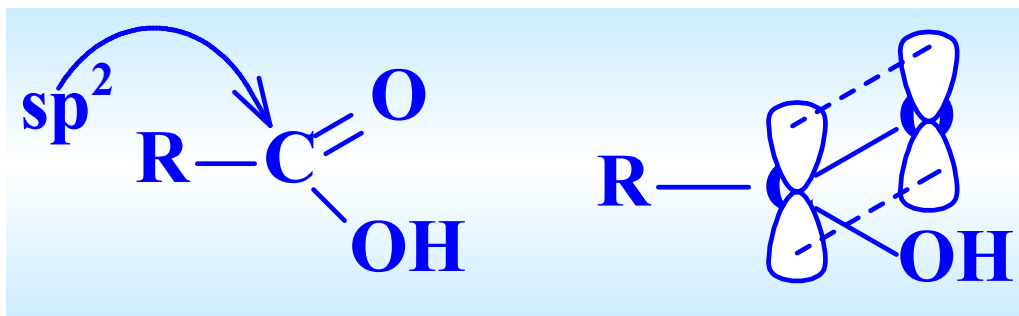
脂环羧酸 

饱和羧酸 CH_3COOH

不饱和羧酸 $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{COOH}$

二、结构

羧酸中，羧基的C是 sp^2 杂化，三个杂化轨道，分别与O, O, R成键，三个 σ 轨道在一个平面上，键角大约是 120° ，碳上还剩下一个p轨道，与O上的p轨道侧面交盖，形成 π 键。同时， π 键又可以与羟基O的未共用电子对形成p- π 共轭体系。共轭结果是键长部分平均化。



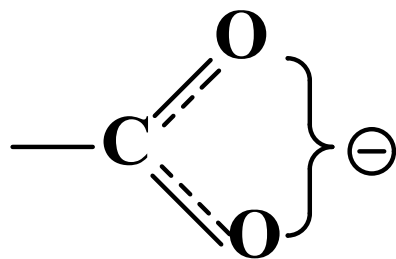
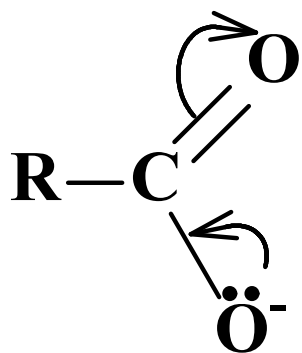
甲酸

C=O 123pm (120pm)

C-O 136pm (143pm)

两个碳氧键键长不同

当羧基离解成负离子后， O^- 更容易提供电子和 π 键发生共轭作用，三个原子各提供一个p轨道，形成一个三中心四电子的 π 分子轨道。这样造成负电荷不是集中在一个O上，而是分散在两个O上，两个C-O键长相同，**完全平均化**。



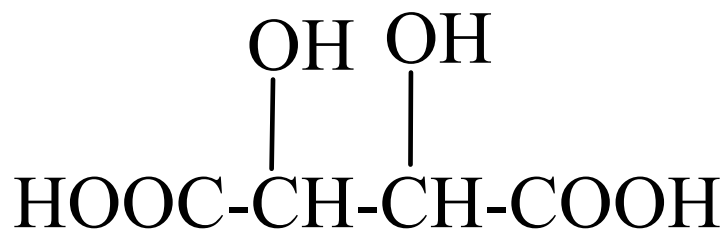
HCOO^- - 两个C—O
键长都是127pm，
无单双键之分。

三、命名

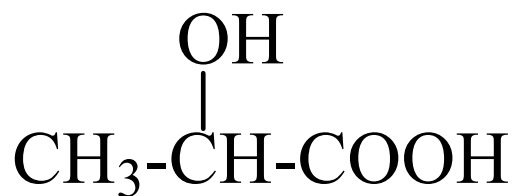
- 1. 俗名:

- 甲酸 — 蚁酸

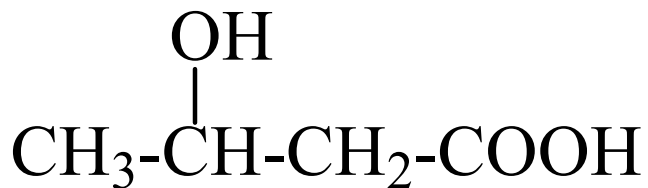
- 乙酸 — 醋酸



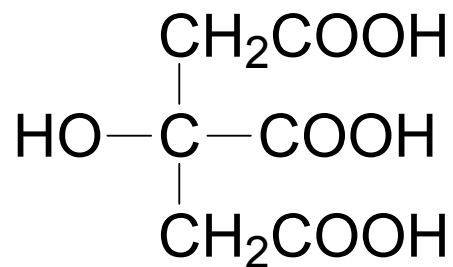
酒石酸



乳酸



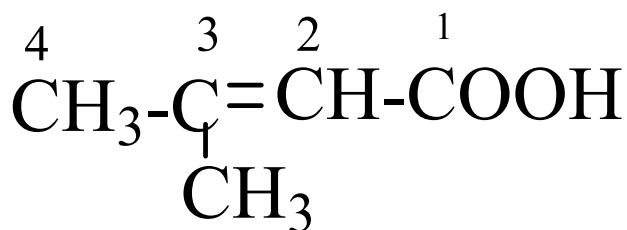
苹果酸



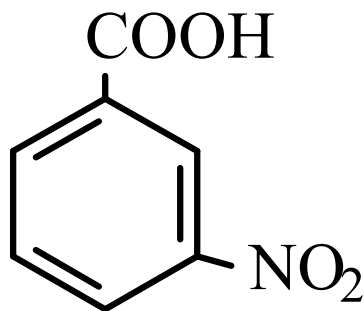
柠檬酸

2. IUPAC命名法:

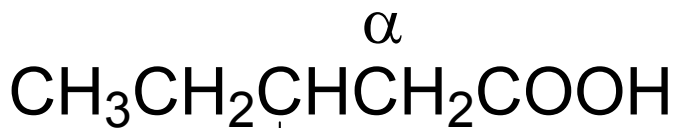
- ▲ 选取含羧基的最长碳链——主链
- ▲ 从靠近羧基的一端开始编号
- ▲ 取代基、不饱和键的位置用阿拉伯数字标出



3-甲基-2-丁烯酸

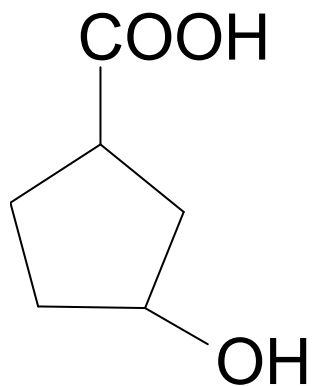


3-硝基苯甲酸 (或间-)

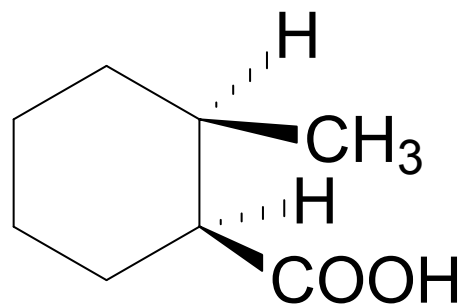


β-甲基戊酸 (3-甲基戊酸)

环直接与羧基相连称为环烷酸，编号从羧基所连接的碳开始。



3-羟基环戊酸

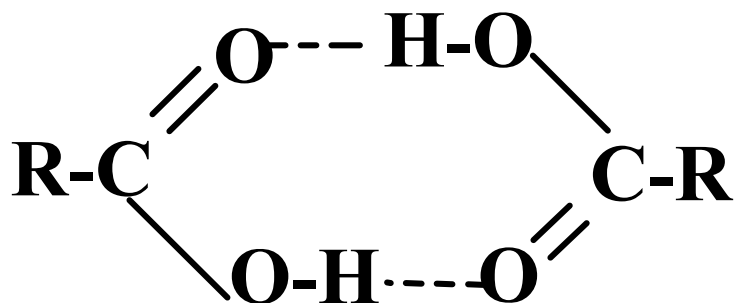


(1S,2R)-2-甲基环己酸

§ 12.2 羧酸的物理性质

一、沸点

沸点比分子量相近的醇高，这是因为羧酸分子间可以形成两个氢键而缔合成二聚体。



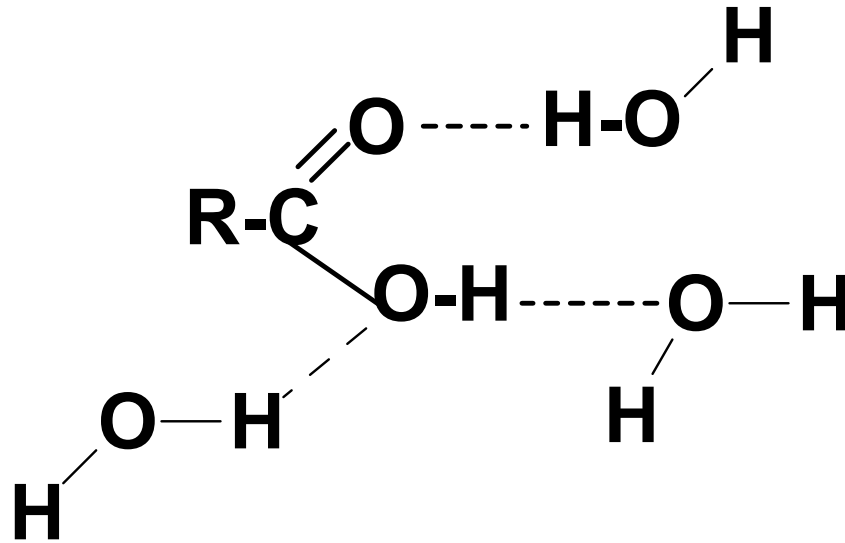
例如: $M_{\text{甲酸}} 46$ $M_{\text{乙醇}} 46$

b.p 100.7°C 78.5°C

二聚体有较高的稳定性，在液态和固态时，羧酸以二聚的形式存在，甚至在气态，相对分子量小的羧酸如甲酸、乙酸仍以二聚体存在，由X-衍射证明。

所有的二元酸都是结晶化合物。

二、溶解度： 可与水形成氢键，C1—C4 的酸与水混溶，R增大，水溶性降低。



低级脂肪酸是液体，可溶于水，具有刺鼻气味。

中级脂肪酸也是液体，部分溶于水，具有难闻气味。

高级脂肪酸是蜡状固体。无味，在水中溶解度不大。

三、波谱性质:

IR: 特征官能团是COOH, 特征吸收如下:

缔合(二聚体) 游离(单体)

$\nu_{\text{C=O}}$: RCOOH 1710 cm^{-1} 1750-1770 cm^{-1}

$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ 1690 cm^{-1} 1720 cm^{-1}

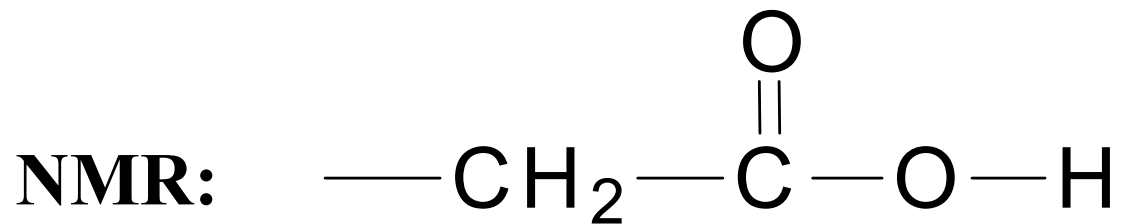
ArCOOH 1680-1700 cm^{-1}

$\nu_{\text{O-H}}$: 缔合 2500-3000 cm^{-1} 宽峰

游离 3550 cm^{-1} , 只有在气态才能看见

$\nu_{\text{C-O}}$: 1210-1320 cm^{-1}

$\delta_{\text{O-H}}$: 1400, 920 cm^{-1}



$^1\text{H NMR}$ δ 2~2.5 10~12

$^{13}\text{C NMR}$ δ 165~182

§ 12.3 羧酸的酸性

一、酸性

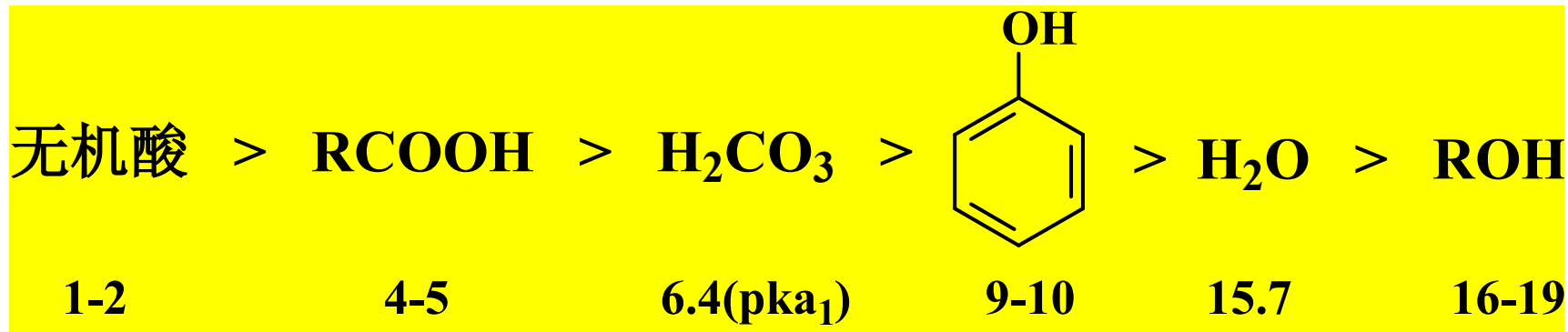
羧酸分子中由于COOH的羟基氧上的孤对电子与羰基的电子共轭，增加了羧基负离子的稳定性，羧基的氢可以离解为H⁺，而显示酸性。



电离常数:
$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

K_a越大，pK_a越小，酸的电离程度越大，即酸性越强

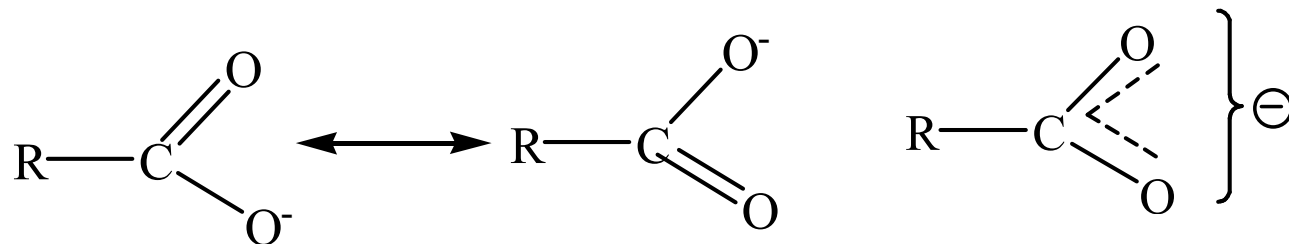


相比较除了无机酸，RCOOH在以上酸性中最强，可利用这一性质区别羧酸、苯酚和醇。

羧酸：溶于 NaOH, NaHCO₃

苯酚：溶于NaOH

醇：都不溶



二、影响酸性强弱的因素

羧酸的酸性强弱与分子结构有关，任何能使 COO^- 比 COOH 更稳定的因素可以增加其酸性。

1、诱导效应

	$\text{G}-\text{CH}_2\text{COO}^-$	$\text{G}\leftarrow\text{CH}_2\text{COO}^-$	$\text{G}\rightarrow\text{CH}_2\text{COO}^-$	
	CH_3COOH	ClCH_2COOH	Cl_2CHCOOH	Cl_3CCOOH
pKa	4.76	2.86	1.26	0.64

诱导效应随距离的增加而迅速下降，一般在第四个碳上已没有什么作用。

$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{COOH}$	$\text{CH}_3\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{CH}_2\text{COOH}$	$\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
2.82	4.41	4.70	4.82

取代基诱导效应的强弱顺序有如下规律:

A. 与C直接相连的原子, 同一族的随原子序数增加而吸电子诱导效应降低, 同一周期的自左向右诱导效应增加。

-I: F > Cl > Br > I

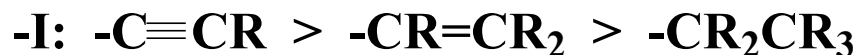
OR > SR

F > OR > NR₂ > CR₃

FCH₂COOH > ClCH₂COOH > BrCH₂COOH > ICH₂COOH > CH₃COOH

pKa	2.66	2.86	2.90	3.18	4.76
------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

B. 与C直接相连的基团不饱和程度越大，吸电子能力越强，由于不同的杂化状态 sp, sp^2, sp^3 , 杂化轨道中s成分越多，吸电子能力越强。



pKa 3.32 4.35 4.31 4.82

C. 带正电荷的基团具有吸电子诱导效应，带负电荷的基团具有给电子诱导效应。



pKa 5.70 4.88 1.83

D. 烷基具有给电子的诱导效应和超共轭效应。

HCOOH	CH ₃ COOH	CH ₃ CH ₂ COOH	(CH ₃) ₂ CHCOOH	(CH ₃) ₃ CCOOH
pKa 3.77	4.74	4.88	4.86	5.05

烷基取代羧酸的酸性变化不很规则，可能除了电子效应、溶剂化作用外，还有其它因素在起作用。

以乙酸为母体，将取代乙酸解离常数按顺序排列，得到各基团的诱导效应顺序：

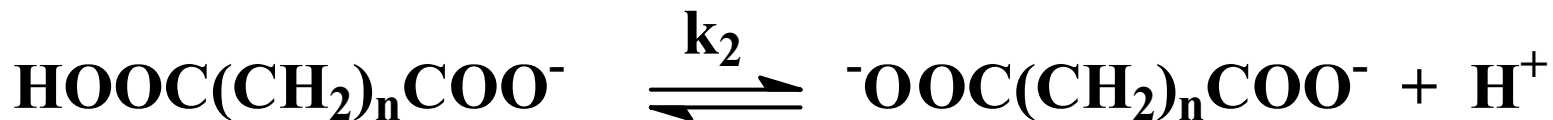
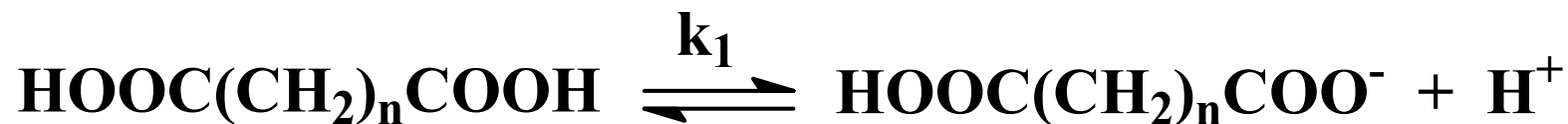
吸电子基：



给电子基：(CH₃)₃C > (CH₃)₂CH > CH₃CH₂ > CH₃ > H

在不同的母体化合物中，它们的顺序是不完全一致的。

• 二元羧酸的酸性

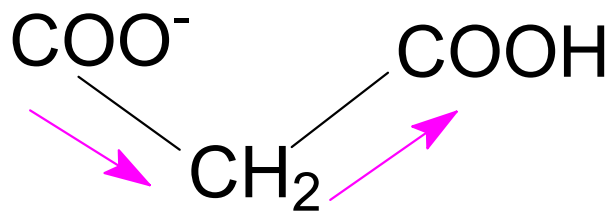


二元酸有两个离解常数 K_1 和 K_2 ， K_1 比 K_2 大，因为 COOH 有强的吸电子效应，能对另一个 COOH 的离解产生影响，两个 COOH 越近，影响越大。

	$\text{p}K_{a1}$	$\text{p}K_{a2}$
HOOCCOOH	1.27	4.27
$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	2.85	5.70
$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	4.21	5.64
$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	4.34	5.41

2、场效应

诱导效应是通过原子链的静电作用，还有一种空间的静电作用称为场效应，就是取代基在空间可以产生一个电场，对另一头的反应中心有影响。

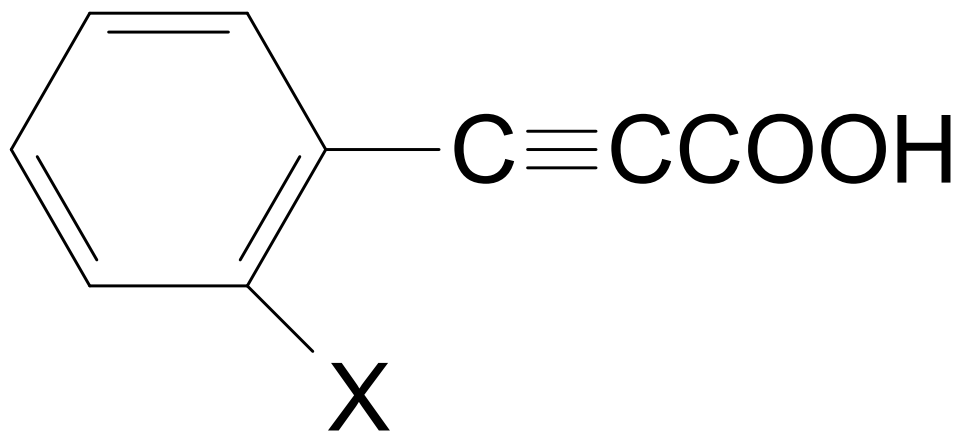


诱导效应 +I 给电子，质子不易离去；

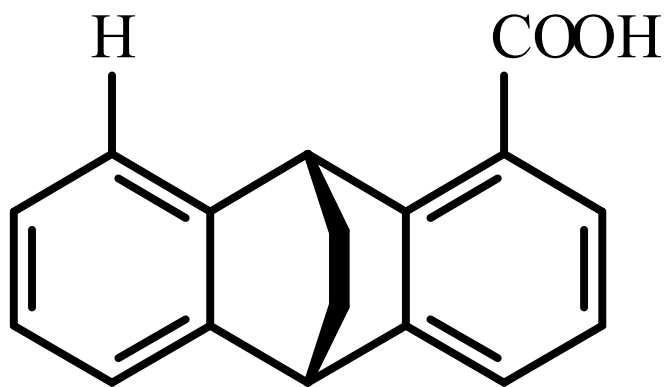
场效应，质子不易离去；

两种效应均使质子不易离去，酸性减弱。

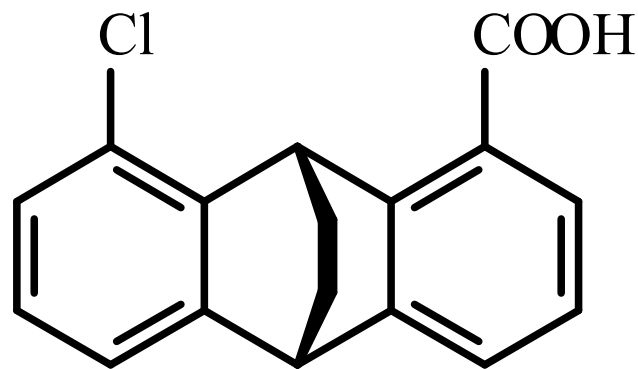
场效应与距离的平方成反比，距离越远，作用越小；



X为卤素时，诱导效应使酸性增强；**C-X**偶极的场效应，卤原子的部分负电荷阻止了 H^+ 的离去，使酸性减弱。



pKa : 6.04

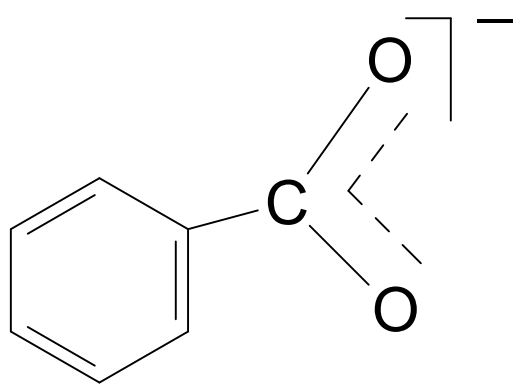


6.25

因为C-Cl键有极性，电负性较大的Cl与H距离较近，Cl^{δ-}对H⁺的静电作用，使H⁺不易离去，降低酸性。

如只考虑Cl的-I，酸性应增加。这里Cl与H的距离较远，-I很弱。

3、取代基对芳香酸酸性的影响



苯甲酸比一般脂肪酸酸性强（除甲酸外），它的pKa值为4.20，这是因为苯甲酸离解后，生成的COO⁻与苯环发生共轭，使负电荷分散，增加其稳定性。

当苯环上引入取代基后，酸性将发生变化。

下表给出了一些取代苯甲酸的pKa值:

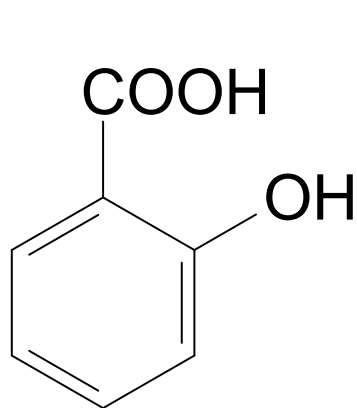
取代基	pKa		
	o	m	p
H	4.20	4.20	4.20
CH ₃	3.91	4.27	4.38
OH	2.98	4.08	4.57
OCH ₃	4.09	4.09	4.47
Cl	2.92	3.83	3.97
CN	3.14	3.64	3.55
NO ₂	2.21	3.49	3.42

取代基在**对位**时，**共轭和诱导同时作用**，对位给电子基团使酸性减弱，拉电子基团使酸性增强。

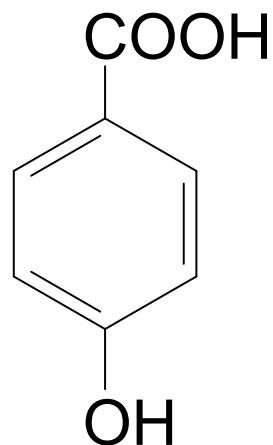
取代基在**间位**时，**主要是诱导起作用**，除甲基表现为+I以外，其取代酸酸性比苯甲酸弱，其余基团都表现为-I，使取代羧酸的酸性比苯甲酸强。

取代基在**邻位**时，不论是拉电子取代基还是给电子取代基都使酸性增强，这种邻位基团对活性中心的影响称作**邻位效应**，这个效应较复杂，可看作是空间效应、电子效应、氢键等的总和，至今对它尚无较满意的解释，但对个别的例子却能很好地说明。

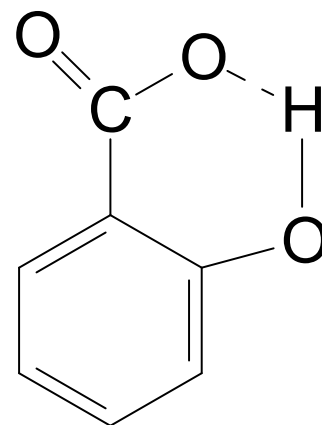
例:



pKa 2.98



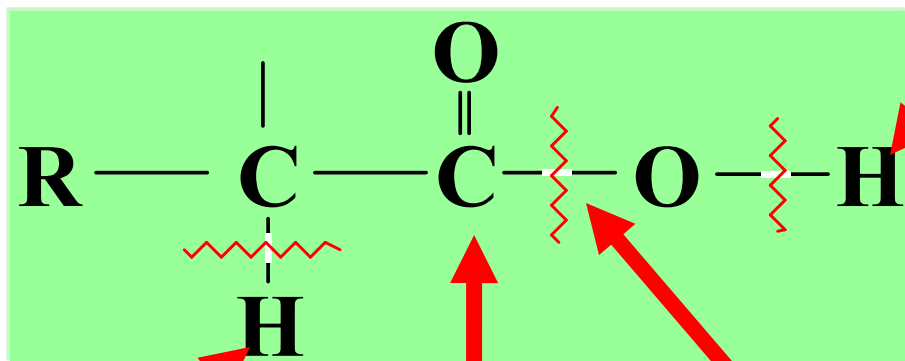
4.57



邻羟基苯甲酸的酸性比对羟基苯甲酸强得多，这是因为邻羟基苯甲酸离解后生成的 COO^- ，可与 OH 形成分子内氢键，使 COO^- 稳定，所以邻羟基苯甲酸的酸性强；而对位不能形成分子内氢键，故酸性弱。

§ 12. 4 羧酸的化学性质

- 结构决定性质，**COOH**是反应中心，围绕它主要发生以下四种反应：



酸性

α -活泼H的反应

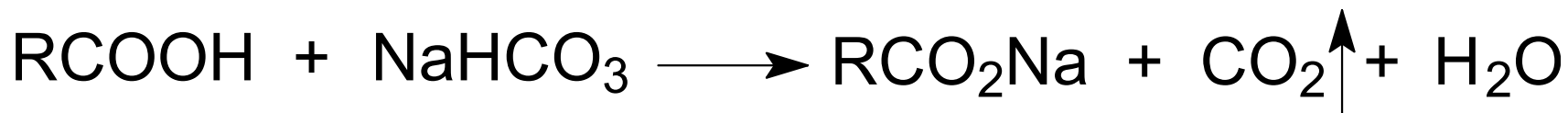
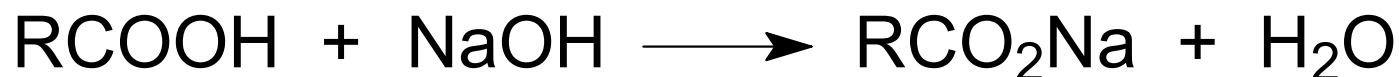
羰基的亲核加成，还原。

羰基的亲核加成，然后再消除（表现为羟基的取代）。

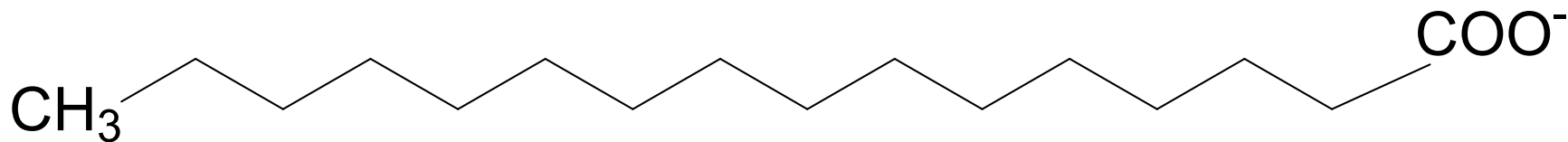
- OH氧上带孤对电子，与C=O的 π 键共轭
- P- π 共轭 \Rightarrow C=O键增长：120 \rightarrow 123 pm
C—O键缩短：143 \rightarrow 136 pm
- 羧基碳原子上的正电性削弱，亲核加成比醛酮难
- O—H键极化加大，键变弱，H⁺易离去，酸性增强
- α —H受C=O吸电子影响，具有酸性，但比醛酮弱

一、酸性:

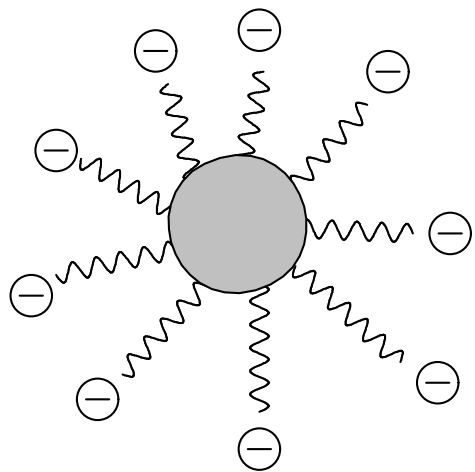
羧酸不但可与强碱反应，也可与弱碱反应成盐。



高级脂肪酸的钠盐，可用作肥皂。因为它有一个极性的 $-\text{COO}^-$ 是亲水的，而它的长链烃基R是亲油的。

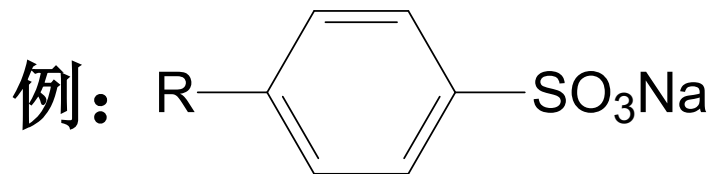


一般情况下，肥皂溶于水形成离子胶束，洗涤时，大的烃基伸入油污，亲水的 COO^- 溶于水中，揉搓振动下使油污乳化达到清洁衣物的目的。

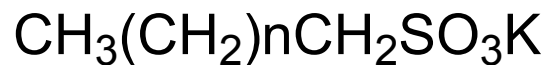


在硬水中洗涤不理想，因为可与水中的 Mg^{2+} , Ca^{2+} 等生成相应盐的沉淀。

人们合成了不与 Mg^{2+} , Ca^{2+} 生成沉淀的洗涤剂，它们都是磺酸盐类。



带支链烷基



直链烷基

羧酸盐的若干性质:

A. 羧酸盐是固体

B. 羧酸盐的溶解度

钠、钾、铵盐可溶于水，重金属盐不溶于水。

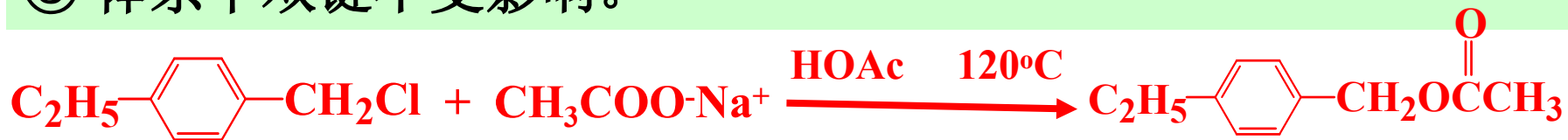
C. 羧酸根具有碱性和亲核性, 能与活泼卤代烷发生取代反应



① 是 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应。适用于 1° RX 和苄基型 RX 。

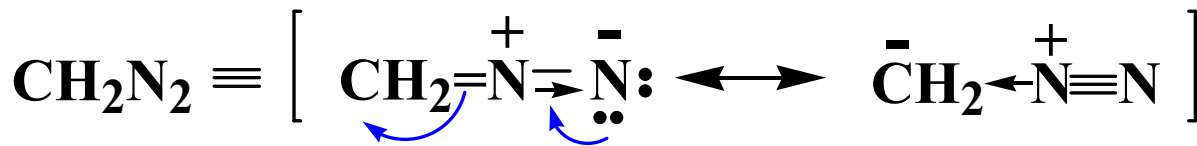
② 常用钠盐。(有时也用 Ag 盐, 优点: 速率快。缺点: 太贵。)

③ 体系中双键不受影响。



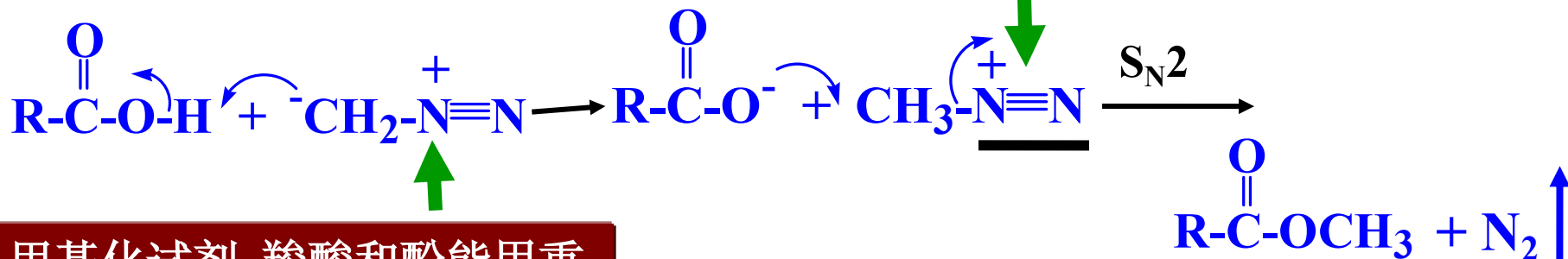
羧酸与重氮甲烷的反应

重氮甲烷的共振式:



反应机理:

正性极强，易发生 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应，是最好的离去基团。



甲基化试剂，羧酸和酚能用重氮甲烷甲基化，醇不能。



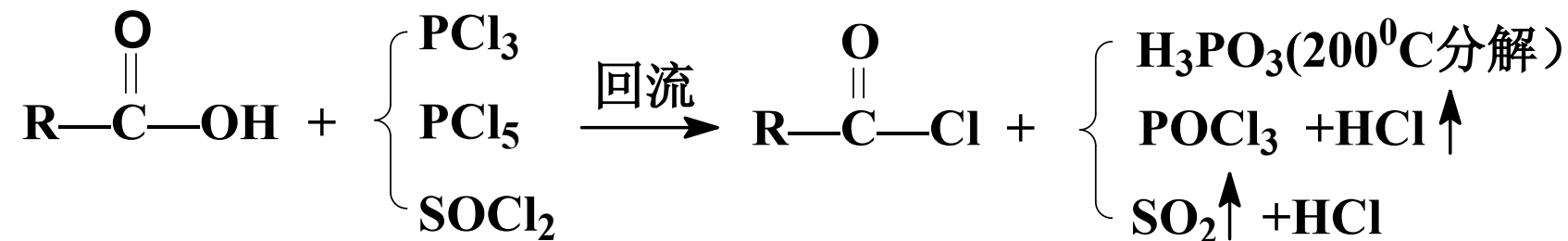
优点：反应条件温和，产率高（几乎定量）缺点：贵、毒、易爆炸。

二、羧基的反应

1、羟基的取代:

羧酸具有羰基，由于羟基给电子性能，降低了羰基活性，不如醛、酮的羰基活泼，在一定条件下可被亲核试剂进攻，发生加成-消除反应，结果使C-O断裂，羟基被其它基团取代，生成羧酸衍生物。

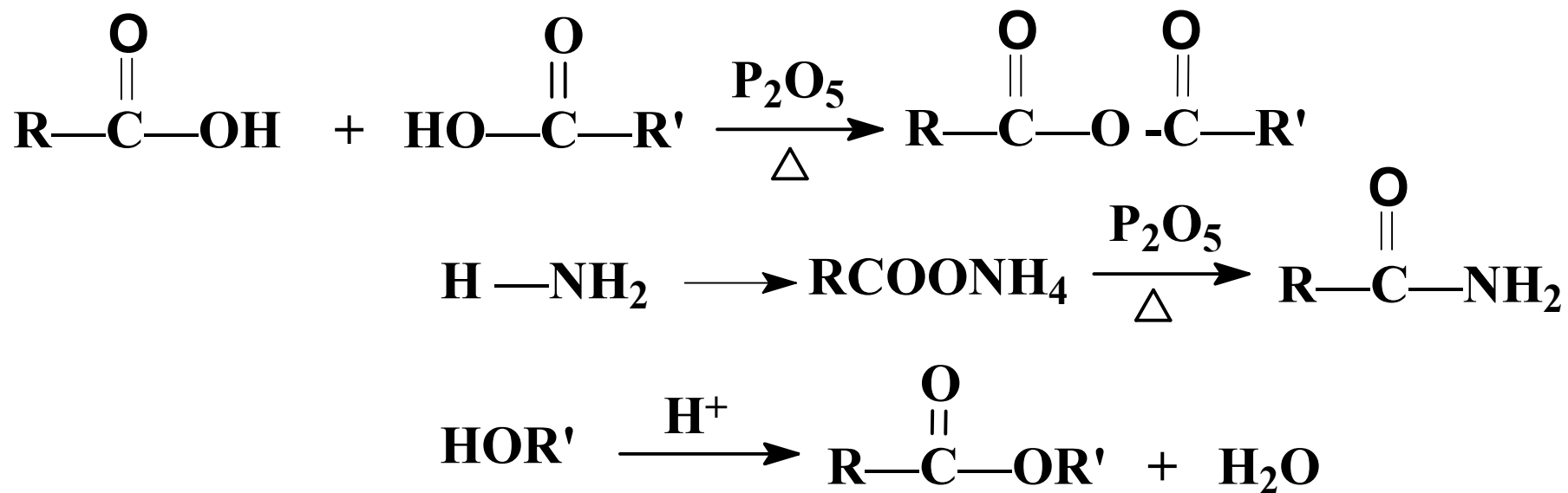
酰卤:



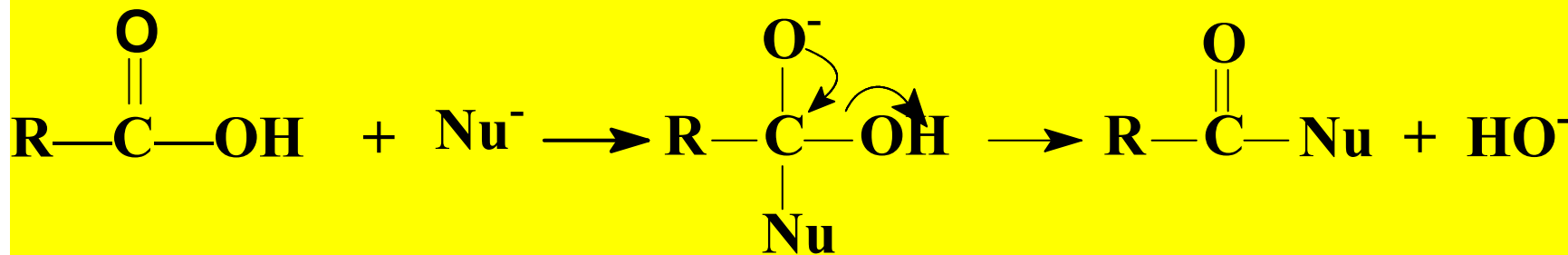
制备酰卤较方便的方法是用 SOCl_2 , 副产物都是气体, 易分离, 并且过量的 SOCl_2 可以除去 H_2O 气, (RCOCl对 H_2O 敏感)

分子量小的 RCOOH 生成 RCOCl时, 用 PCl_3 , 生成的 RCOCl可以蒸出, 得以分离。

分子量大的 RCOCl 制备时, 一般用 PCl_5 , 蒸馏分出副产物。



上述反应的一般过程表示如下：（加成-消除历程）

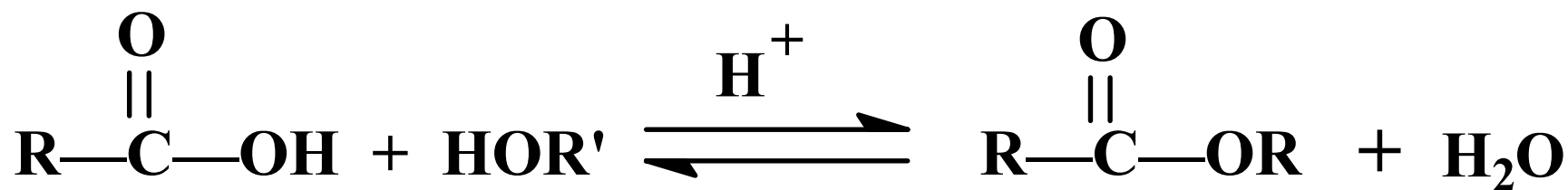


羧酸衍生物

注意：由于COOH中的羰基与羟基上的氧电子对共轭，降低了羰基碳的亲电能力，一些很容易与醛、酮反应的亲核试剂，都不易与酸反应，需要酸或碱的催化。

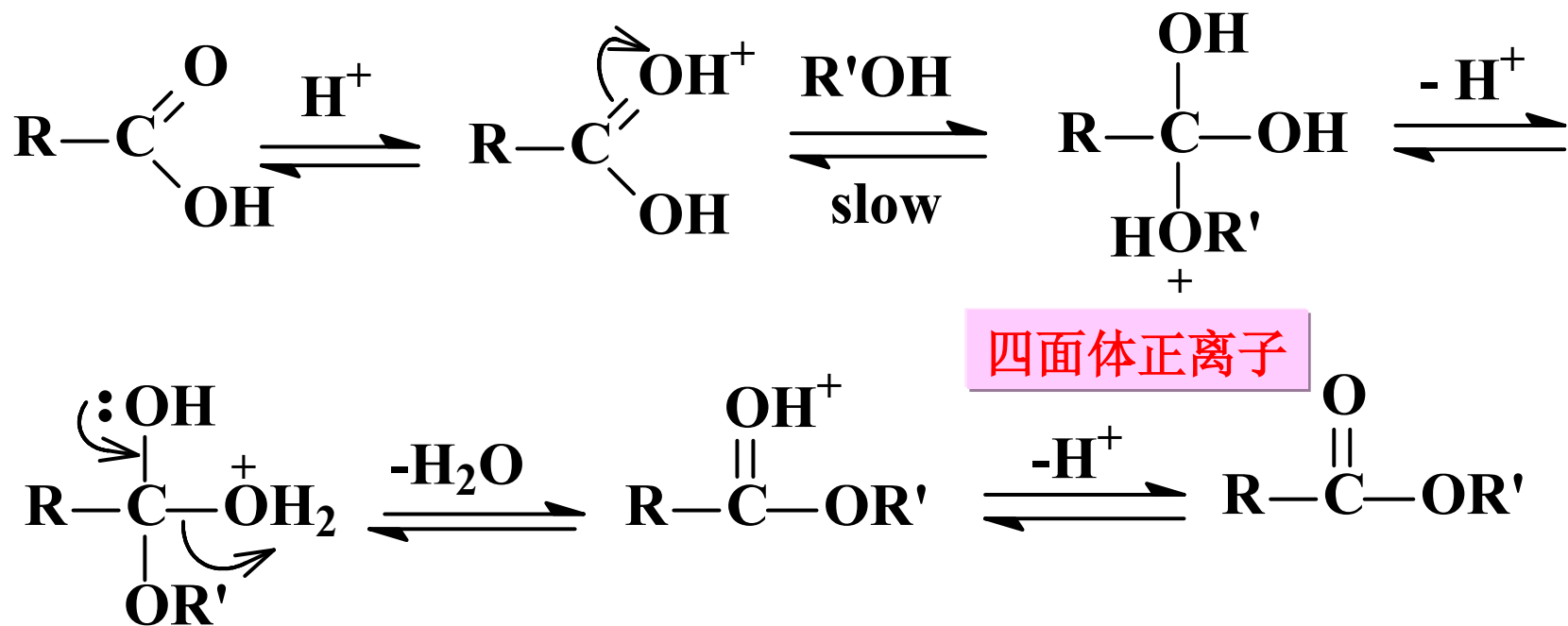
羧酸衍生物将在后面讨论，现重点讨论酯化反应。

羧酸和醇在少量酸（H₂SO₄或HCl）存在下，反应生成酯，这个反应叫作酯化反应。



这是一个可逆反应，为提高产率，一方面采用原料过量（根据酸或醇的价格），另一方面在反应过程中移走水（实验中采用水份分离器）。

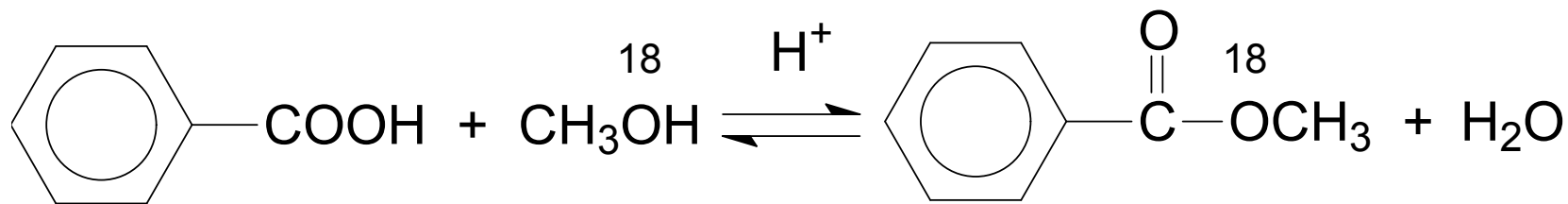
★ 加成-消除历程:



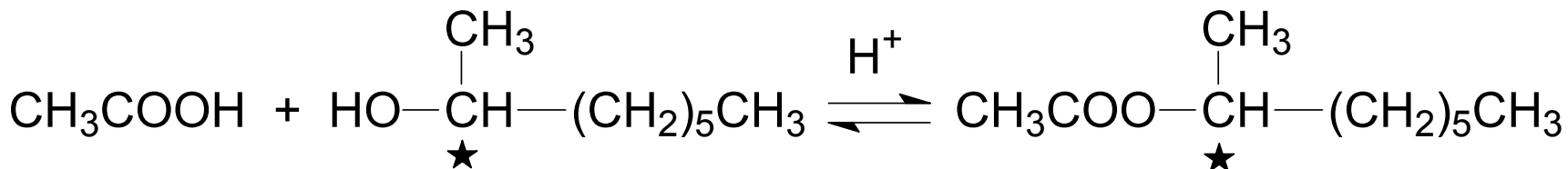
历程说明生成的水是由羧酸提供的-OH, 醇提供的-H。

决速步骤与酸和醇的浓度有关。类似S_N2反应。

含 O^{18} 的醇与 RCO_2H 作用的实验也证明了这个过程。



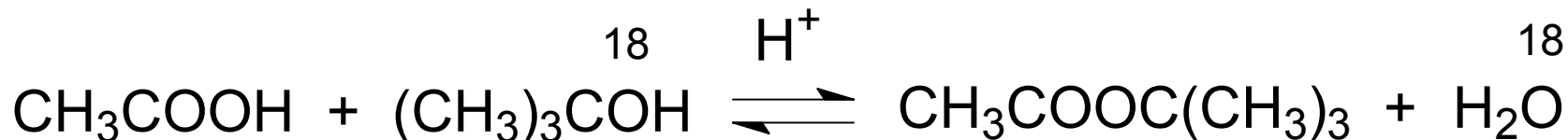
羧酸和有光活性的醇反应时，形成仍有光活性的酯，此实验也说明是由 $RCOOH$ 提供 $-OH$ ， ROH 提供 $-H$ 。



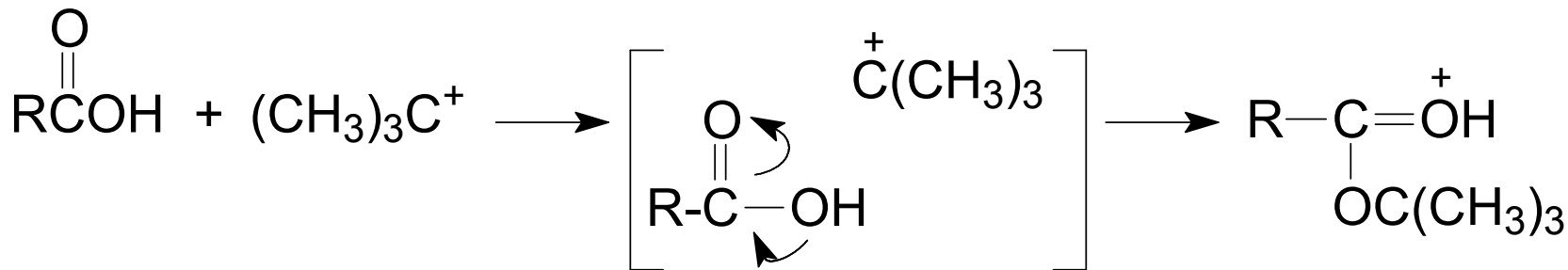
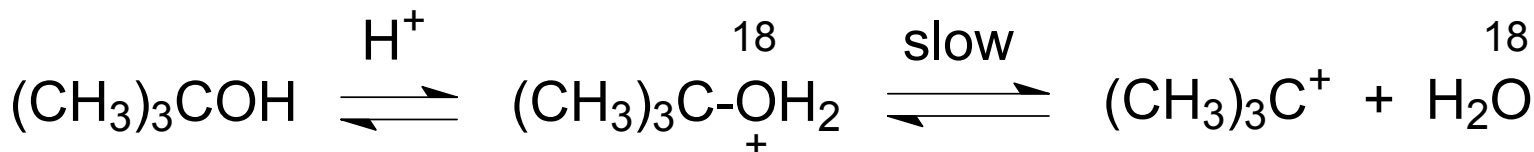
如果是 $RCOOH$ 提供 $-H$ ， ROH 提供 $-OH$ ，则反应后，会引起消旋，生成消旋产物，而实际上是构型保持的产物，故也证明了以上过程的正确性。

以上历程对 1° ， 2° 醇是正确的；

★ **碳正离子历程:** 若是3°醇酯化时, 则由醇提供-OH



历程:



决速步骤只与醇的浓度有关, 类似S_N1反应;

酯化速度与RCOOH和ROH的结构有关。

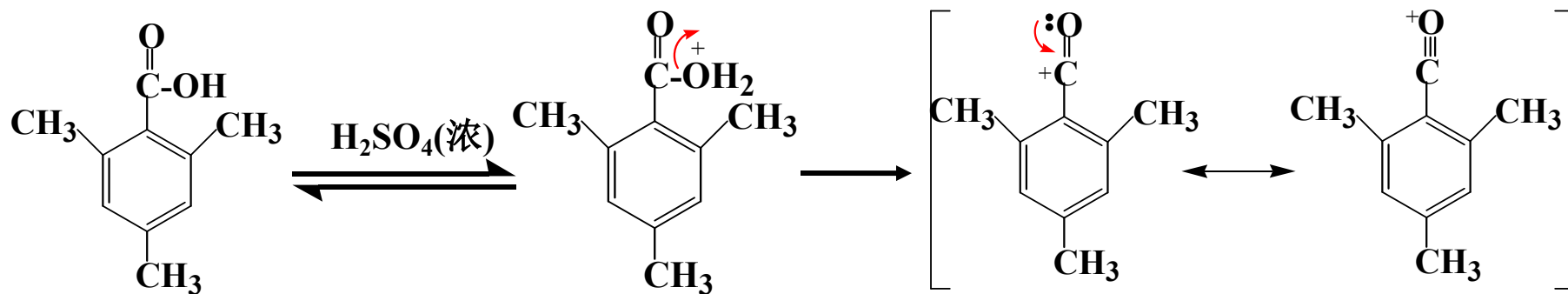
反应活性顺序：

相同的酸： $1^\circ\text{ROH} > 2^\circ > 3^\circ$

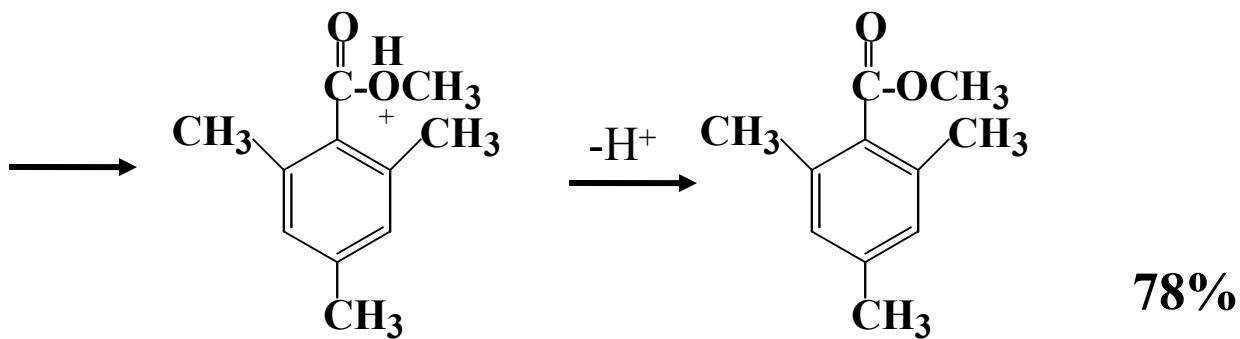
相同的醇：

$\text{CH}_3\text{COOH} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} > (\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH} > (\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$

★ 酰基正离子历程:

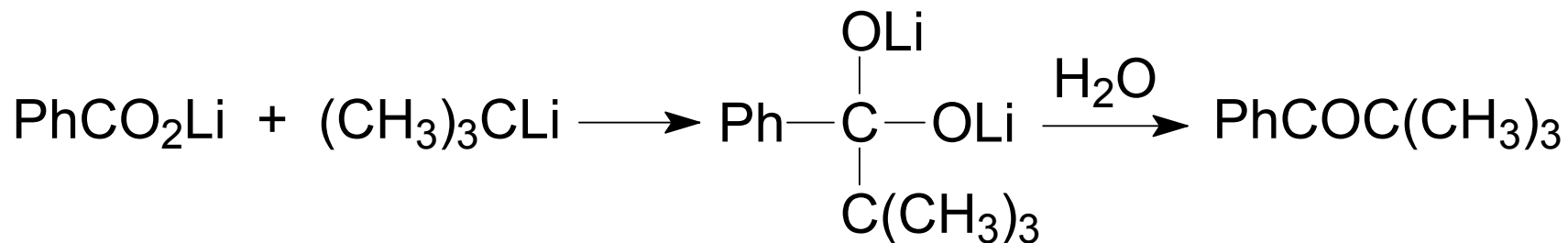
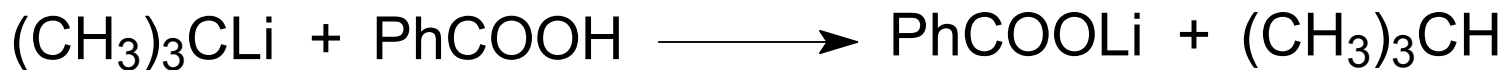


属于 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机制。

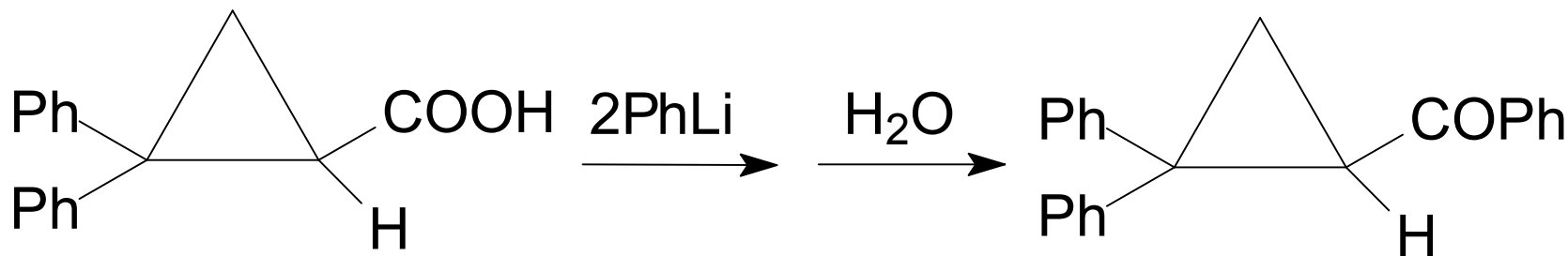
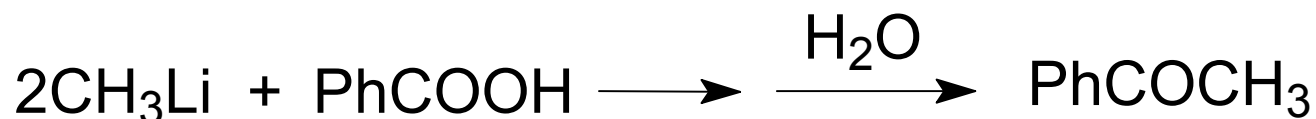


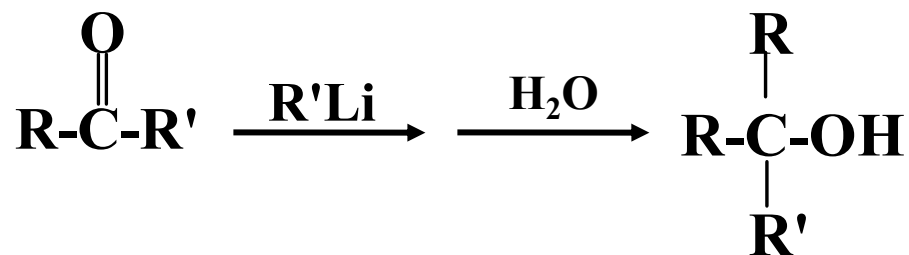
仅有少量空间位阻大的羧酸按此反应机理进行。

2、与金属化合物反应



有机锂试剂是直接转化 RCOOH 为 RCOR' 的一种试剂。





羧酸与有机锂试剂可以形成稳定的中间体 $\text{RR}'\text{C}(\text{OLi})_2$ ，水解得到酮，过量有机锂可进一步反应得到三级醇。

酯、酰氯、酸酐与有机锂试剂反应时生成的中间体不稳定，在反应过程中即分解成酮，酮比酯活泼，所以在反应体系中常得到酮与 3°ROH 的混合物。

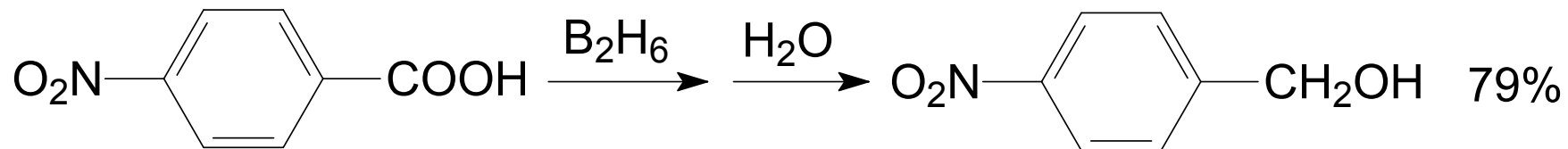
3、还原

-COOH一般不与化学还原剂作用，可被还原剂LiAlH₄还原，**双键不受影响**。



- * 反应不能得到醛，因为醛在此条件下比酸更易还原。
- 用LiAlH₄还原时，常用无水乙醚、四氢呋喃做溶剂。
- LiAlH₄不能还原孤立的C=C

乙硼烷也可还原羧酸。



双键可被还原。

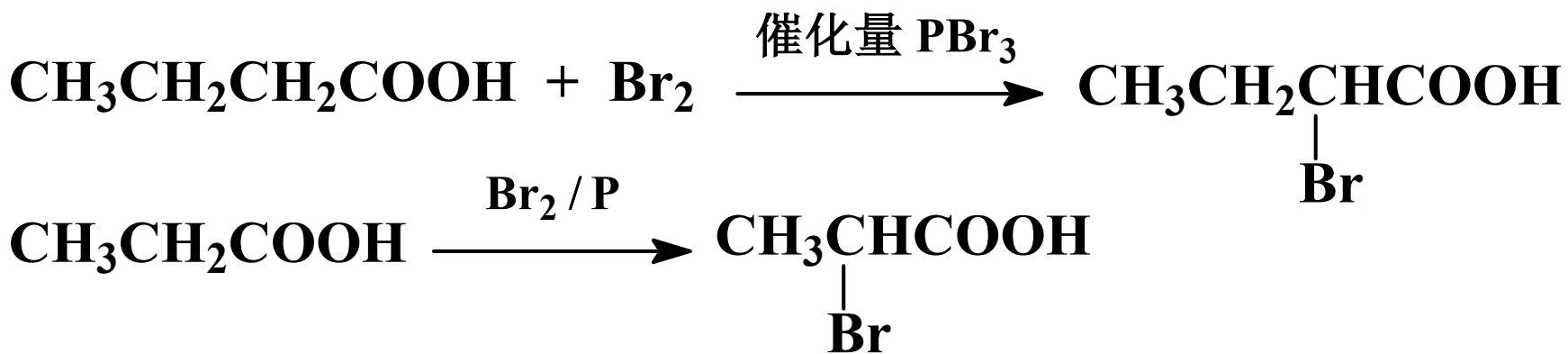
乙硼烷与羰基化合物的反应活性顺序：



三、 α -H的反应

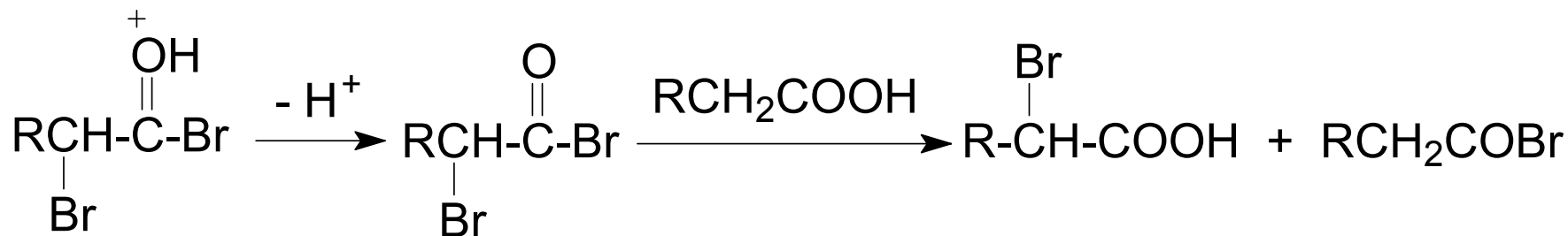
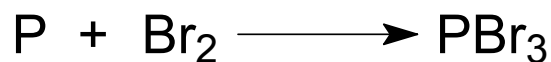
羧酸 α -H活性小于醛酮。

具有 α -H的羧酸在少量 PBr_3 或红磷(P)催化下与 Br_2 反应, 得到 α -溴代产物。



赫尔-乌尔哈-泽林斯基反应

机理:

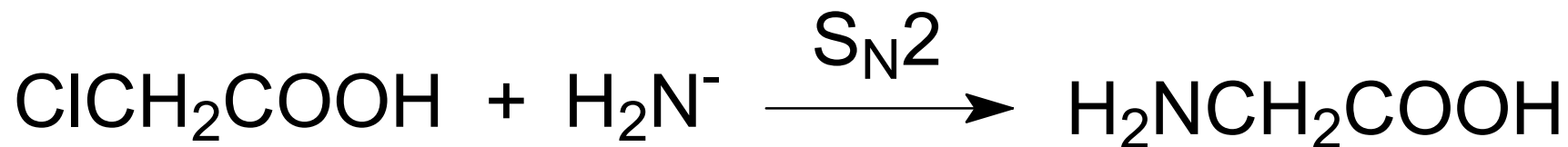


催化剂的作用是将羧酸转化为酰卤，酰卤的 α -H具有较高的活性而易于转变为烯醇式，从而使卤化反应发生。所以用10~30%的乙酰氯或乙酸酐同样可以起催化作用。

控制卤素用量可得一元或多元卤代酸。

碘代酸由 α -氯（或溴）代酸与KI反应来制备。

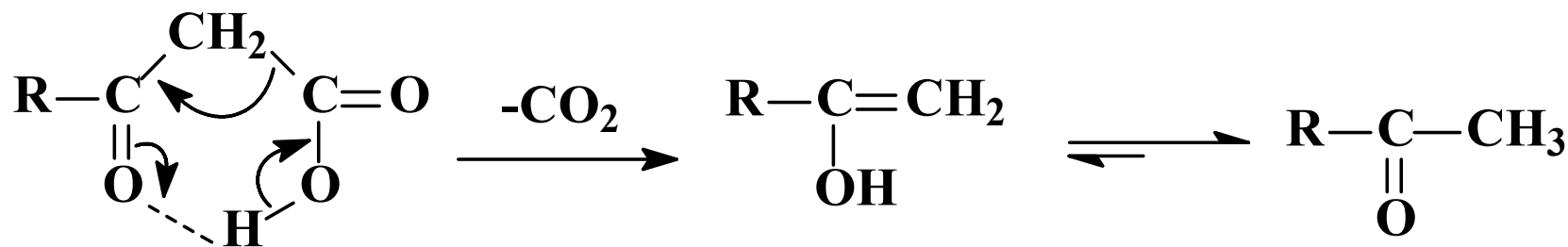
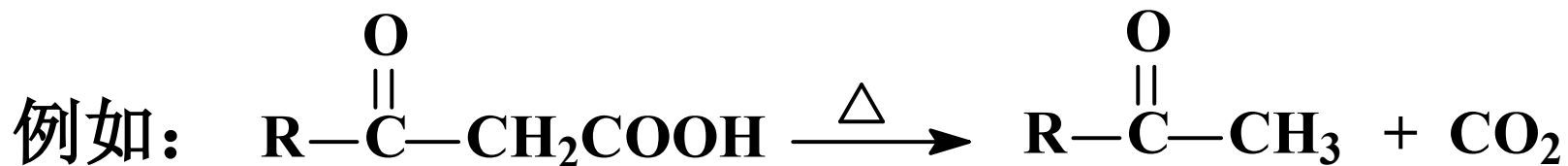
应用： 由于这个反应的专一性——只在 α -位卤代并容易发生，在合成上具有重要意义，卤代酸是合成其它化合物的重要中间体。



四、脱羧反应

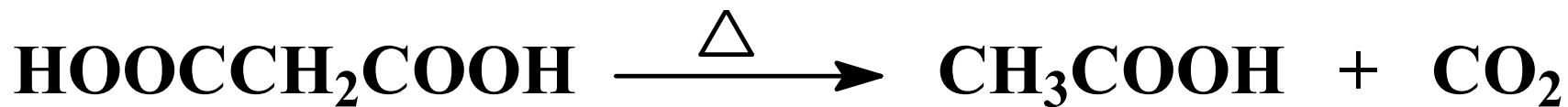
1、羧酸的脱羧反应

一般的脂肪酸难于脱羧，当适当位置上含有能对脱羧有影响的官能团时在加热条件下可以脱羧。



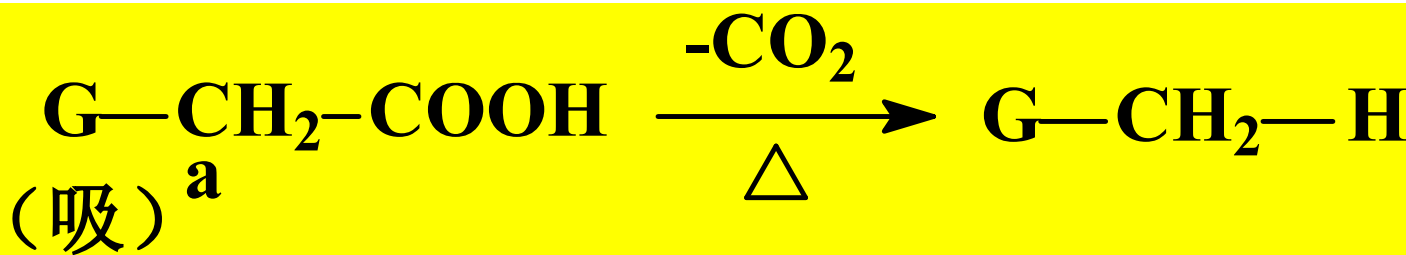
形成分子内氢键

环状过渡态机理

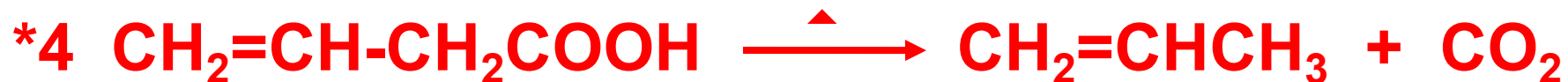
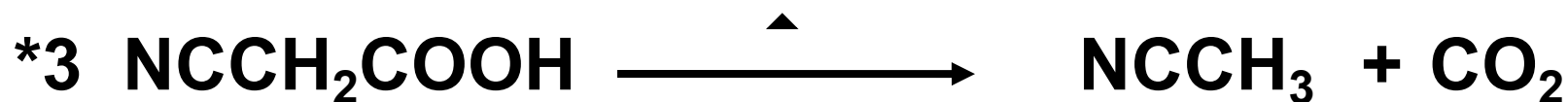
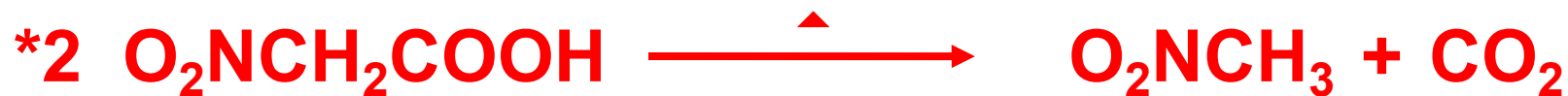
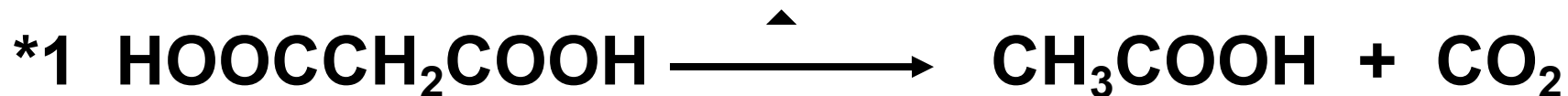


研究它们结构特点，发现这两个化合物都是两个拉电子基连在同一个碳上，在热力学上不稳定，加热易脱羧生成热力学稳定产物。

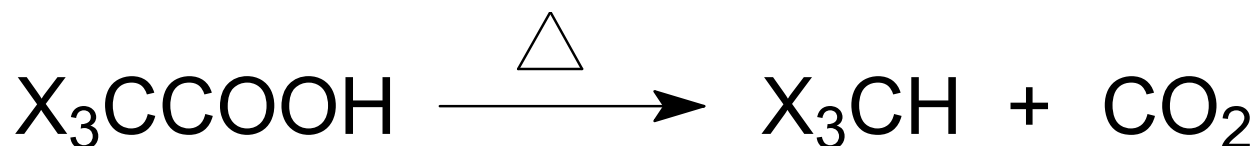
所以，同一碳上连有COOH和另一个拉电子基团的化合物容易发生脱羧反应。



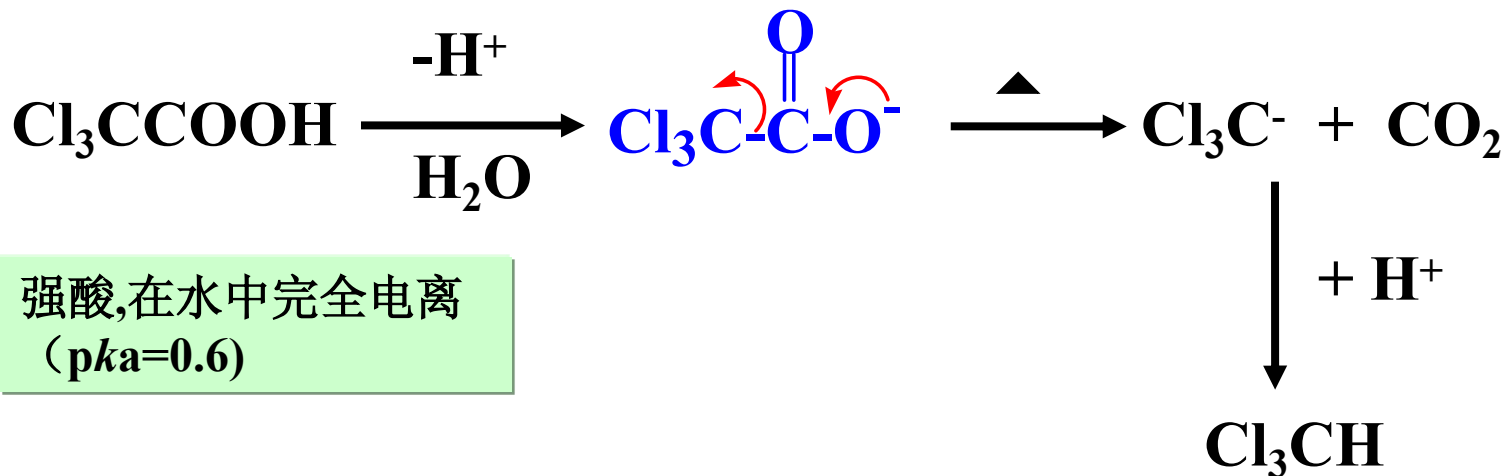
实 例



如果-COOH上直接连有强拉电子基团，也容易脱羧。

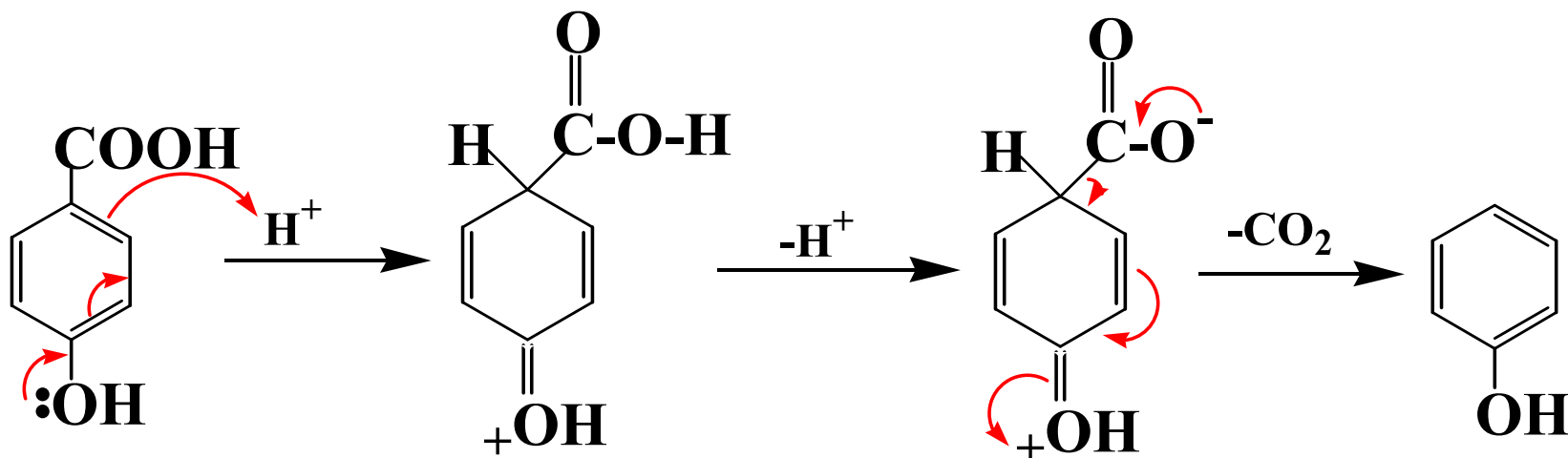
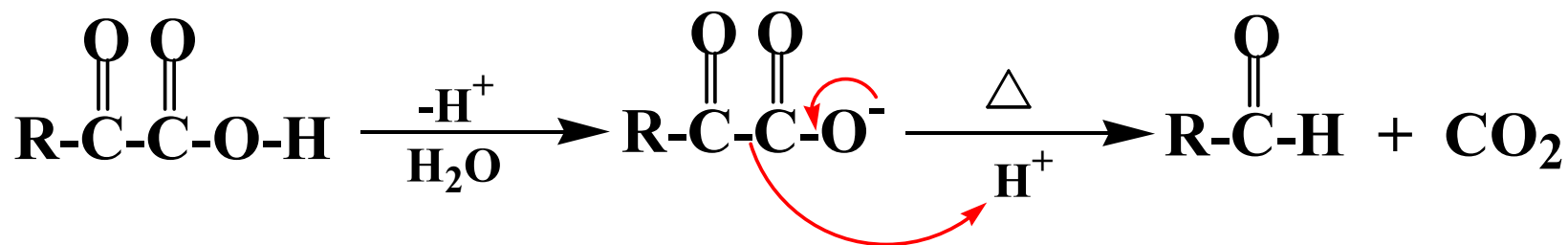


羧酸负离子机理:



酸性很强的酸易通过负离子机理脱羧。

实 例

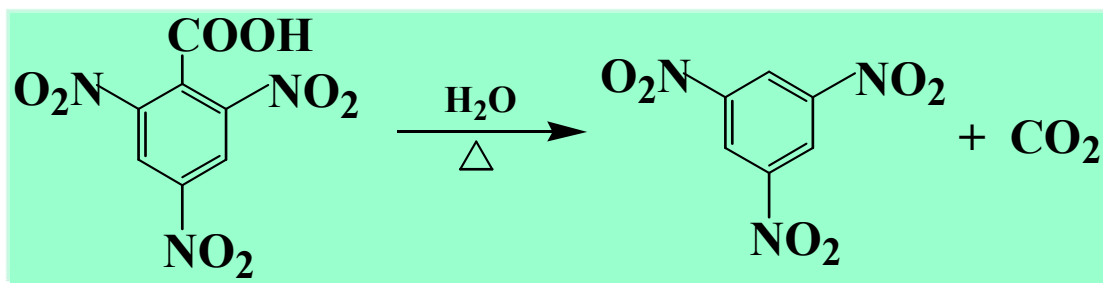


邻对位有给电子的芳香羧酸，在强酸(H_2SO_4)作用下也能脱羧。

芳香羧酸脱羧的几点说明

(1) 羧基邻对位有给电子基团的芳香羧酸，在强酸作用下按负离子机理脱羧。

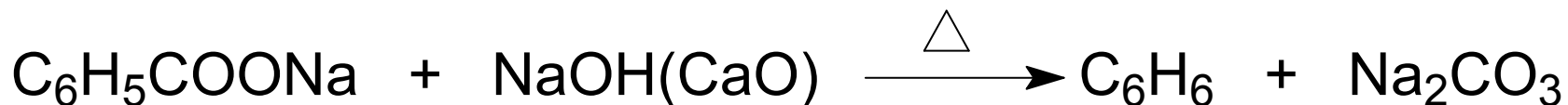
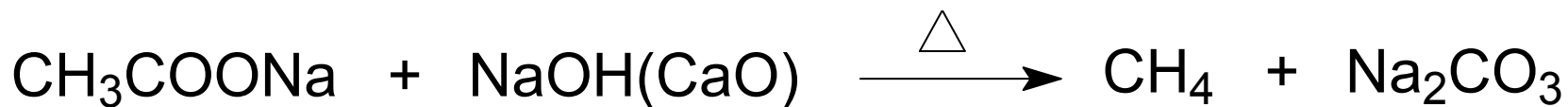
(2) 强的芳香酸不需要催化剂，在H₂O中加热即可脱羧。



(3) 一般芳香羧酸脱羧需要用石灰或Cu做催化剂。

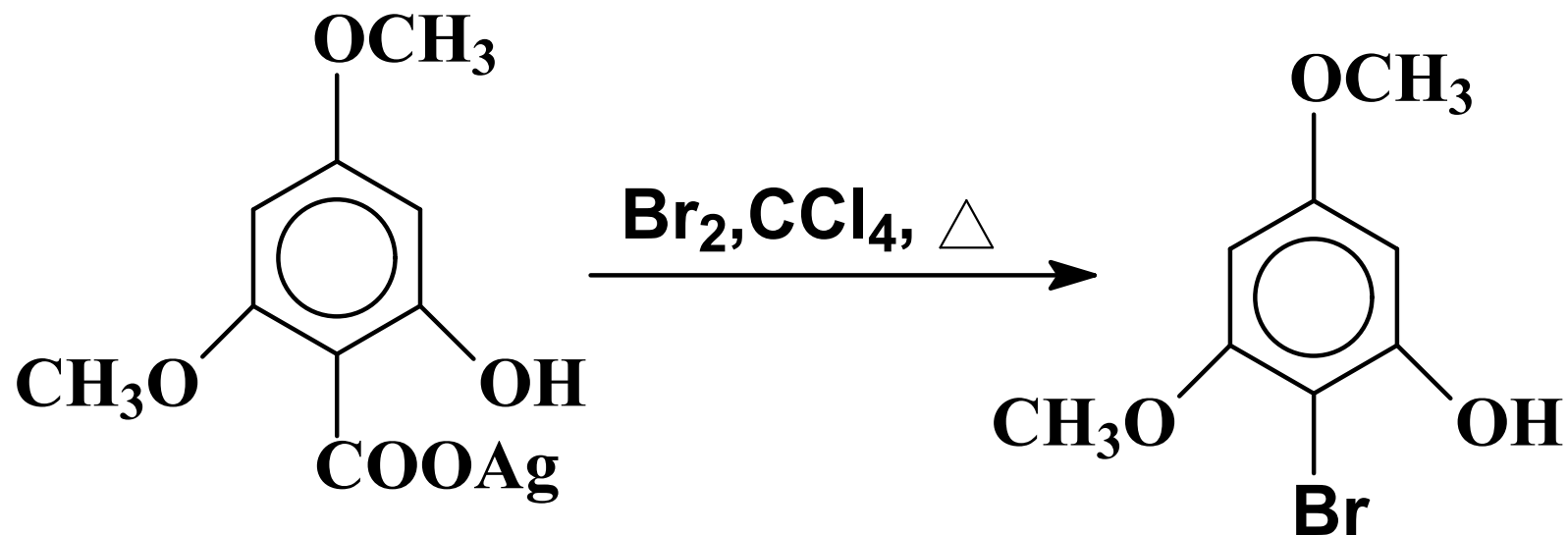
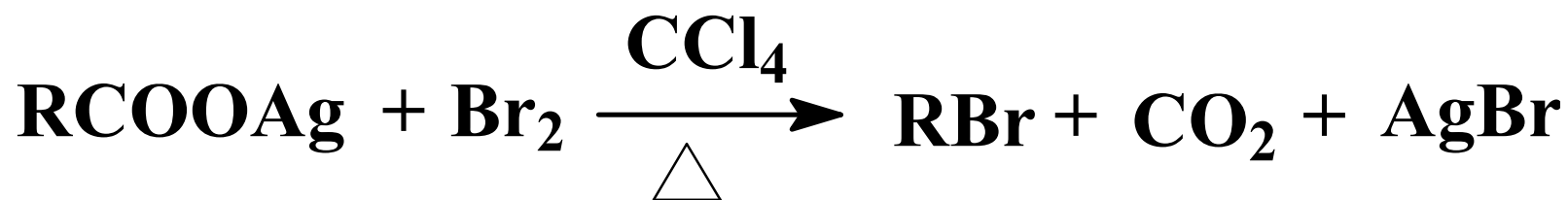
2、羧酸盐的脱羧反应

脂肪酸不易脱羧，而它的盐在**一定条件**下却能完成这类反应。

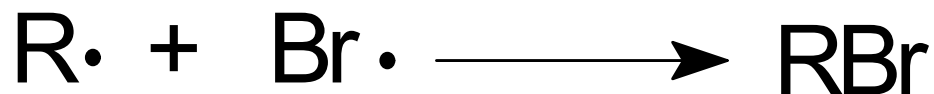
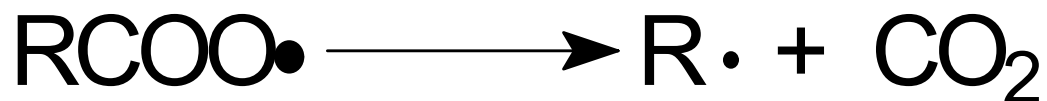
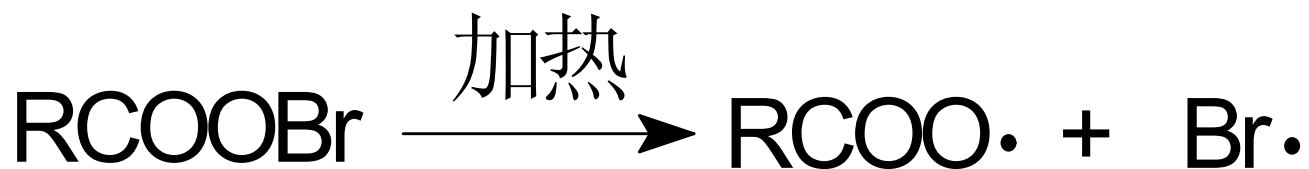
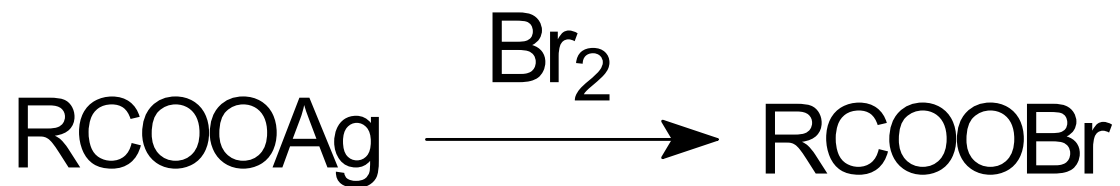


芳香酸盐比脂肪酸盐脱羧容易，因为苯基可以作为吸电子基，有利于**C-C**键的断裂。

一个在合成上有用的脱羧反应称为**Hunsdiecker**反应。



机理：游离基历程

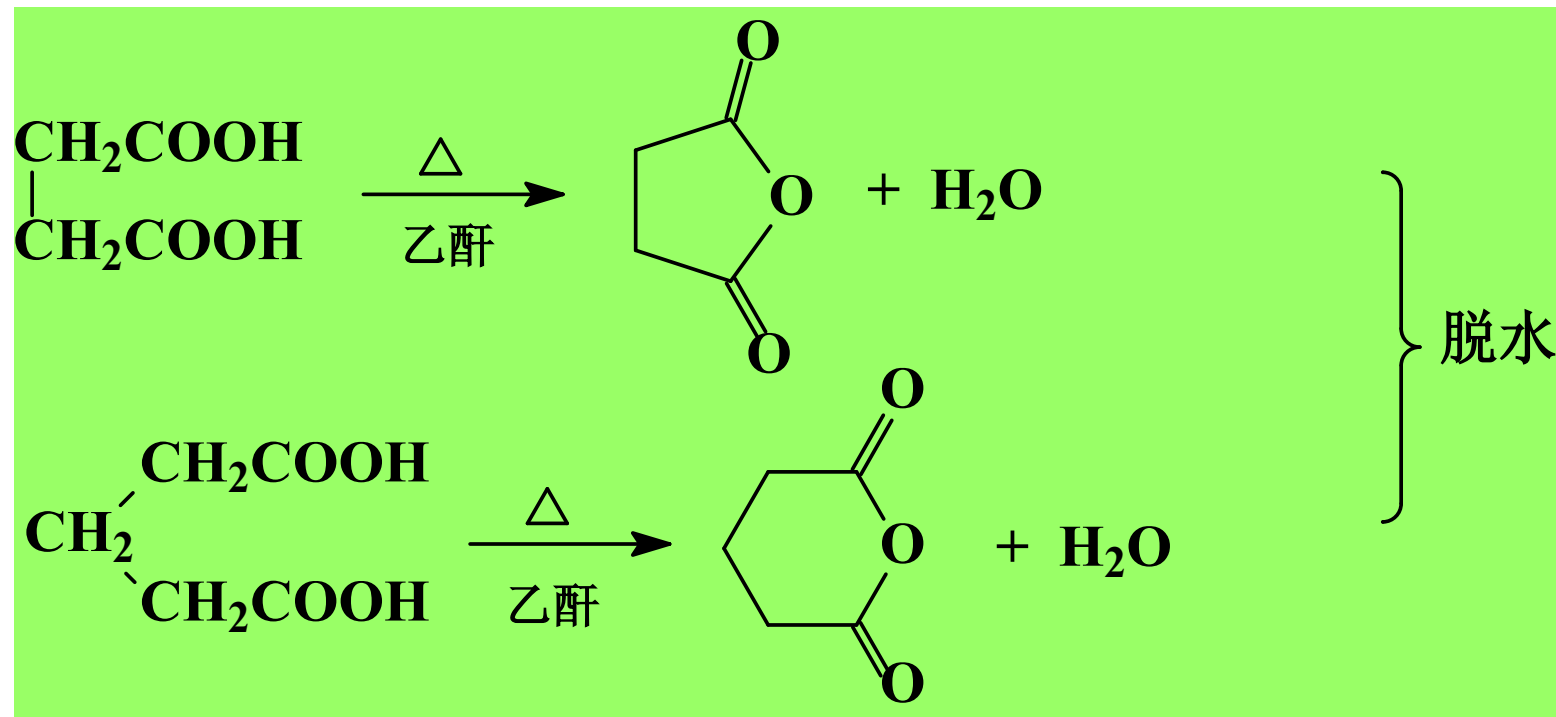
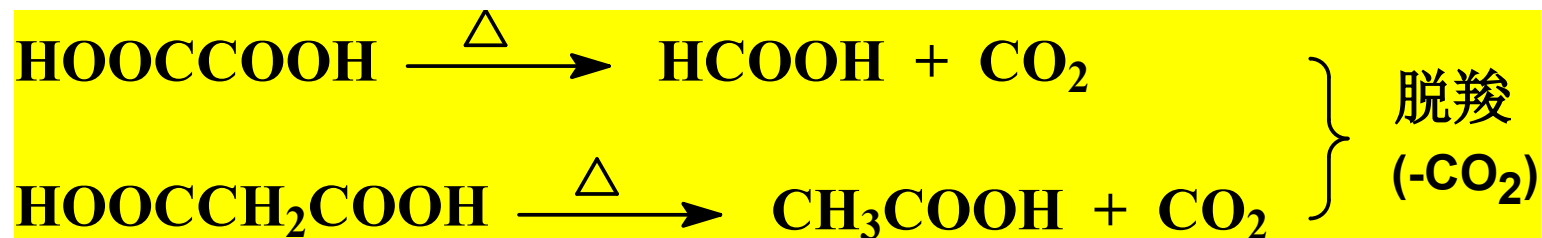


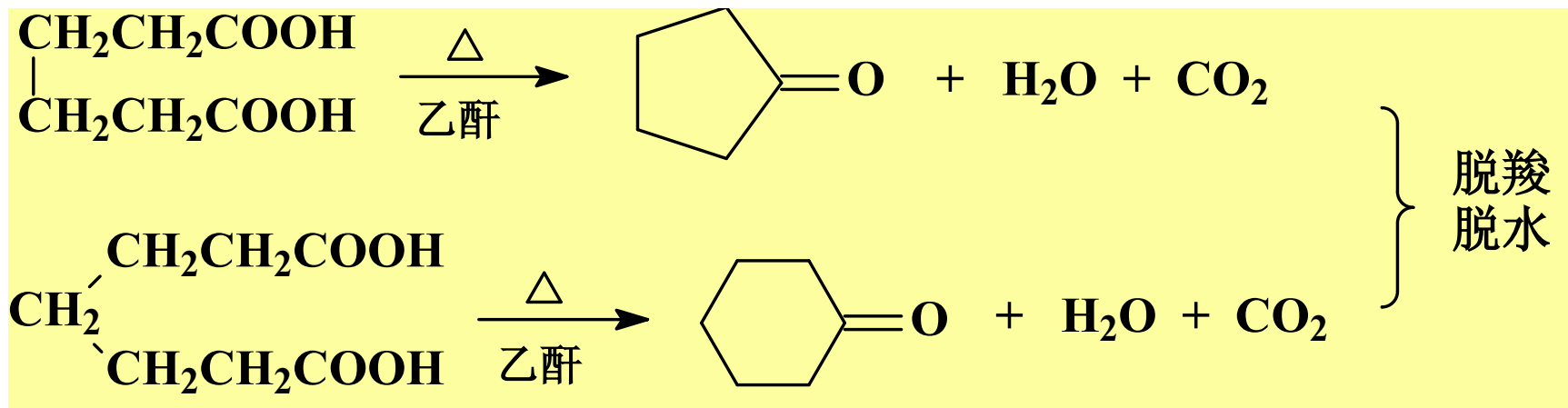
脂肪酸盐和芳香酸盐都是通过这个途径脱羧，用于制备比原料少一个碳的溴代烃。

羧酸盐的脱羧反应

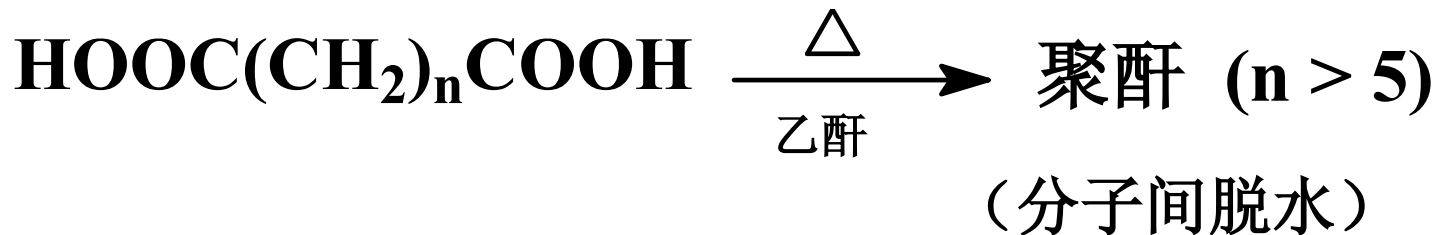
反应名称	反应式	适用范围
柯尔伯法	$2\text{CH}_3\text{COONa} \xrightarrow[2\text{H}_2\text{O}]{\text{电解}} \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}_2 + \text{NaOH} + \text{H}_2$	10C左右的羧酸
汉斯狄克法	$\text{RCH}_2\text{COOH} \xrightarrow{\text{AgNO}_3 \text{ KOH}} \text{RCH}_2\text{COOAg}$ $\xrightarrow[\text{RCH}_2\text{Br}]{\text{Br}_2 \text{ CCl}_4 \ \Delta}$	产率1°RX最好， 2°RX次之， 3°RX最低。
克利斯脱法	$\text{RCH}_2\text{COOH} \xrightarrow{\text{HgO}} \text{RCH}_2\text{COOHg}$ $\xrightarrow[\text{RCH}_2\text{Br}]{\text{Br}_2 \text{ CCl}_4 \ \Delta}$	产率1°RX最好
柯齐法	$\text{RCOOH} \xrightarrow{\text{Pb(OAc)}_4 \ \text{I}_2} \text{RCOOPb(OAc)}_3$ $\xrightarrow[\text{RCI}]{\text{LiCl} \ \text{C}_6\text{H}_6 \ \Delta}$	产率1°、2°、 3°RX均很好。

3、二元酸的热分解反应





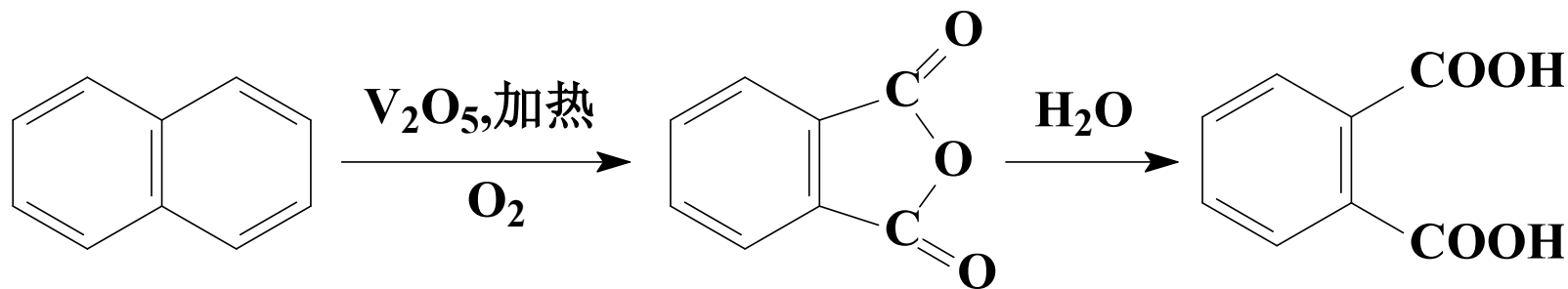
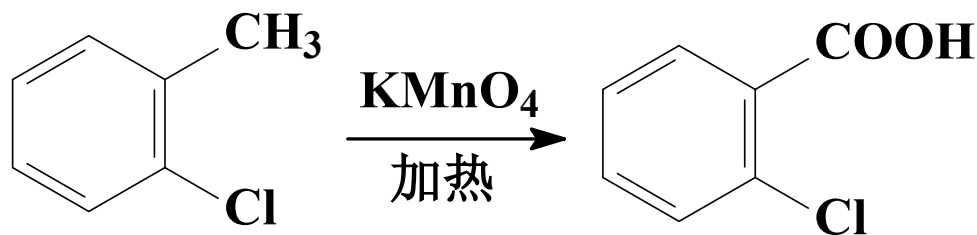
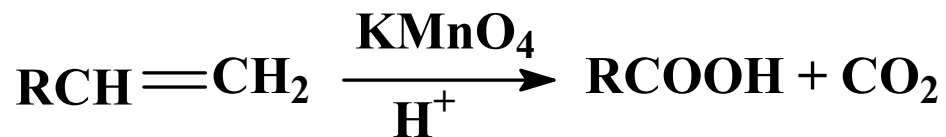
Blanc规则: 在可能形成环状化合物的条件下, 总是 (布朗克) 比较容易形成五元或六元环状化合物(即五、六元环容易形成)。



§ 12.5 羧酸的制备

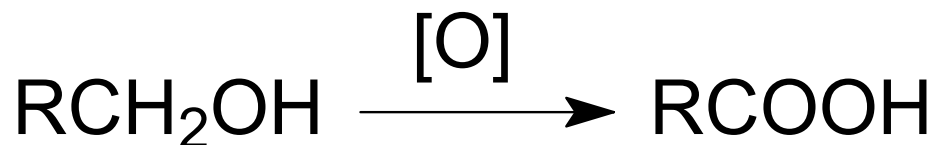
一、氧化法:

1、烃的氧化



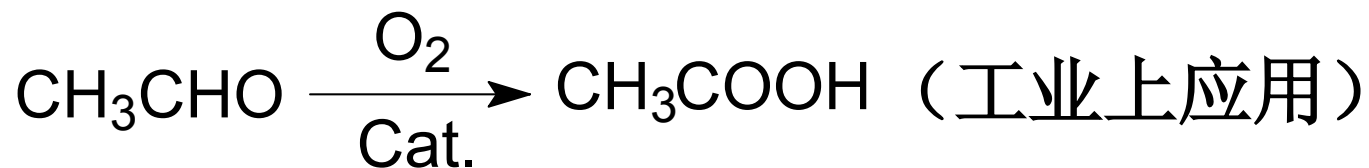
2、醇和醛的氧化

由醇氧化制备酸是最普遍的方法。

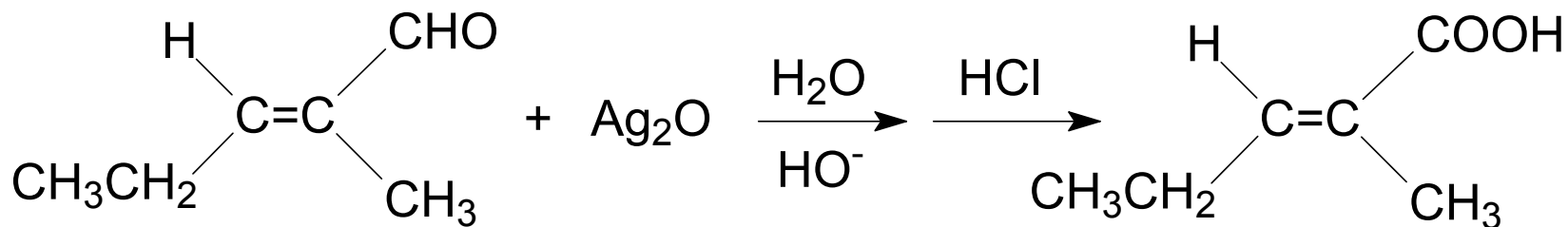


氧化剂： $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{CrO}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, KMnO_4 , HNO_3 等；

由醛氧化制酸不常用，但工业上在催化剂存在条件下用空气氧化乙醛制备乙酸却是大规模的。

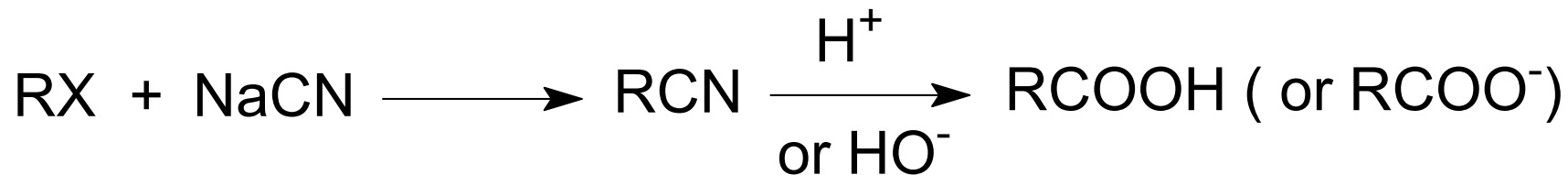


用 Ag_2O 作催化剂，将醛氧化成酸，双键不受影响，在合成上有价值。



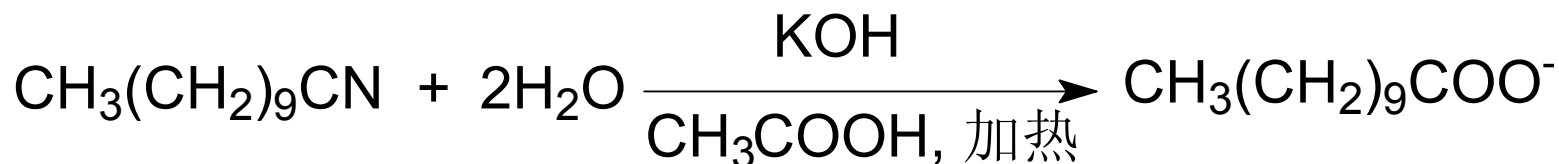
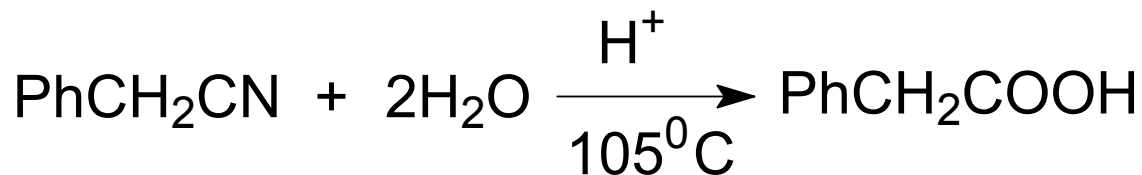
二、腈的水解

腈在酸性或碱性条件下水解，可以得到羧酸；



R = 1^o, 2^o, 脂肪族卤代烃；

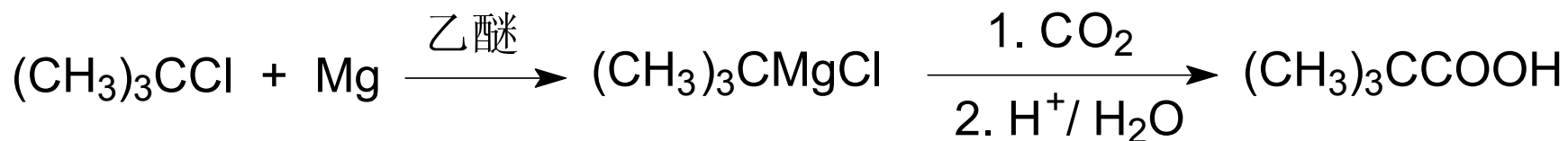
(PhX与C=C-X不能进行此反应，但是这个限制可通过使用格氏试剂的方法得以弥补)



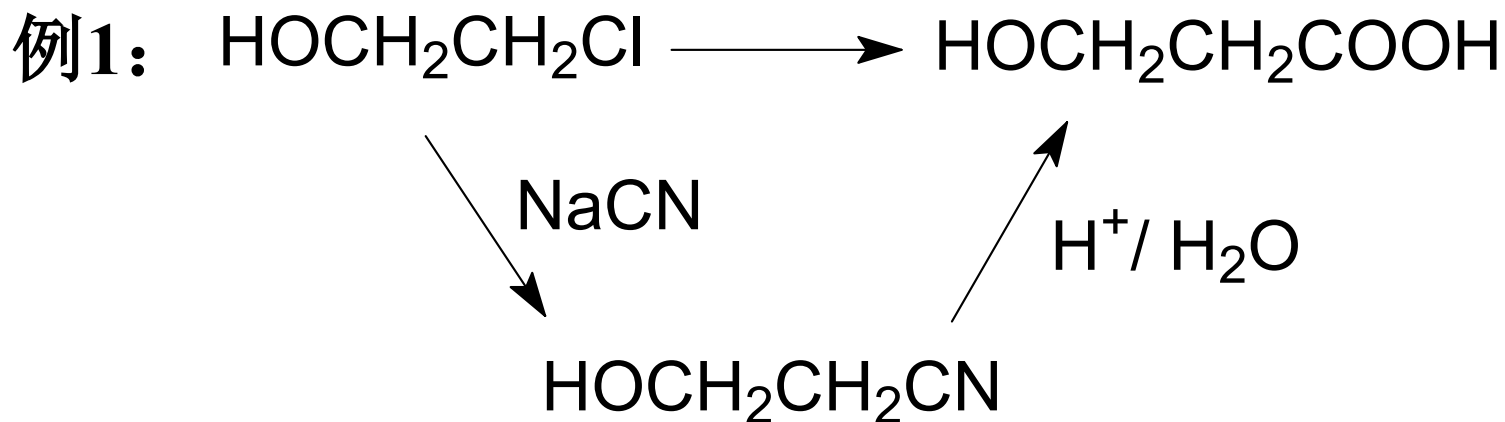
三、由格氏试剂合成



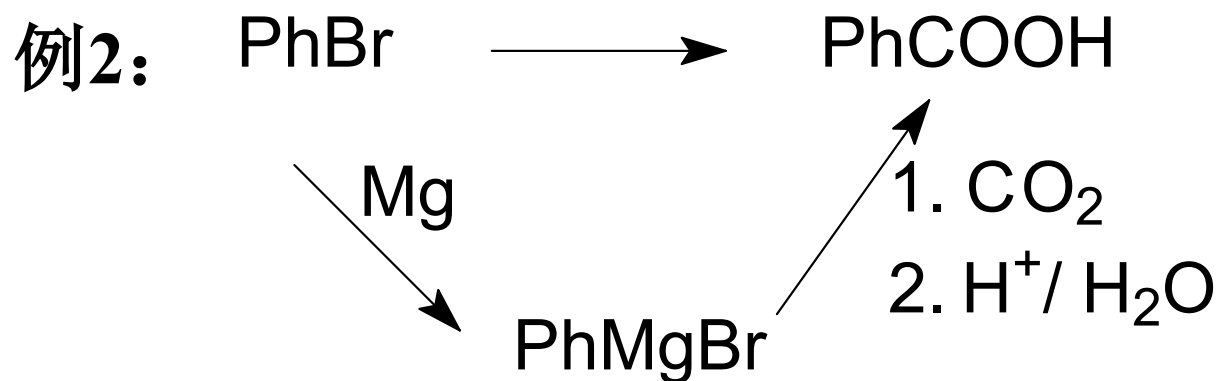
制备羧酸的好方法，用腈水解受限的反应，可用此法。



注意：格氏试剂的制备也有局限性，这时又须采用腈水解的方法，这两种方法都是以卤代烃为原料，合成比反应物多一个碳的羧酸，它们可交替使用，但必须根据反应的特点和局限性做出正确的选择。

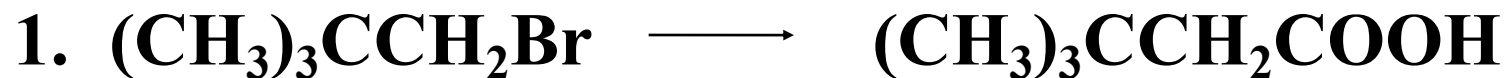


不可采用格氏试剂，因为存在活泼氢，格氏试剂不能与活泼氢共存。

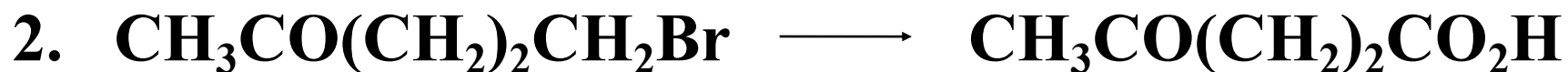


不可采用腈水解法， PhBr 与 $-\text{CN}$ 不发生亲核取代反应。

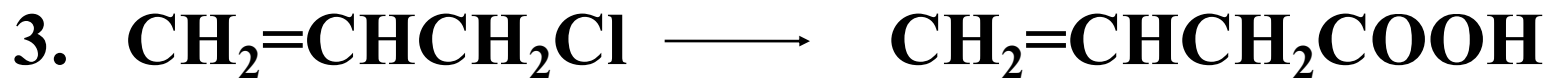
标出合成方法:



格氏试剂



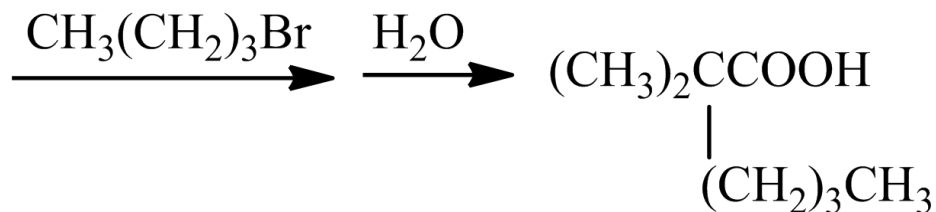
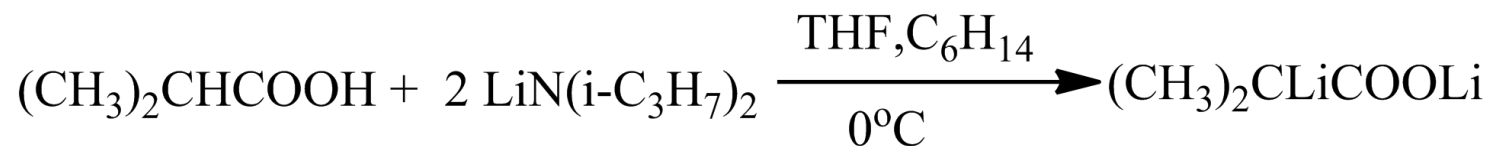
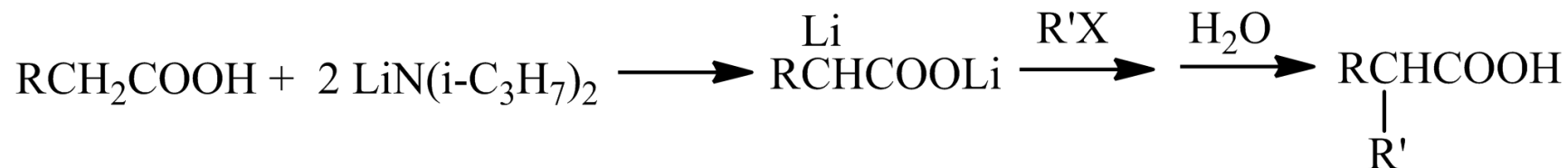
氰基水解



两种方法都可以

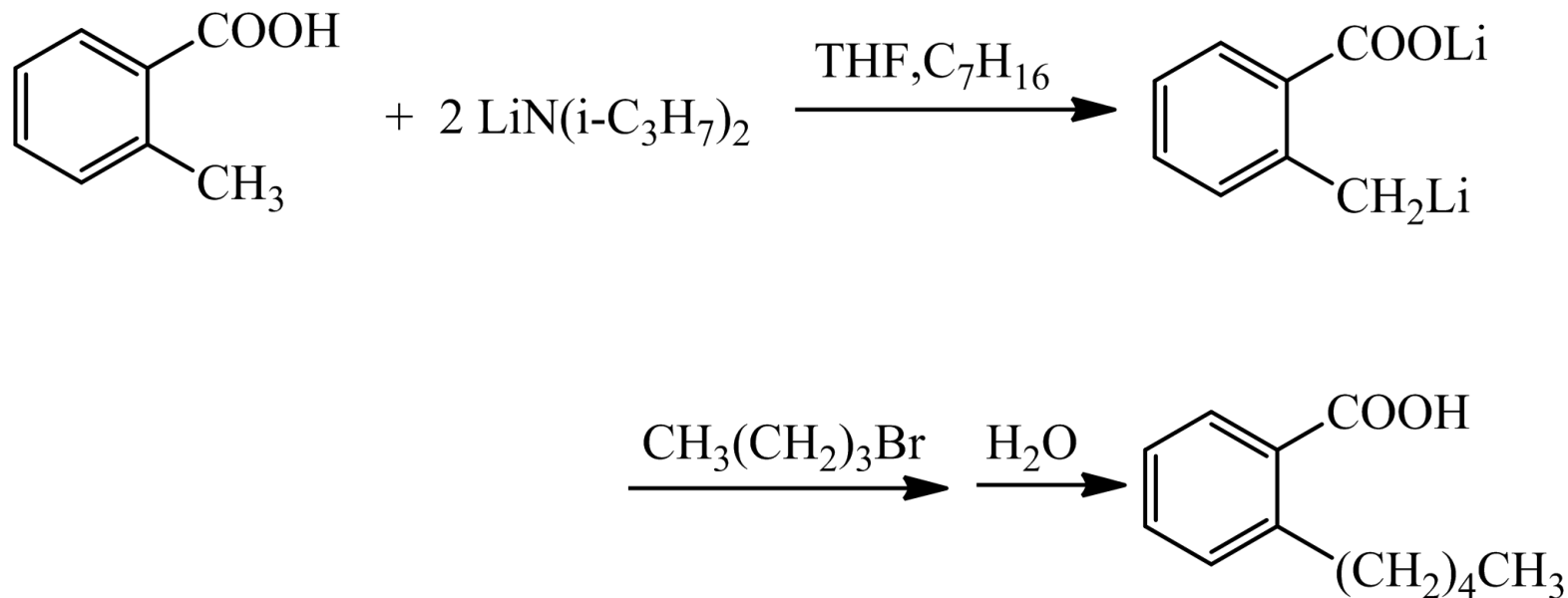
四、用羧酸的锂盐制备

较复杂的羧酸可以通过羧酸的烷基化来制备。

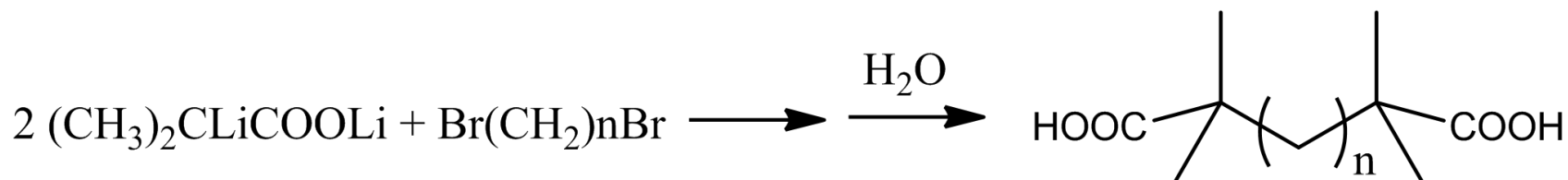


89%

如分子中其它碳上有活泼氢，也能发生类似反应。



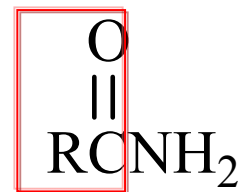
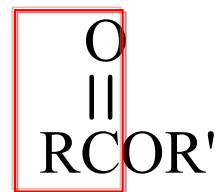
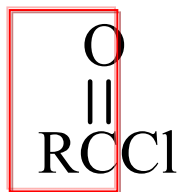
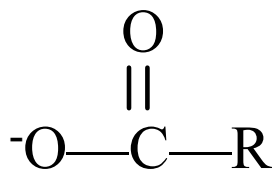
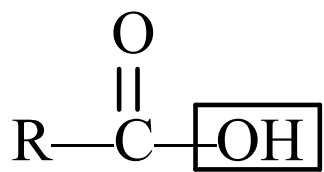
二元羧酸也能用类似反应制备。



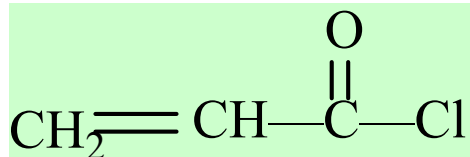
§ 12.6 羧酸衍生物的命名

羧酸分子中的**羟基**被不同基团取代所得的产物：酰卤、酸酐、酯和酰胺等统称为羧酸衍生物。

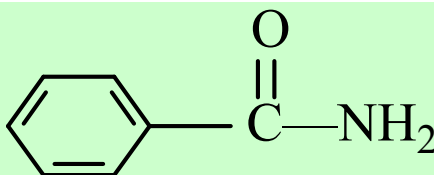
从结构上看，羧酸衍生物都含有**相同的基团--酰基**



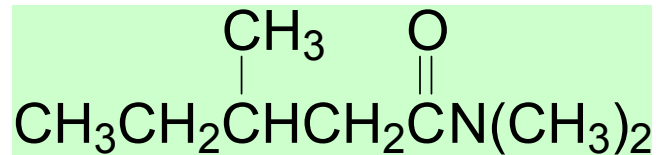
1、酰氯和酰胺——根据酰基来命名



丙烯酰氯

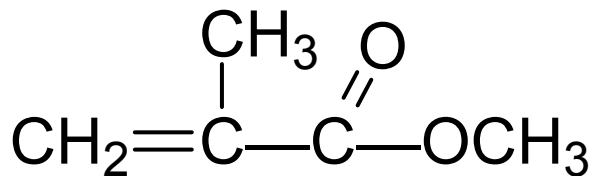


苯甲酰胺



N,N,3-三甲基戊酰胺

2、酯——根据水解后生成的酸和醇来命名，命名时，酸放前面，醇放后面，再加一个“酯”字。

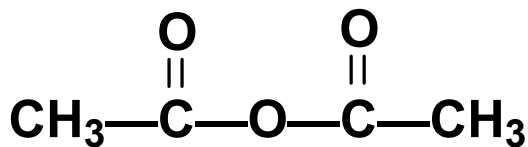


甲基丙烯酸甲酯

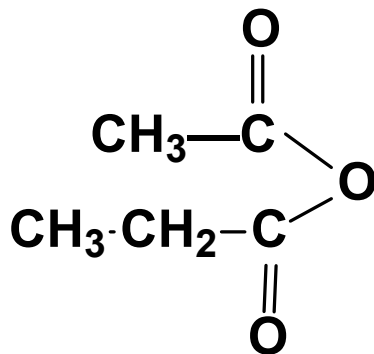


丙二酸二甲酯

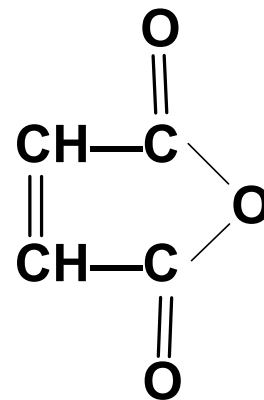
3、酸酐：可看作两分子羧酸失去一分子水后的生成物，两分子酸相同，为单酐，命名时，在酸字后加上“酐”即可；
两分子酸不同，为混合酐，命名时把简单的酸放前面，复杂的放后面，再加上“酐”字。



乙酐（单酐）



乙丙酐（双酐）

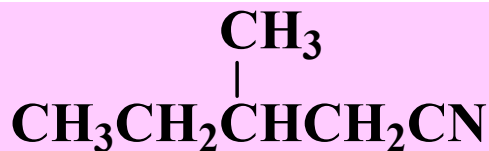


顺丁烯二酸酐

（马来酸酐）

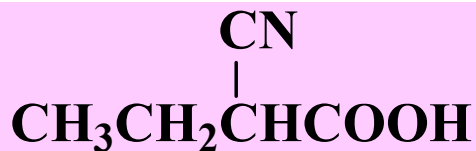
4. 腈的命名

腈命名时要把**CN**中的碳原子计算在内，并从此碳原子开始编号；
氰基作为取代基时，氰基碳原子不计算在内。



3-Methylpentanenitrile

3-甲基戊腈



2-Cyanobutanoic acid

2-氰基丁酸

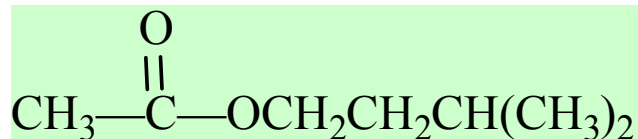


1,6-Hexanedinitrile

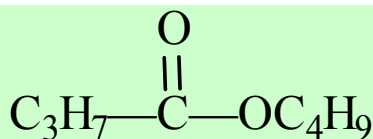
己二腈

§ 12.7 羧酸衍生物的物理性质

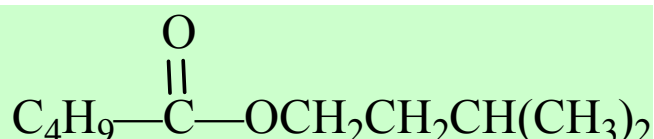
1、不少挥发性酯具有花果香气——可作香料：



乙酸异戊酯，香蕉香味



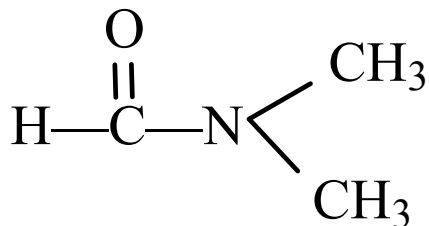
丁酸丁酯，菠萝香



戊酸异戊酯，苹果香

2、酰卤、酯和酸酐由于不存在氢键，沸点比相应的羧酸低；
酰胺分子间形成多个氢键，b.p (m.p)比相应羧酸还高。
除甲酰胺常温为液体(b.p:210°C, m.p:2-3°C)，其余均为固体。
N上的H被R取代，b.p ↓

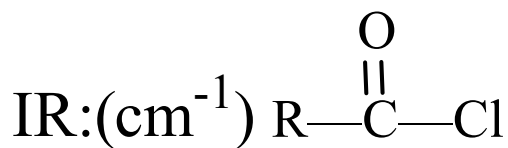
所有的羧酸衍生物均溶于有机溶剂。



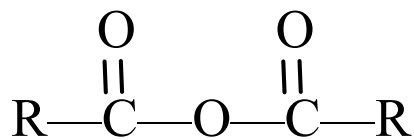
N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)

重要的非质子性溶剂。 (b.p:153°C)

3、波谱性质:



$\nu_{\text{C=O}}$ **1800**

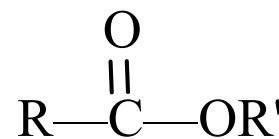


1800~1750

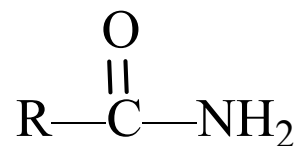
1860~1800

线型酸酐，高频强于低频

环型酸酐，低频强于高频



1735



1690游离

1650缔合

$\nu_{\text{N-H}}$ **3500**

游离 **3400**

缔合 **3350**

3180



$\nu_{\text{C=O}}$ **1770**



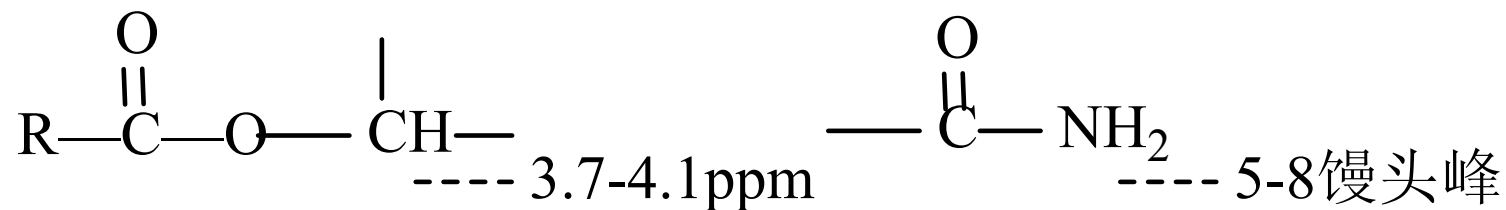
1720

RCONHR' $\nu_{\text{C=O}}$ **1680** 游离 **1650** 缔合 $\nu_{\text{N-H}}$ **3400** 游离 **3300** 缔合

$\text{RCONR}'\text{R}''$ $\nu_{\text{C=O}}$ **1650**

RCN **2260-2220**

NMR: RCH₂COY α-H δ = 2-3ppm



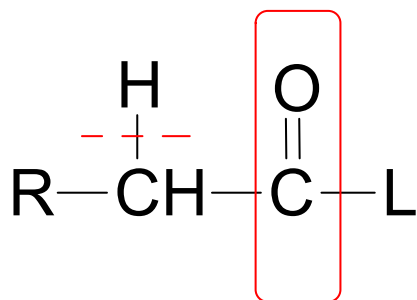
羰基C δ = 155-185ppm 氰基C δ = 118ppm

§ 12.8 羧酸衍生物的化学性质

羧酸衍生物的反应有很多共同之处，其反应机制也大多相同，只是在反应活泼性上有差别。

3、 α -H活性

1、加成-消除



2、还原



从左往右



α -H的活性减小（ α -H的 *pka* 值增大）



离去基团的离去能力减小（离去基团的稳定性减小）



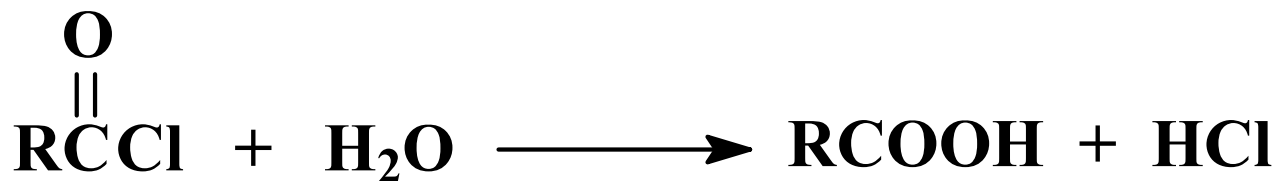
羰基的活性减小（取决于综合电子效应）

一、取代反应（加成-消除）

1、取代反应

①酰卤的取代反应

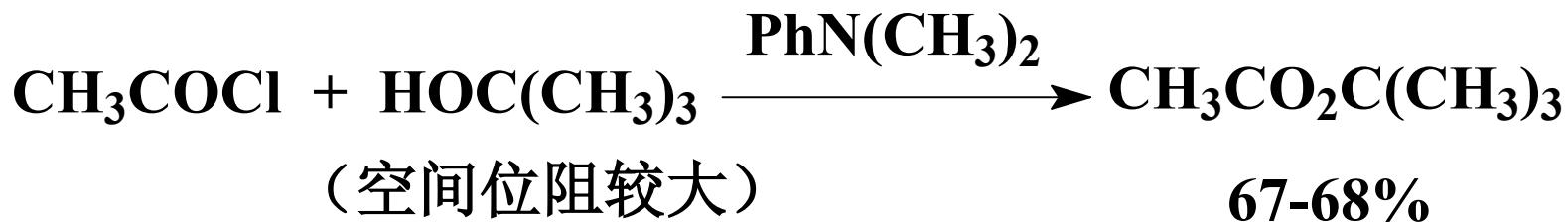
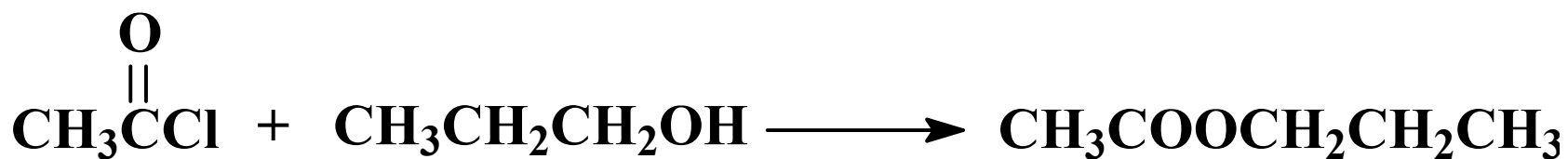
酰卤是极活泼的化合物，能迅速与 H_2O , ROH , NH_3 , 酸作用，分别叫作水解、醇解、胺解、酸解。反应结果 $-\text{Cl}$ 被相应官能团取代生成酸、酯和酰胺。



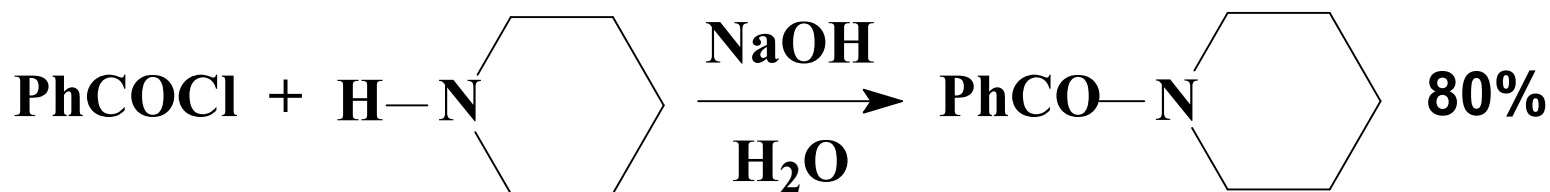
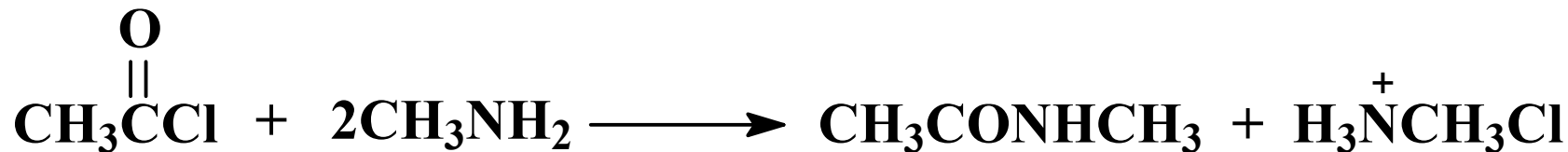
(得到平衡混合物，无制备价值)

该反应实际上是在亲核试剂上导入酰基，因此酰卤是一个优良的酰化剂。

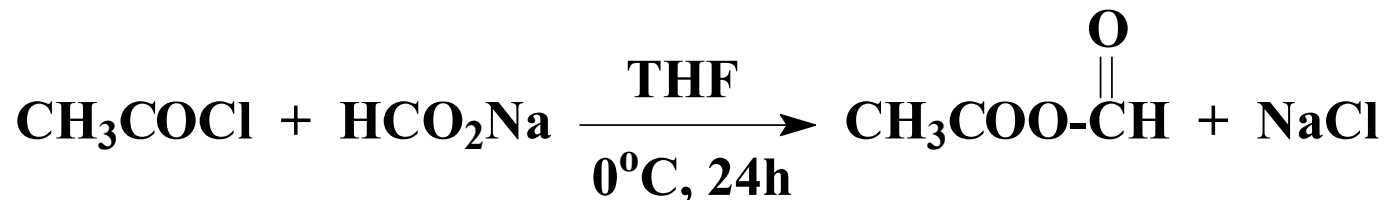
应用：利用这类反应能制备各种酯和酰胺。



酰胺制备一般用过量氨与之反应，如胺价格高，可用等摩尔投料，NaOH催化。



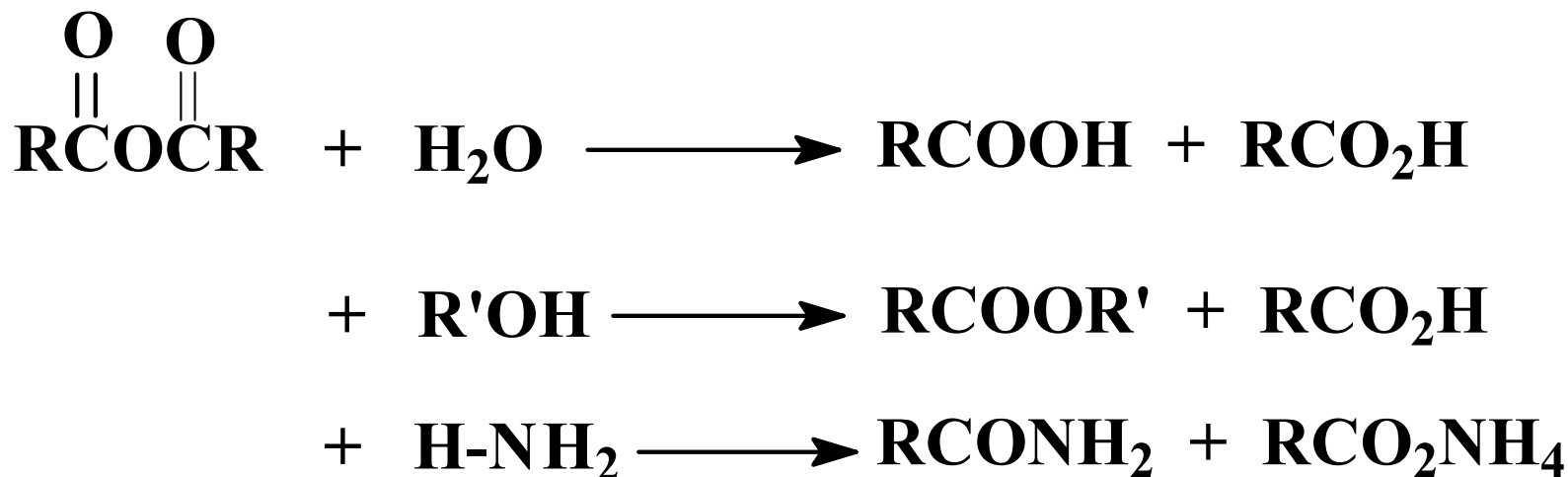
酸酐也可通过酰卤的取代反应制备。



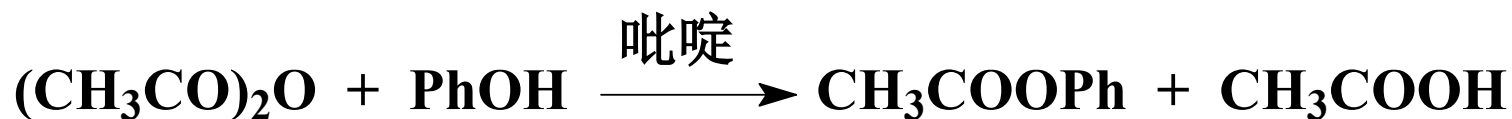
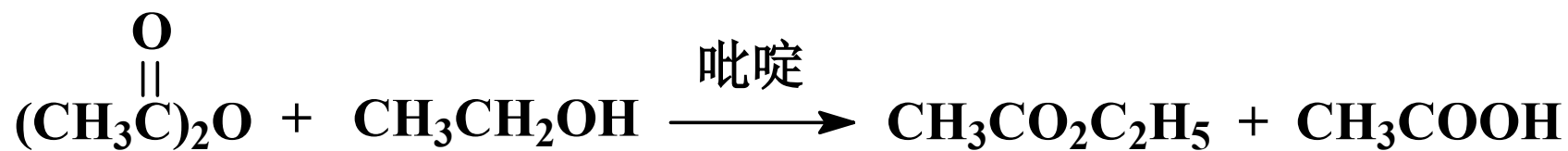
这是制备对称或不对称酸酐的经典方法。

②酸酐的取代反应

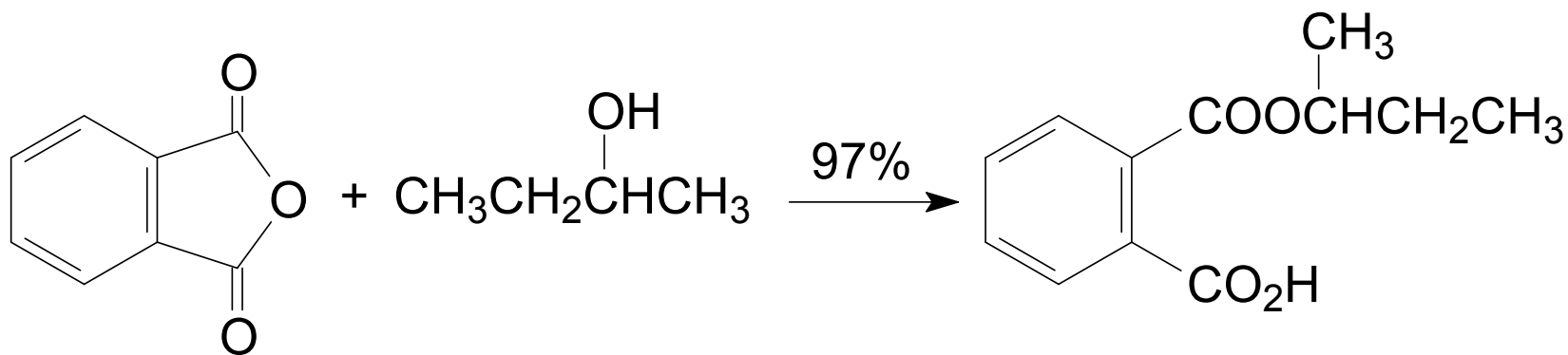
酸酐也是非常活泼的化合物，**易**进行水解、醇解和胺解。



酸酐在合成上也是良好的酰化剂。在乙酸酯的制备中，常采用乙酐与醇反应，因为用酸酐作酰化剂具有处理方便，反应中不产生腐蚀性的HCl，乙酐价格便宜等优点。



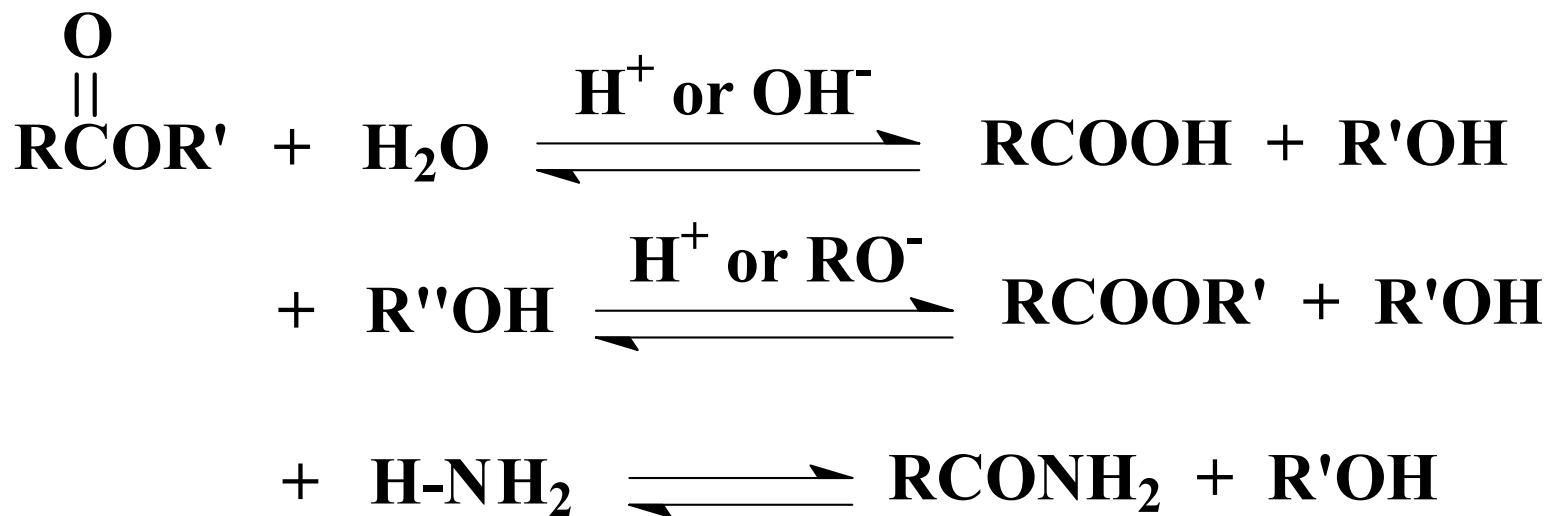
环酐作为酰化剂在合成上有它的特点，反应中能**导入双官能团**。



③酯的取代反应

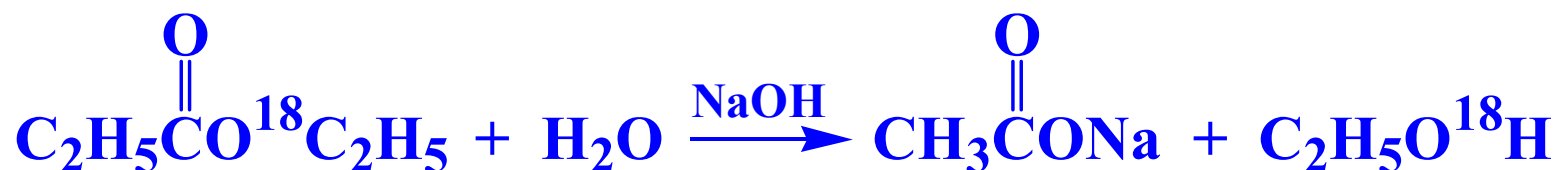
酯也可以发生水解、醇解和胺解，但反应性远不如酰卤和酸酐。

一般在酸或碱催化下发生上述取代反应，由于反应存在平衡，所以完成反应都采用过量试剂。



酯的水解反应

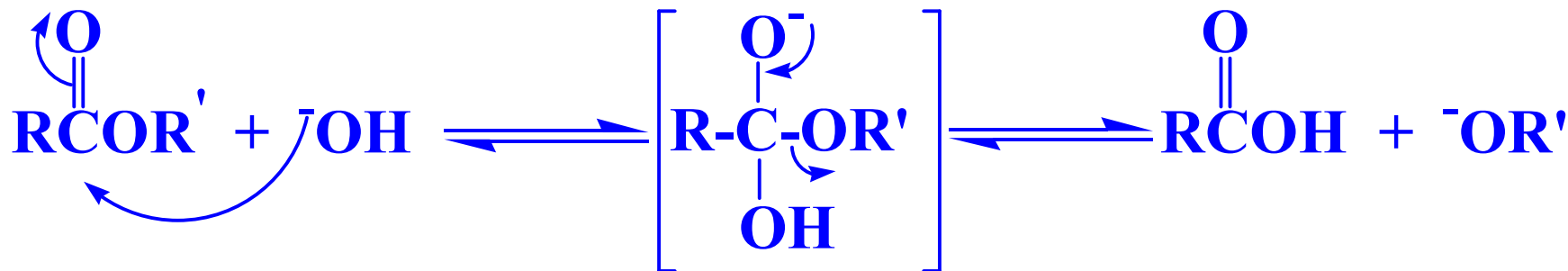
碱性水解:



同位素跟踪实验表明：碱性水解时，发生酰氧键断裂。

反应机理:

四面体中间体是负离子



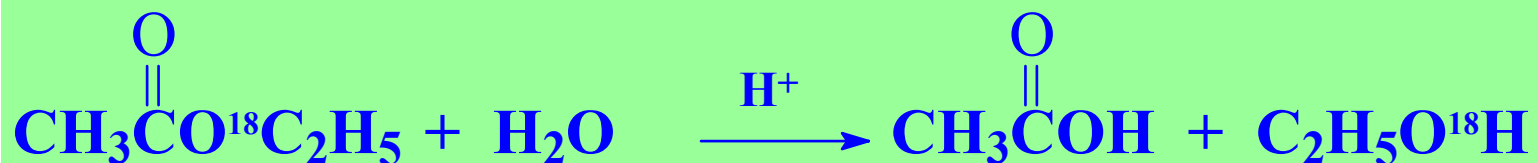
碱性水解的讨论

1. 碱性水解速率与 $[\text{-OH}]$ 成正比。
2. 羰基活性越大， $\alpha\text{-C}$ 空阻越小，酯基空阻越小，反应速率越快。

	$\text{CH}_3\text{COOCMe}_3$	Me_3CCOOEt	CH_3COOEt	$\text{ClCH}_2\text{COOEt}$
$V_{\text{相对}}$	0.002	0.01	1	296

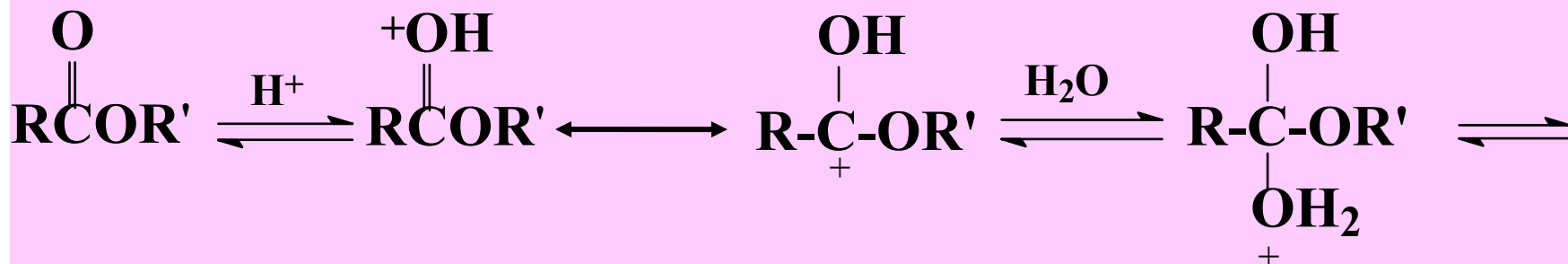
3. 形成的四面体中间体能量越低，反应速度越快。
(能分散负电荷的取代基对反应是有利的)
4. 酯的碱性水解是不可逆的。
5. 碱的用量要超过催化量。

酸性水解:

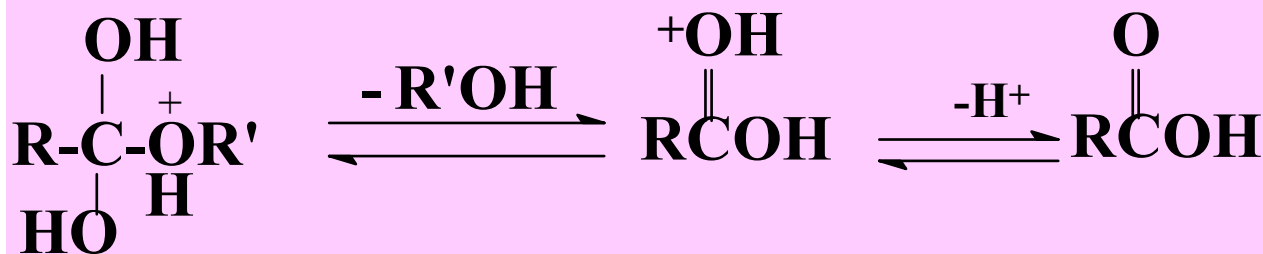


同位素跟踪结果表明: 酸性水解时, 也发生酰氧键断裂。

反应机理:



四面体中间体是正离子



酸性水解的讨论

1. 酸在反应中的作用有二个：

①活化羧基

②使OH、OR形成 **𨾏**盐而更易离去。

2. 在酯（RCOOR'）中，R有吸电子基团虽能活化羧基，但会使关键中间体正离子能量升高，R为给电子基团有两种相反的作用，故表现不出明显的影响。

3. 酯的酸性水解和酯化反应互为逆反应，平衡的移动取决于反应的条件。体系中有大量水存在，发生酯的水解。若有大量醇存在，并采取去水措施，则有利于酯化反应。

4. 在 RCOOR^1 中,

R对速率的影响是: 一级 > 二级 > 三级

R^1 对速率的影响是: 三级 > 一级 > 二级

CH_3COOR^1 在盐酸中, 25°C 时水解的相对速率 ν 的实验数据如下:

R^1 :	CH_3	C_2H_5	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
ν :	1	0.97	0.53	1.15(机理不同)

酯的酸性水解和碱性水解的异同点：

相同点

- 1、都是经过加成消除机理进行，增大空阻，对反应不利。
- 2、都发生酰氧键断裂

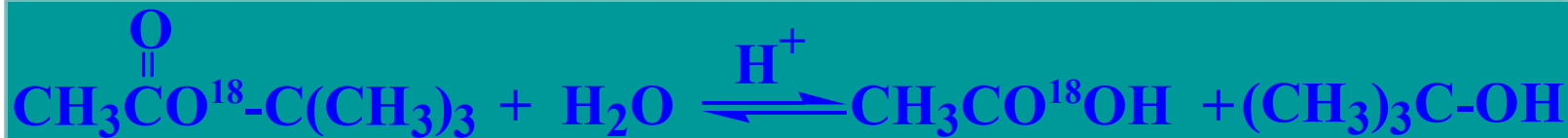
不同点

- 1、催化剂用量不同。碱大于1 mol，酸只需要催化量。
- 2、碱催化反应是不可逆的，酸催化反应是可逆的。
- 3、吸电子取代剂对碱性催化有利。对酸性催化没有明显影响。
- 4、碱性催化： $1^\circ\text{ROH} > 2^\circ\text{ROH} > 3^\circ\text{ROH}$
酸性催化： $3^\circ\text{ROH} > 1^\circ\text{ROH} > 2^\circ\text{ROH}$

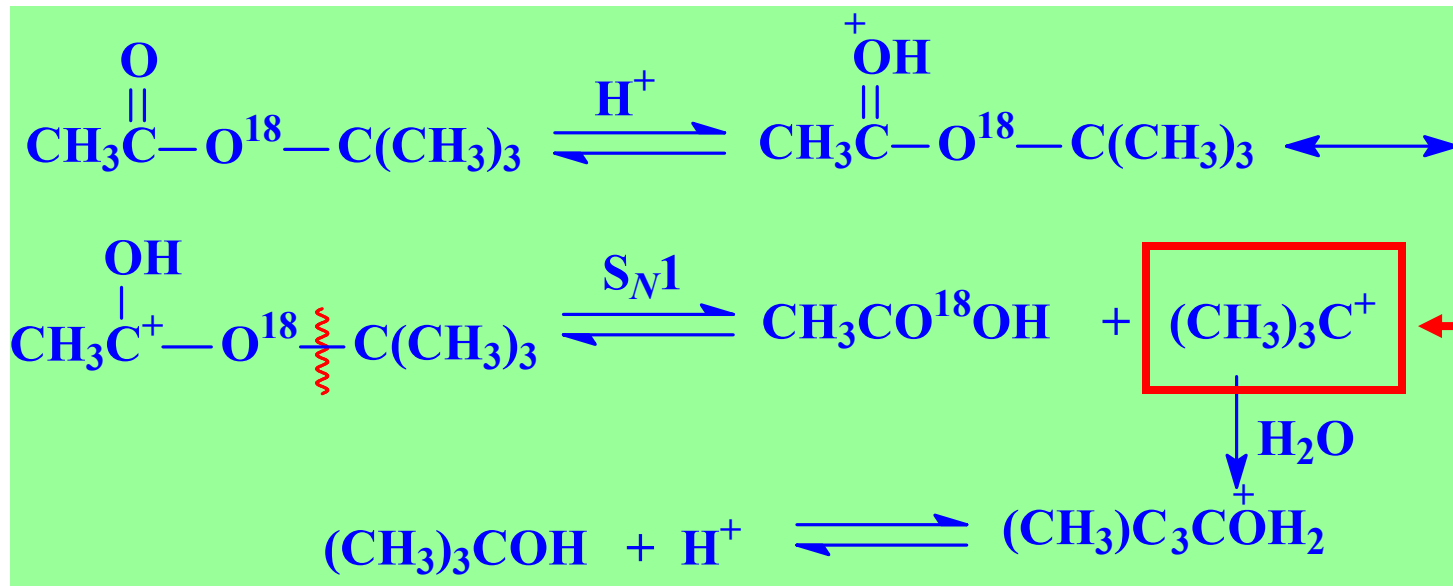
3°ROH 的水解只能用新的机理来解释。

3°醇酯的酸性水解历程

反应式



反应机理



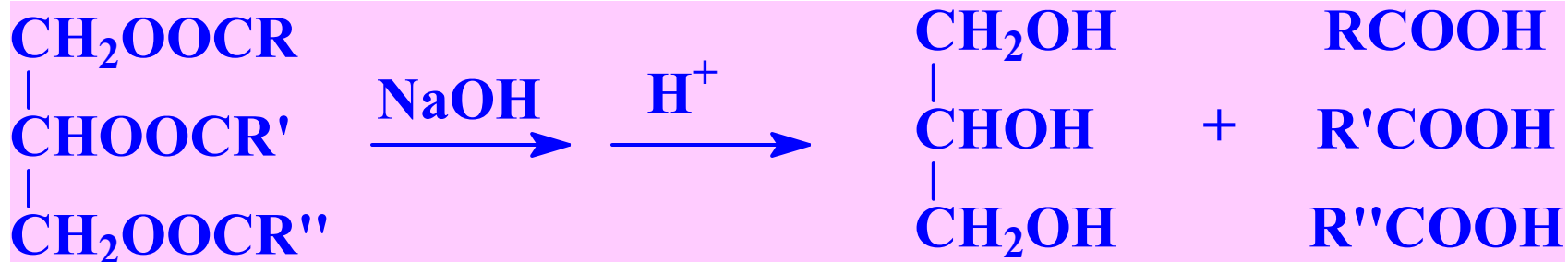
关键中间体

通过同位素跟踪可以证明上述反应机制

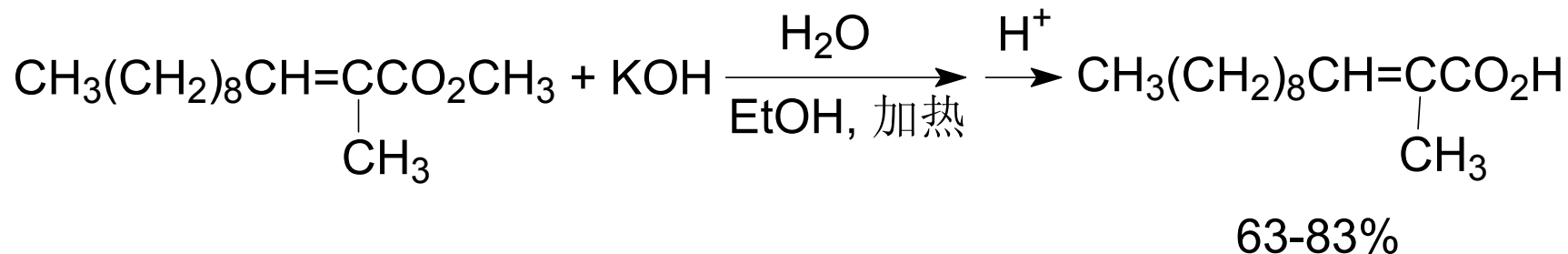
酯水解的应用

A 制备羧酸和醇

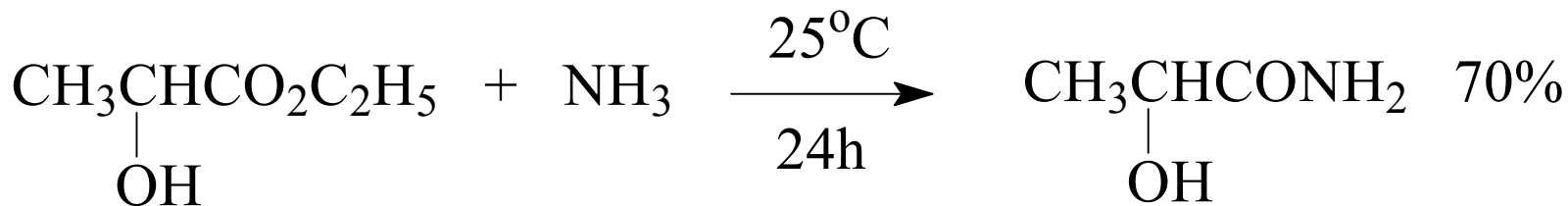
B 测定酯的结构



油脂水解得到高级脂肪酸是酯水解反应的重要应用。



酯的氨解反应较缓慢，当分子中存在对酰卤不稳定的官能团时，也用酯作氨的酰化剂。

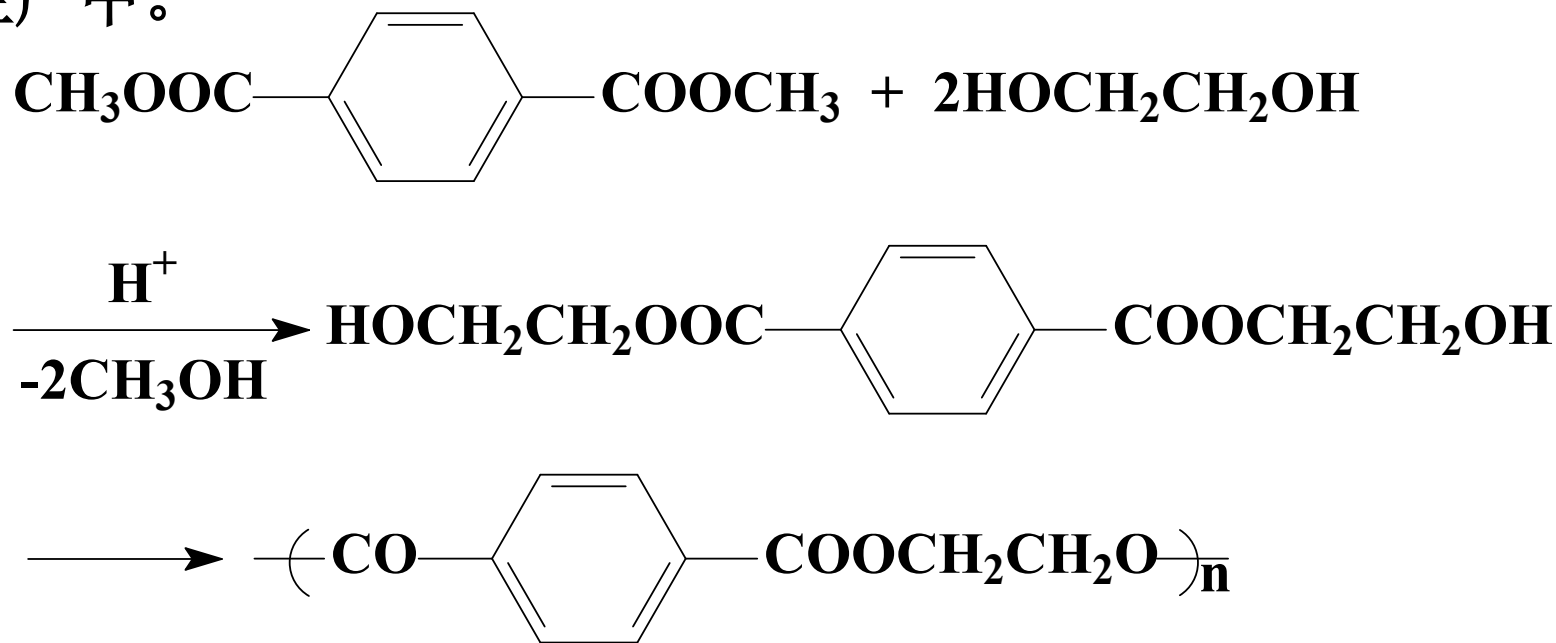


尿素是酰胺，但比一般酰胺碱性强，具有氨的性质，它与酯的反应相当于氨解反应。



酯醇解反应产生一个新的醇和一个新的酯，叫作**酯交换反应**。
酯交换用酸(HCl, H₂SO₄, 对甲苯磺酸)或碱(RONa)催化均可。
3°ROH的酯交换比较困难，因空阻太大。

反应中一般采用大分子醇置换小分子醇，以便于反应条件下蒸出被置换的醇使平衡移动完成反应。该反应被巧妙地应用于涤纶生产中。

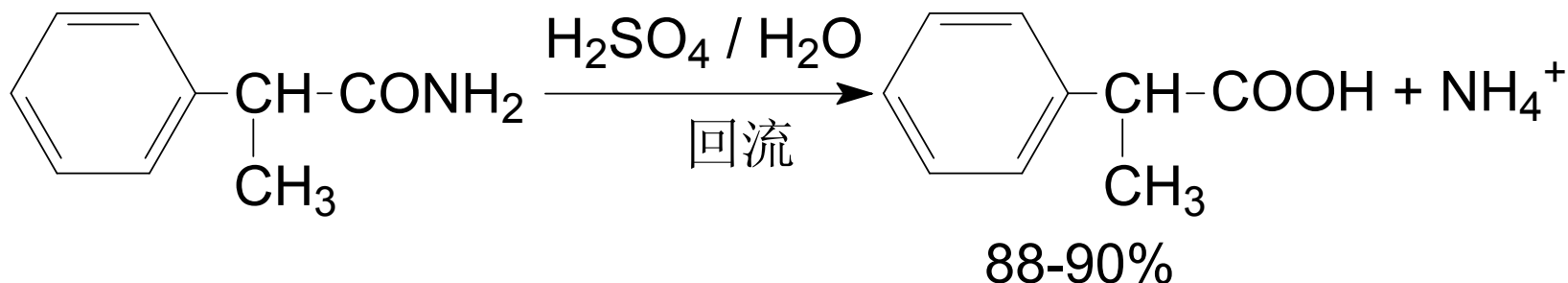


涤纶 (n= 80-130)

④酰胺的取代反应

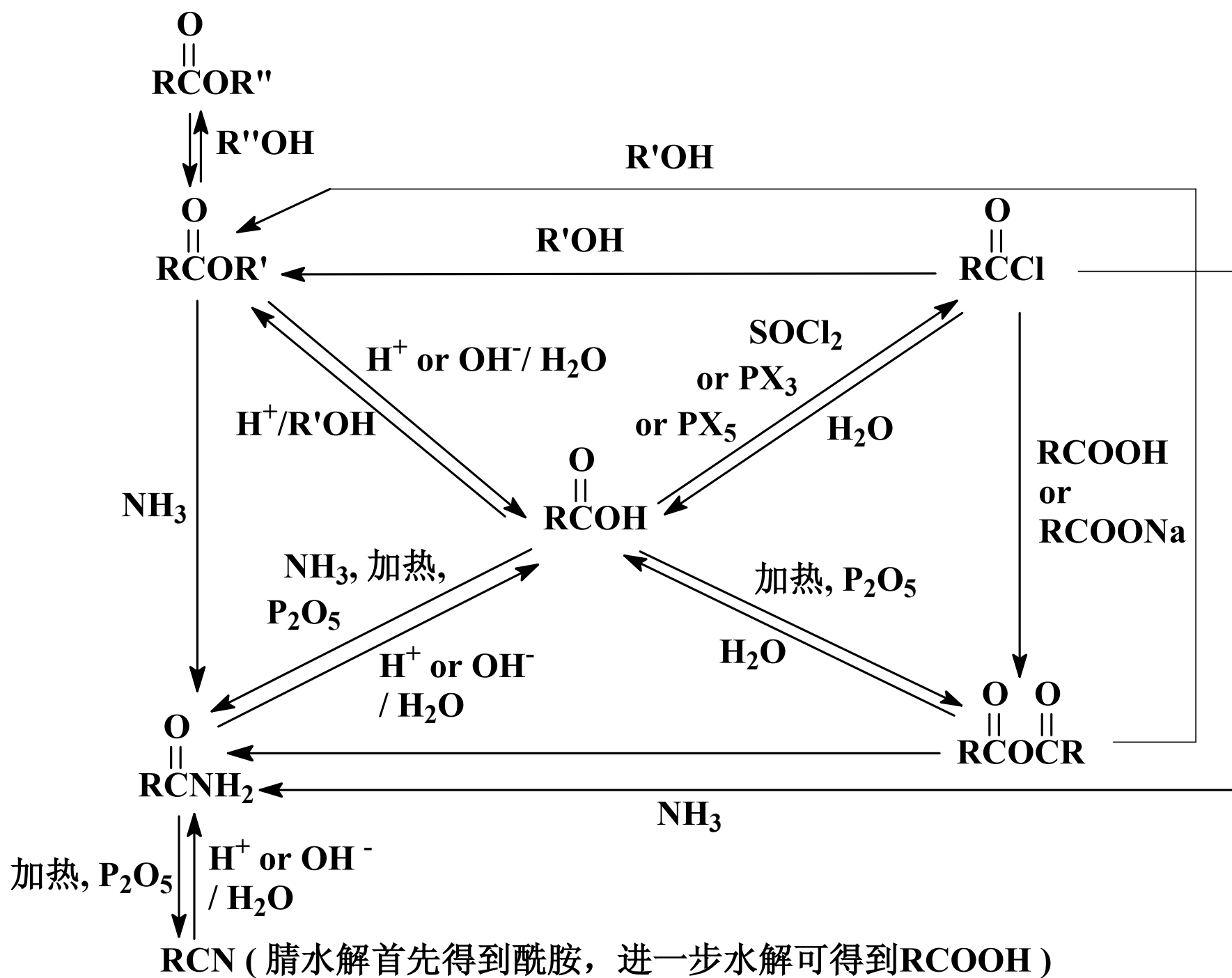
酰胺在H⁺或 OH⁻存在下加热回流水解生成酸和胺，反应缓慢且需较强烈的条件。

酰胺难以醇解。



⑤羧酸衍生物的相互转化

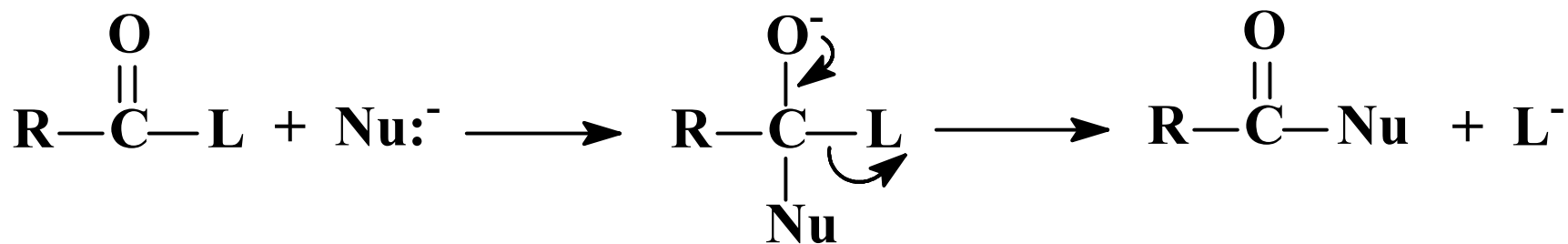
羧酸及其衍生物可以通过上述取代反应发生相互转化，它们之间的关系如图：



2、取代反应的机理和反应活性

①机理

取代反应的通式：

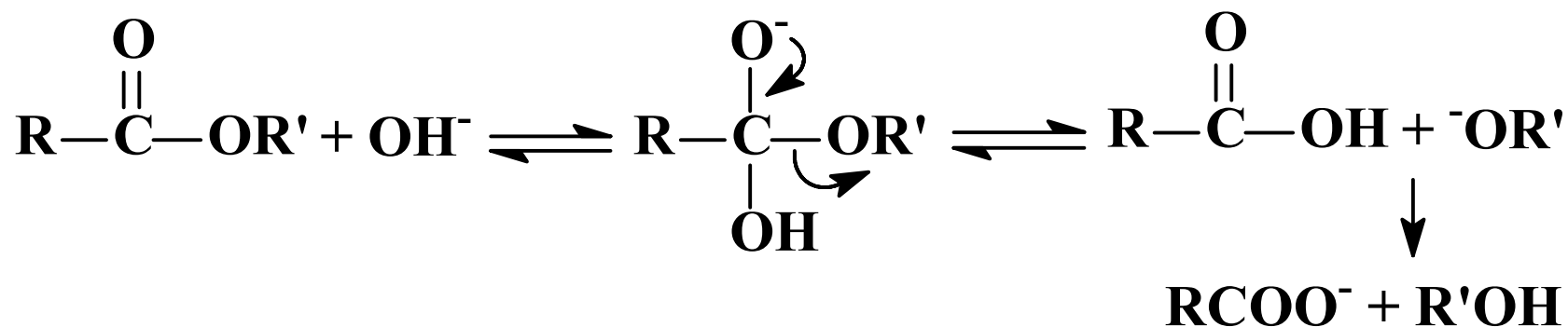


$\text{L} = -\text{Cl}, -\text{OOCR}, -\text{OR}', -\text{NH}_2(\text{R})$

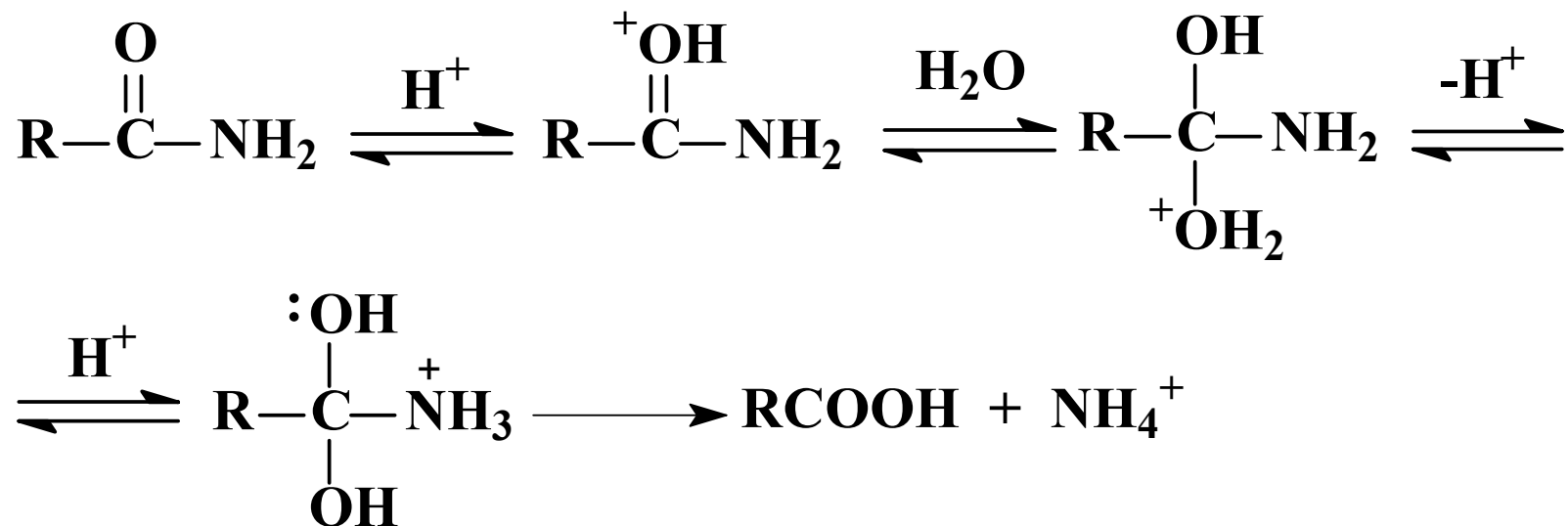
$\text{Nu} = \text{OH}^- (\text{H}_2\text{O}), \text{R}'\text{O}^- (\text{R}'\text{OH}), -\text{NH}_2, \text{R}'\text{COO}^- (\text{R}'\text{COOH})$

上述机理是碱性条件下的机理，整个过程是亲核加成—消除历程，碱性条件能使体系中存在强的亲核试剂利于反应完成。

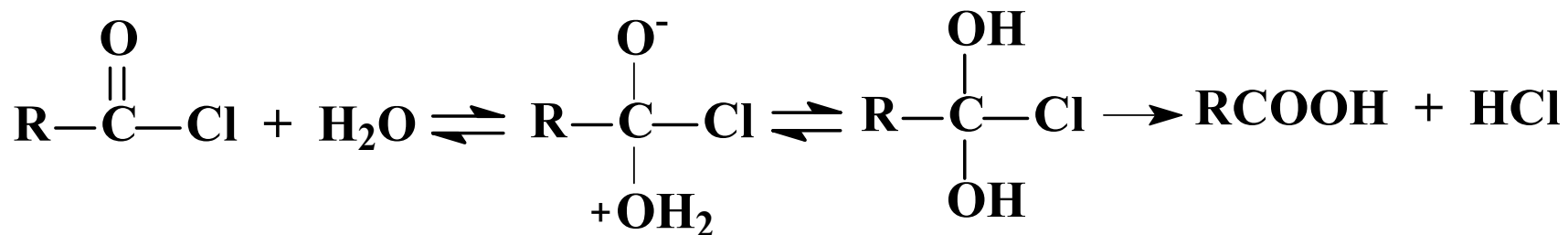
酯的碱性水解是这种机理的典型代表。



亲核取代反应还可采用酸催化，酰胺酸性水解历程：

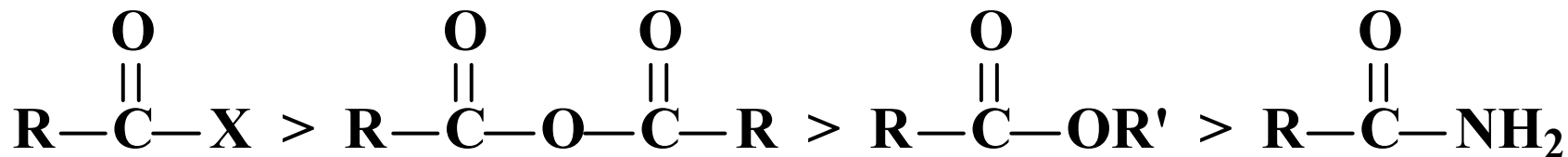


酰卤和酸酐可不用酸碱催化，同样通过加成-消除机理完成反应。



②反应活性

从实验上，知道它们的反应活性顺序：



这个反应性与结构有密切关系。

A. 离去基团的影响

从取代反应的机理可知反应通过四面体离去L基团恢复羰基，离去基团越易离去，反应速度越快。

离去基团的离去顺序： $\text{Cl}^- > \text{RCO}_2^- > \text{RO}^- > \text{NH}_2^-$

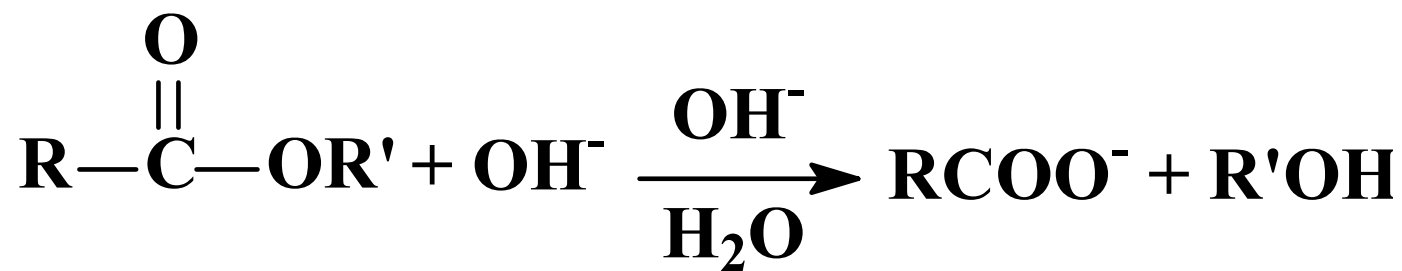
故取代反应的活性顺序：



B. 位阻效应的影响

取代反应的加成步骤是由棱锥形的反应物变为四面体中间体，因此位阻效应会明显影响反应速度。若四面体中间体中所连接的基团较大，拥挤程度增加，则该中间体能量高，不稳定，不易形成，反应速度会减小。

例：酯的碱性水解



反应速度 $\text{R} = -\text{CH}_3 > -\text{C}_2\text{H}_5 > -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 > -\text{C}(\text{CH}_3)_3$

$\text{R}' = -\text{CH}_3 > -\text{C}_2\text{H}_5 > -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 > -\text{C}(\text{CH}_3)_3$

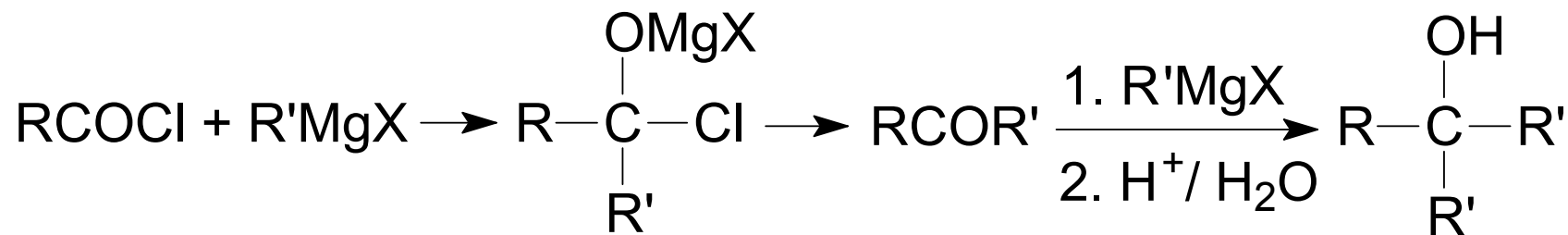
二、与金属试剂的反应

有机金属试剂一般为亲核试剂，容易与羧酸衍生物发生反应，最终产物是羰基化合物或醇类。

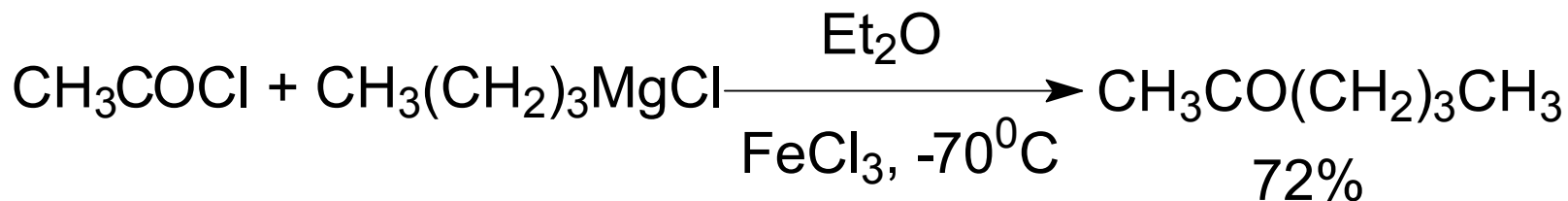
1、酰卤

酰卤的羰基非常活泼，可与各种金属试剂迅速发生亲核加成反应。

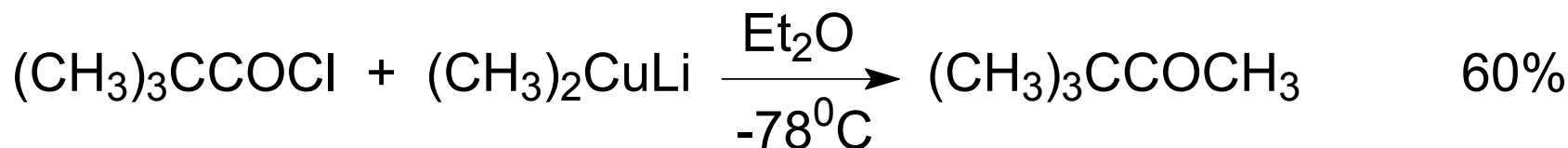
例如：



因为酰卤的羰基比酮活泼，所以酰卤过量且反应温度较低时，可以停留在生成酮的阶段，可用来制备酮。

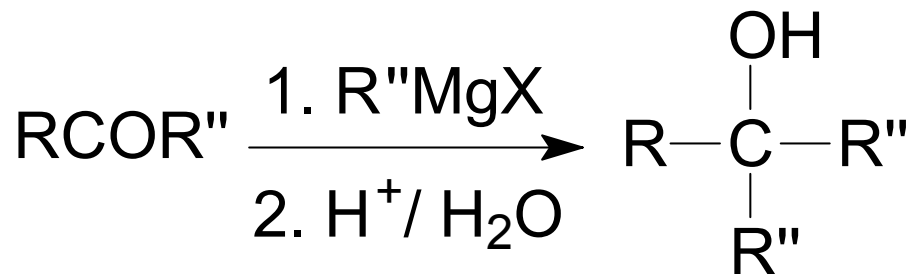
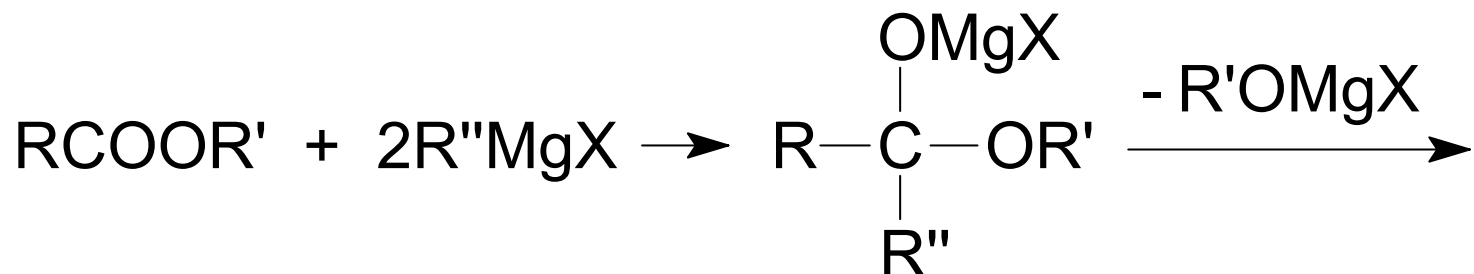


反应性不如格氏试剂的有机金属试剂也能与酰卤迅速反应，产物一般为酮。

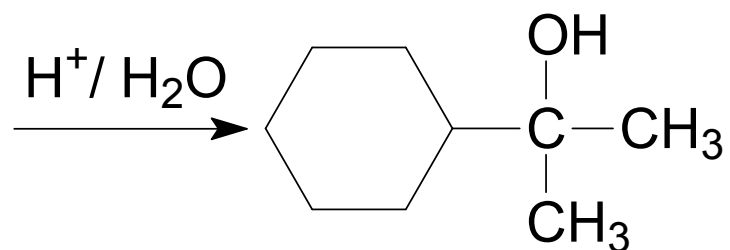
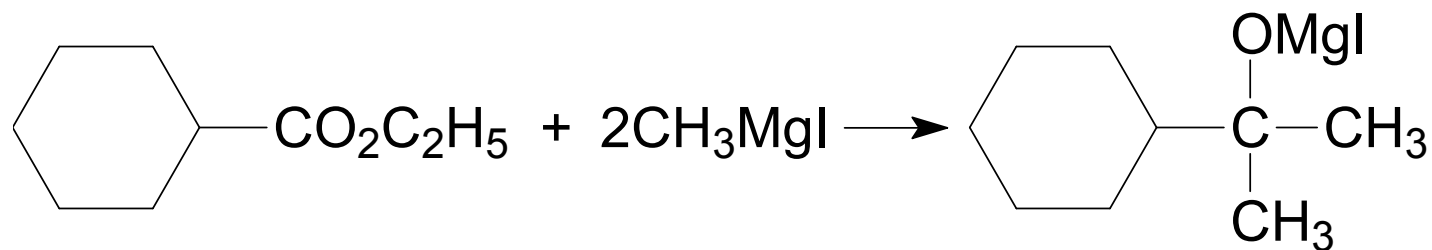


2、酯

酯也容易与活泼的格氏试剂或烷基锂反应，酯的羰基活性比酮差，故反应很难停留在酮的阶段，一般生成的酮会很快与体系中的金属试剂反应生成叔醇。

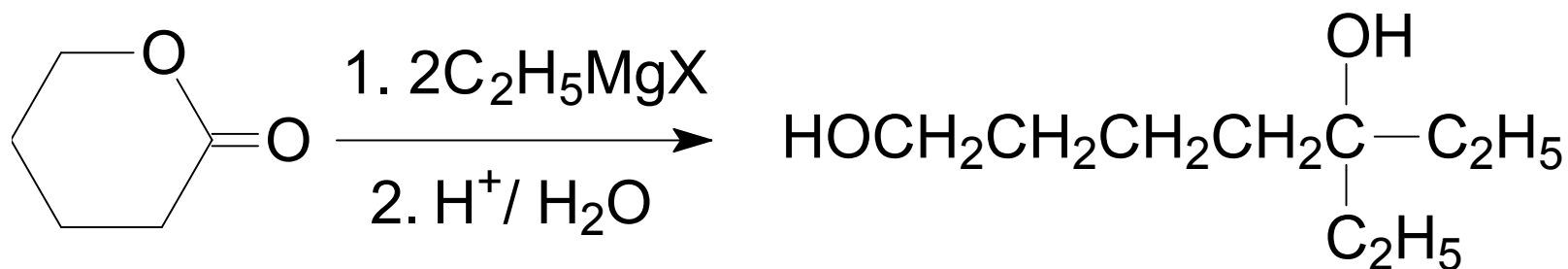


该反应常用于合成具有两个相同烃基的叔醇。

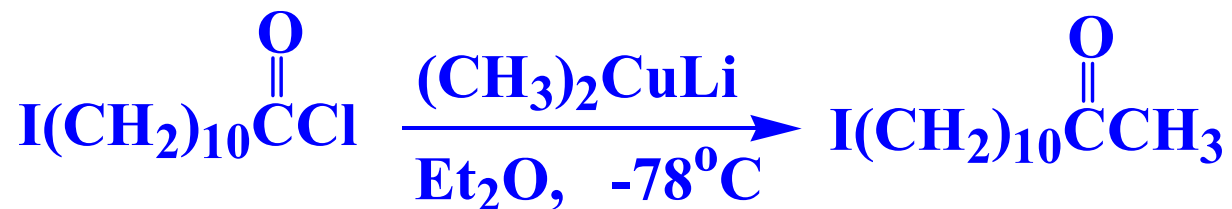


内酯也能发生类似的反应，产物为二醇。

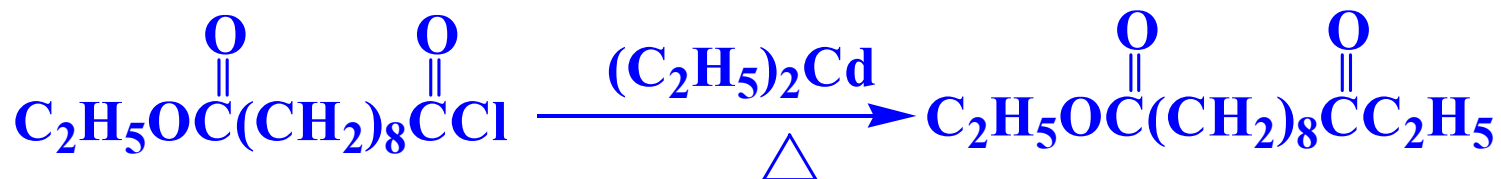
例：



反应性不如格氏试剂的有机金属试剂，一般不与酯反应：



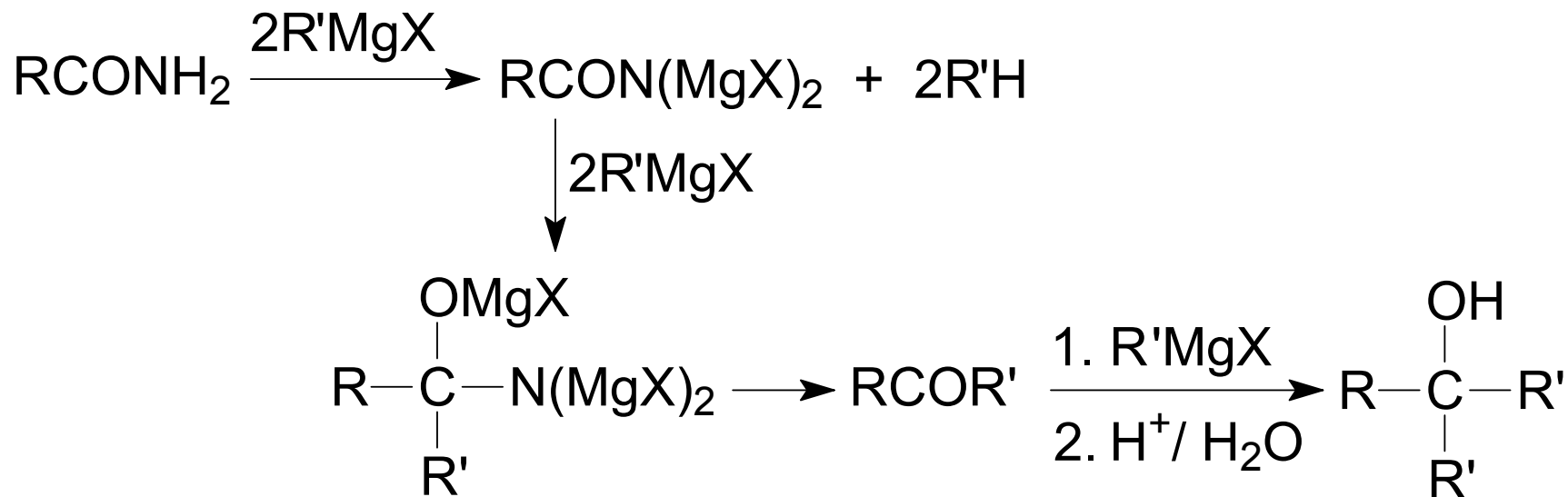
91%



88%

3、酰胺

酰胺分子中含有活泼氢，可使格氏试剂分解，因此要使1摩尔酰胺转变成3°醇，需4摩尔的格氏试剂。



酸酐和酰胺也能与有机金属化合物反应，但消耗有机金属化合物较多，一般不用它们进行合成。

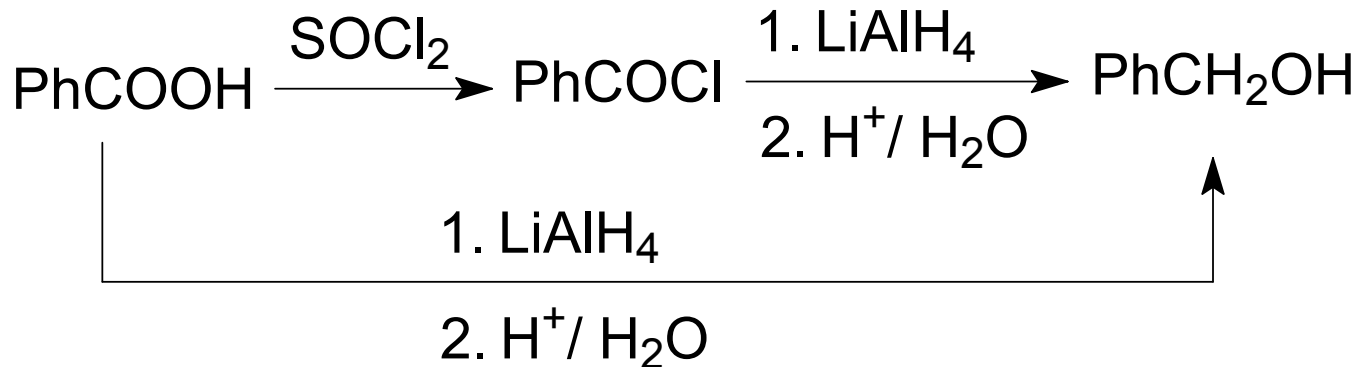
羰基化合物与有机金属化合物的反应归纳

	$R'MgX$	$R'Li$	R'_2CuLi	R'_2Cd
$RCOOH$	$RCOOMg$	$RR'C=O$	—————	—————
$RCOX$	RR'_2C-OH $RR'C=O$	RR'_2C-OH $RR'C=O$	$RR'C=O$	$RR'C=O$
$(RCO)_2O$				
$RCHO$	$1^\circ ROH$ $2^\circ ROH$	同左	同左 (慢)	同左 (慢)
$R_2C=O$	$3^\circ ROH$	同左	同左 (慢)	同左 (慢)
$RCOOR''$	$2^\circ ROH$ $3^\circ ROH$	同左	—————	—————
RCN	$RR'C=O$	同左	—————	—————
$RCONH_2$				

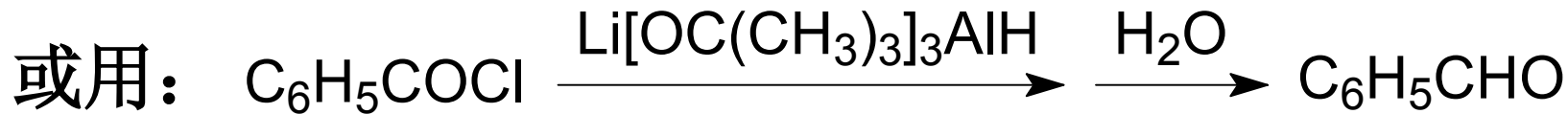
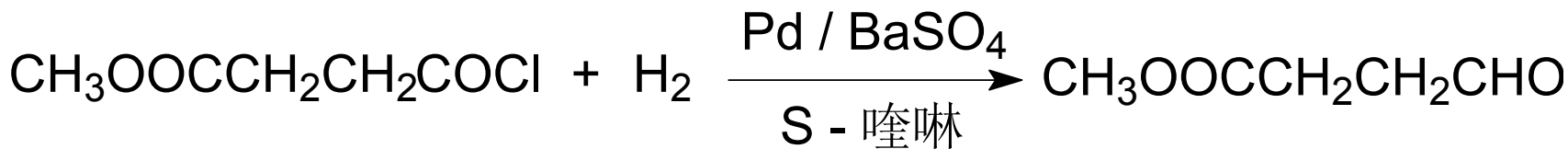
三、还原反应

1、酰卤

酰卤能被 LiAlH_4 还原为伯醇。由于相应的酸可以直接被 LiAlH_4 还原为醇，故该反应很少用于合成。



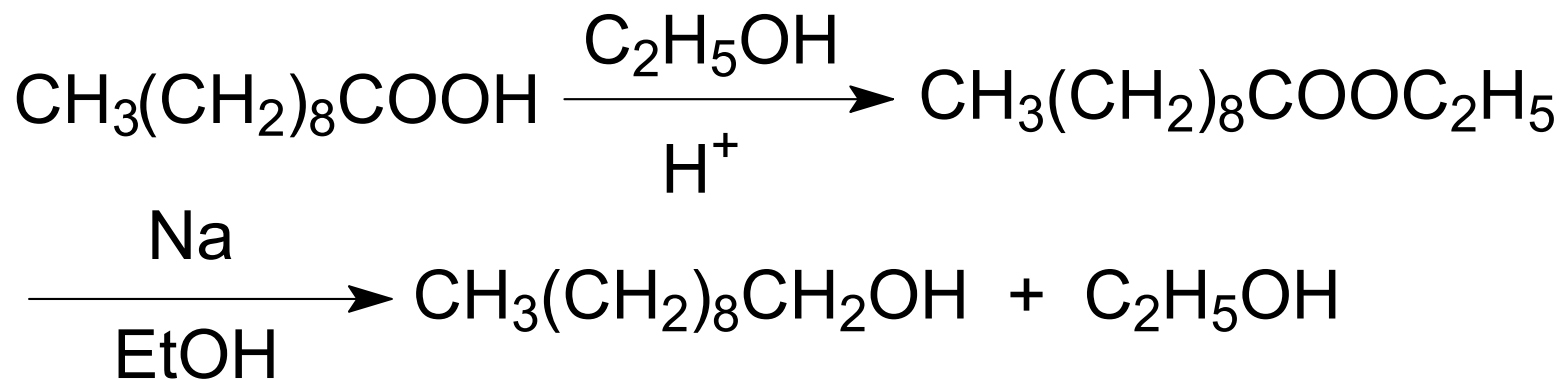
有合成价值的还原是**Rosenmund**还原。



2、酯

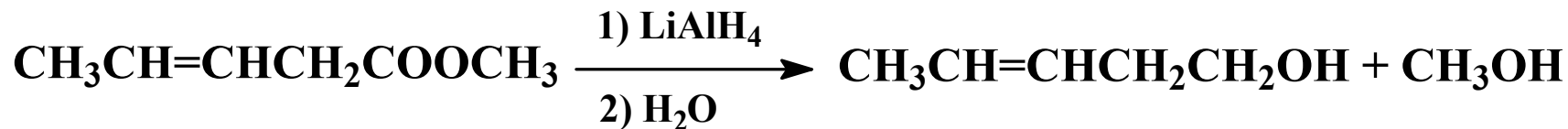
酯可用多种方法还原。

A. 单分子还原, 用**Na-ROH**处理, 可被还原为醇。



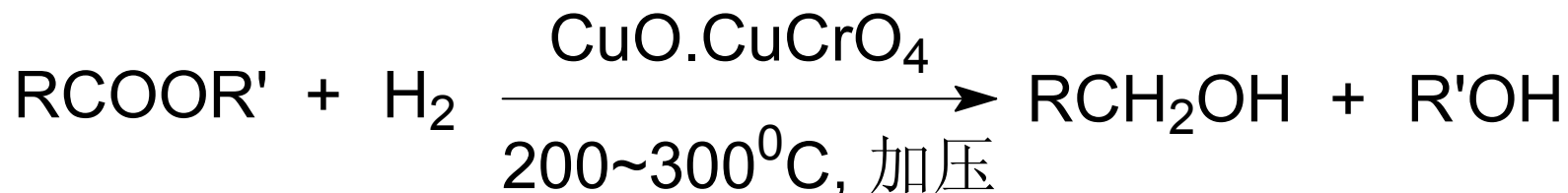
该方法称为**Bouveault-Blanc**还原法, 适用于大规模制备。

B. 用LiAlH₄还原



这是一个常用的实验室制备方法。

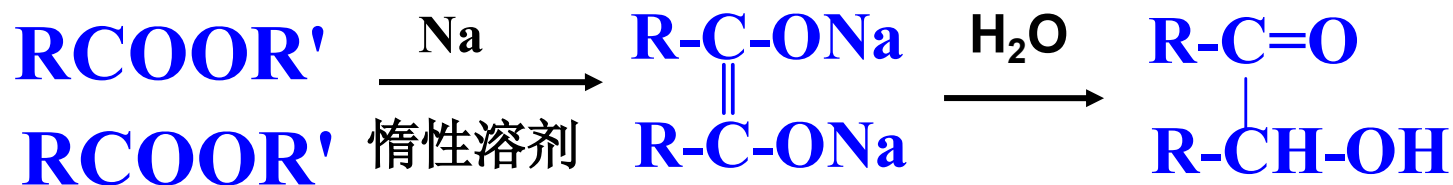
C. 催化氢解



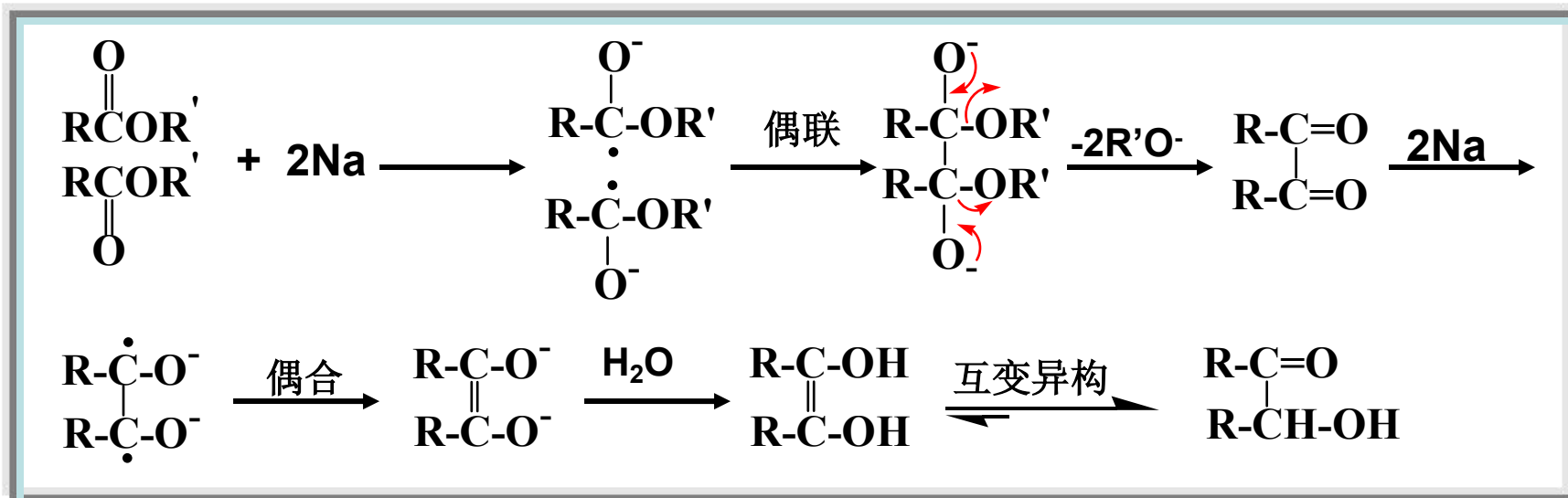
铜铬催化剂是应用较广的催化剂。反应过程中，双键可
同时被还原，该反应大量用于催化氢解植物油和脂肪，
已取得长链的醇，用来合成洗涤剂、化学试剂等。

D. 酯的双分子还原：酮醇反应（偶姻反应）

在**惰性溶剂**中，用金属钠将脂肪酸酯还原成 α -羟基酮的反应。



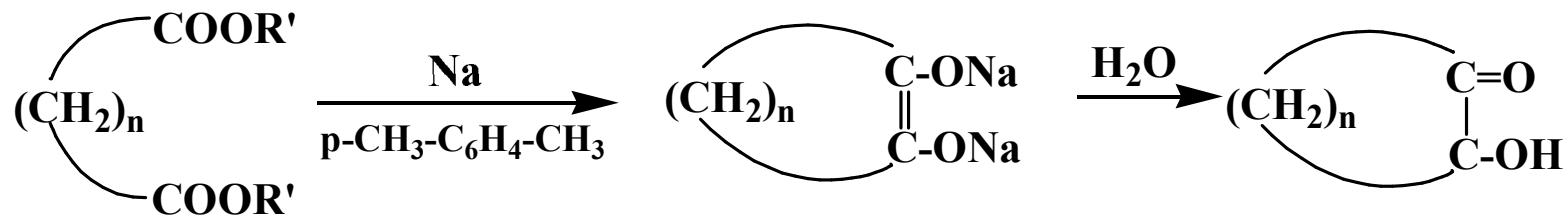
反应机理：



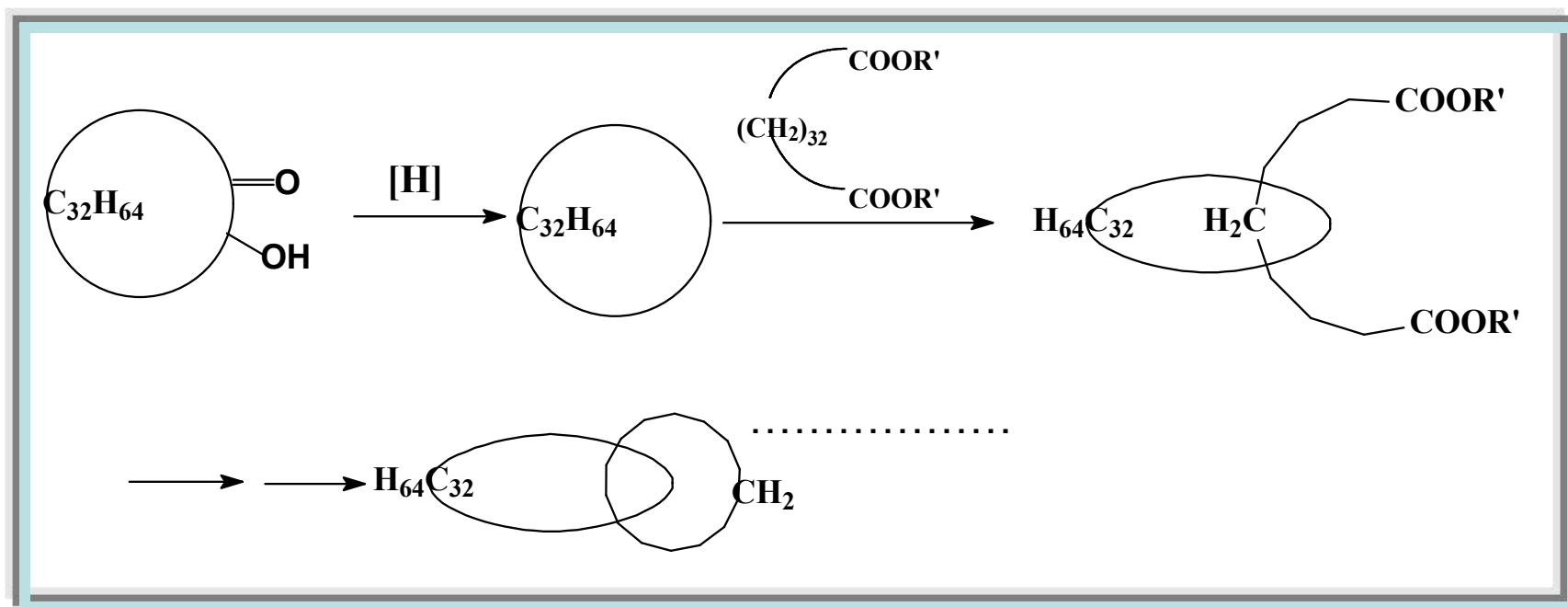
应用:

A 制备 α -羟基酮

B 制备 α -羟基环酮

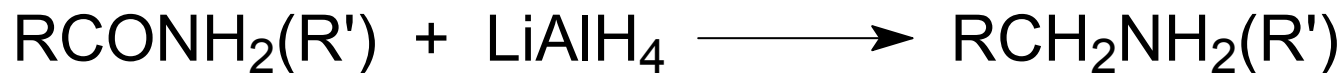


C 制备索烃

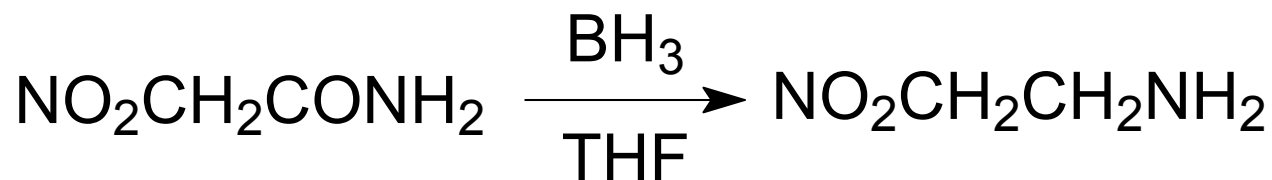


3、酰胺

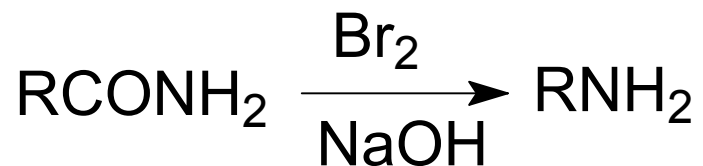
A. 酰胺可用LiAlH₄还原成胺



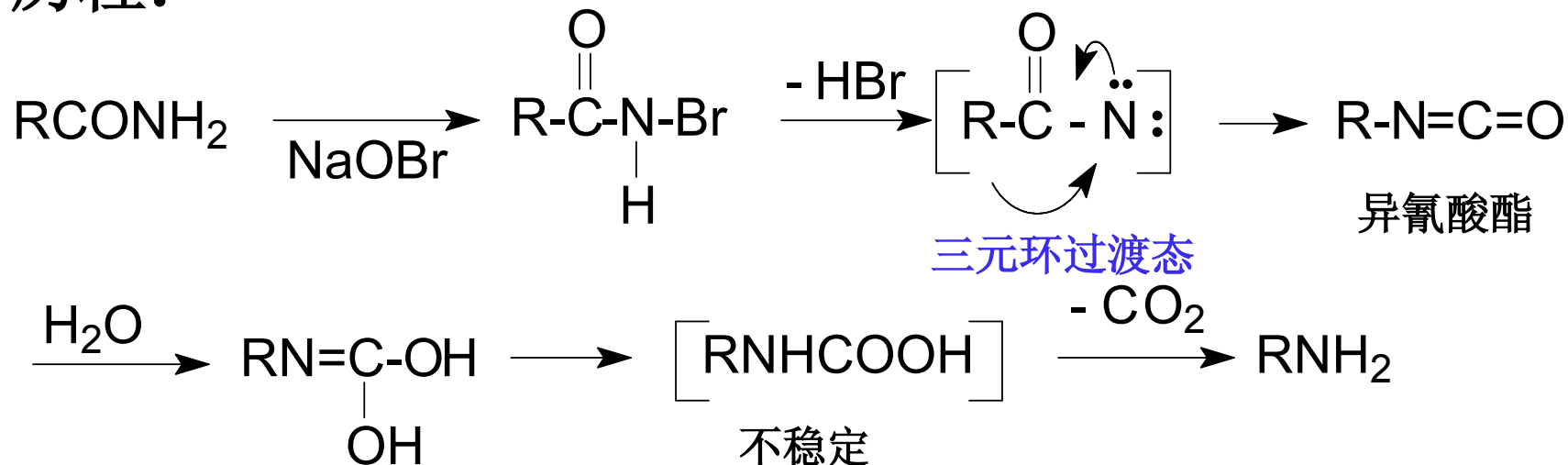
B. 如用BH₃作还原剂比LiAlH₄更优越，反应较快且具有选择性，-NO₂，-CN等不受影响：



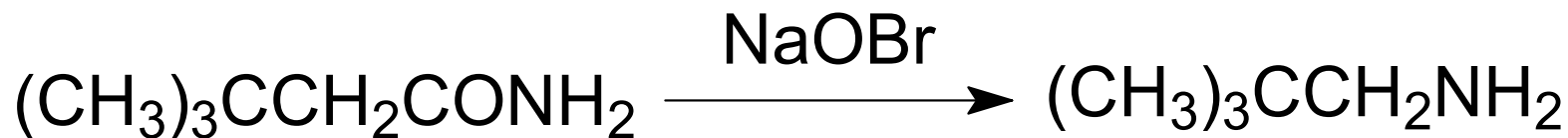
C. Hofmann降解反应



历程:

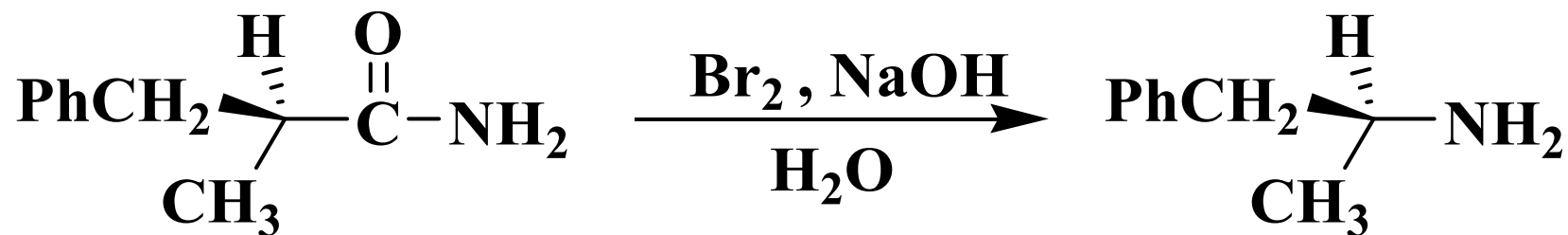


该反应产率较好，产物较纯。

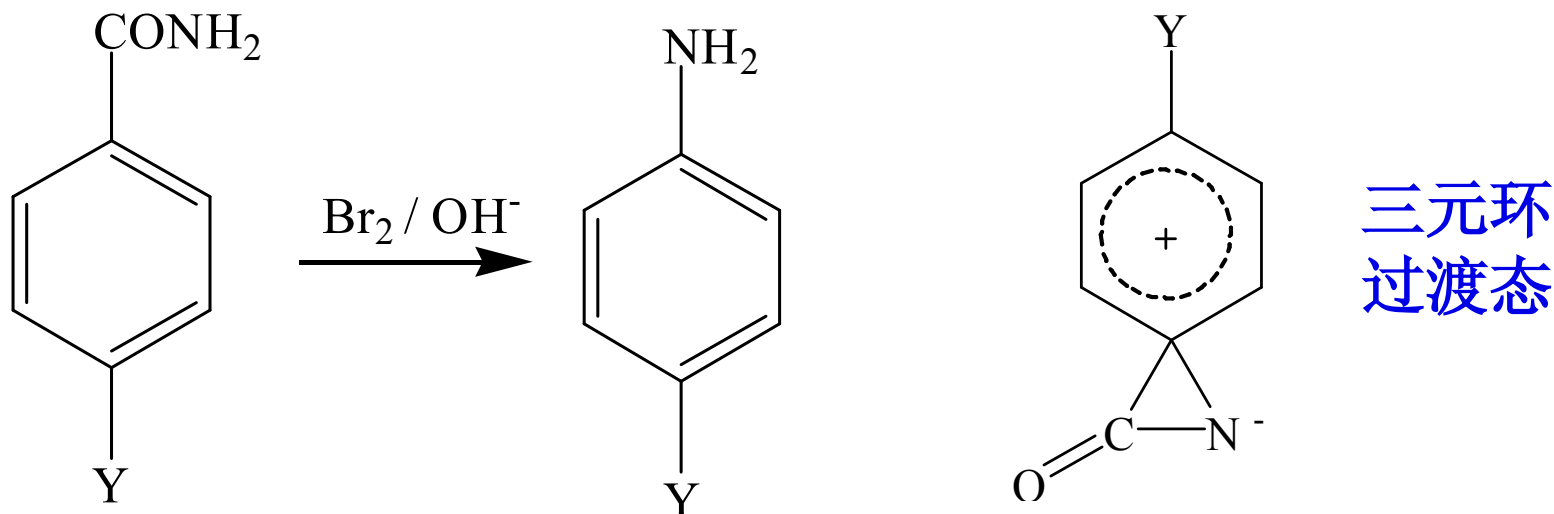


94%

当手性酰胺进行反应时，保持手性构型不变。



芳香酰胺重排得到芳香胺，当芳环上连有不同取代基时，重排速度受到影响。

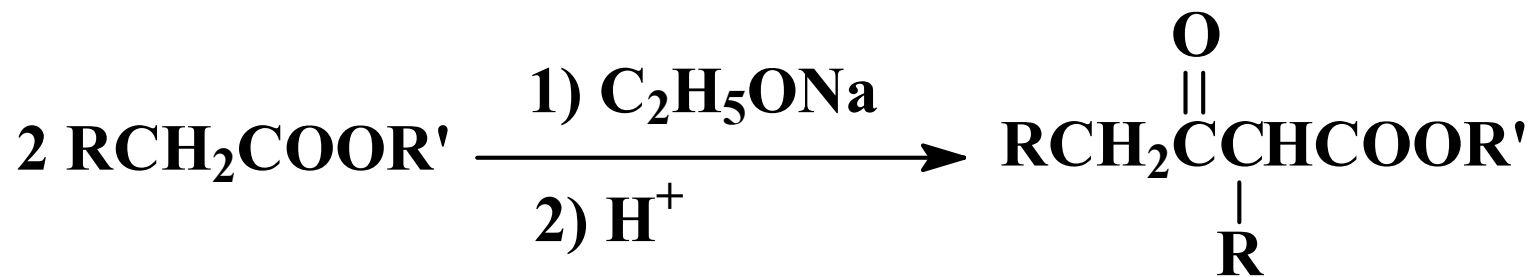


给电子基加速反应，吸电子基速度减慢

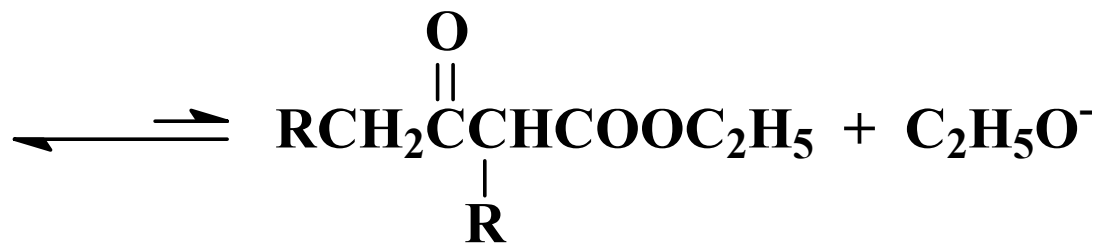
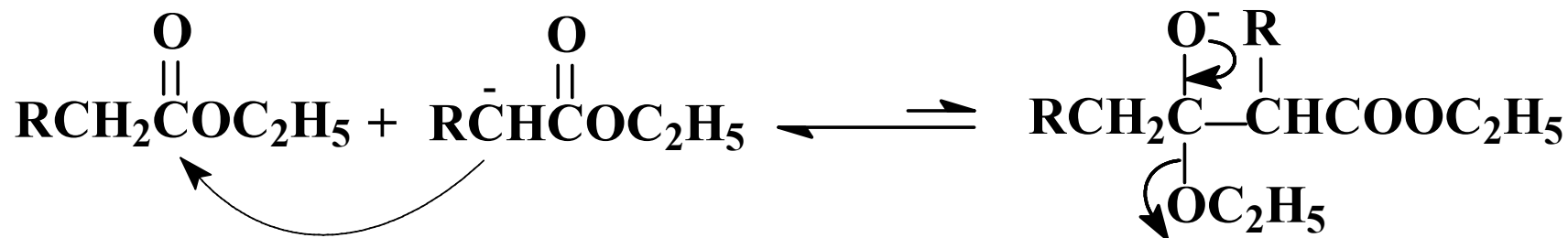
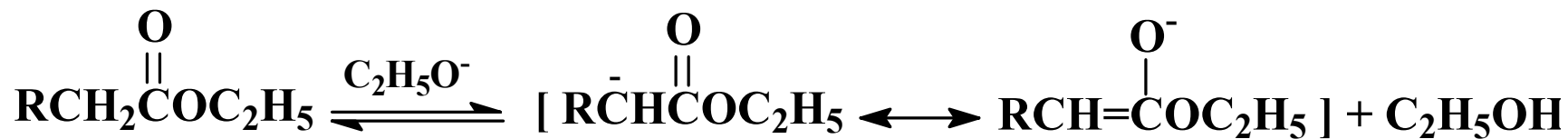
四、酯缩合反应

1、缩合反应

具有 α -H的酯呈现一定酸性，在RONa作用下生成 α -C负离子，该负离子对另一酯的羰基进行亲核加成-消去反应（取代反应）生成 β -酮酸酯，这个反应叫作Claisen酯缩合。

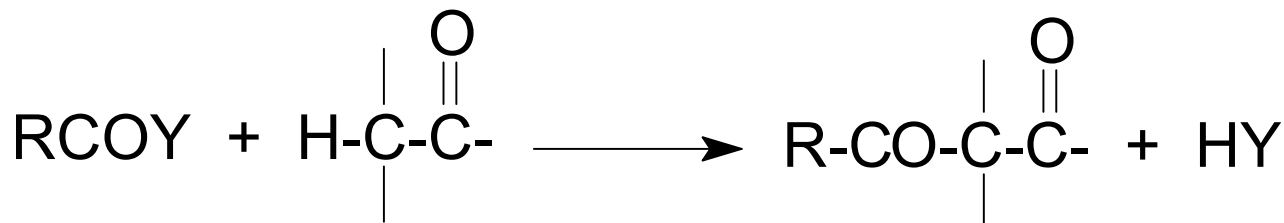


机理:



酯缩合反应的本质是 α -H的一个反应类型，如用含 α -H的醛、酮代替一部分酯，用 RCOCl , $(\text{RCO})_2\text{O}$ 代替另一部分酯，结果发生相同的反应。

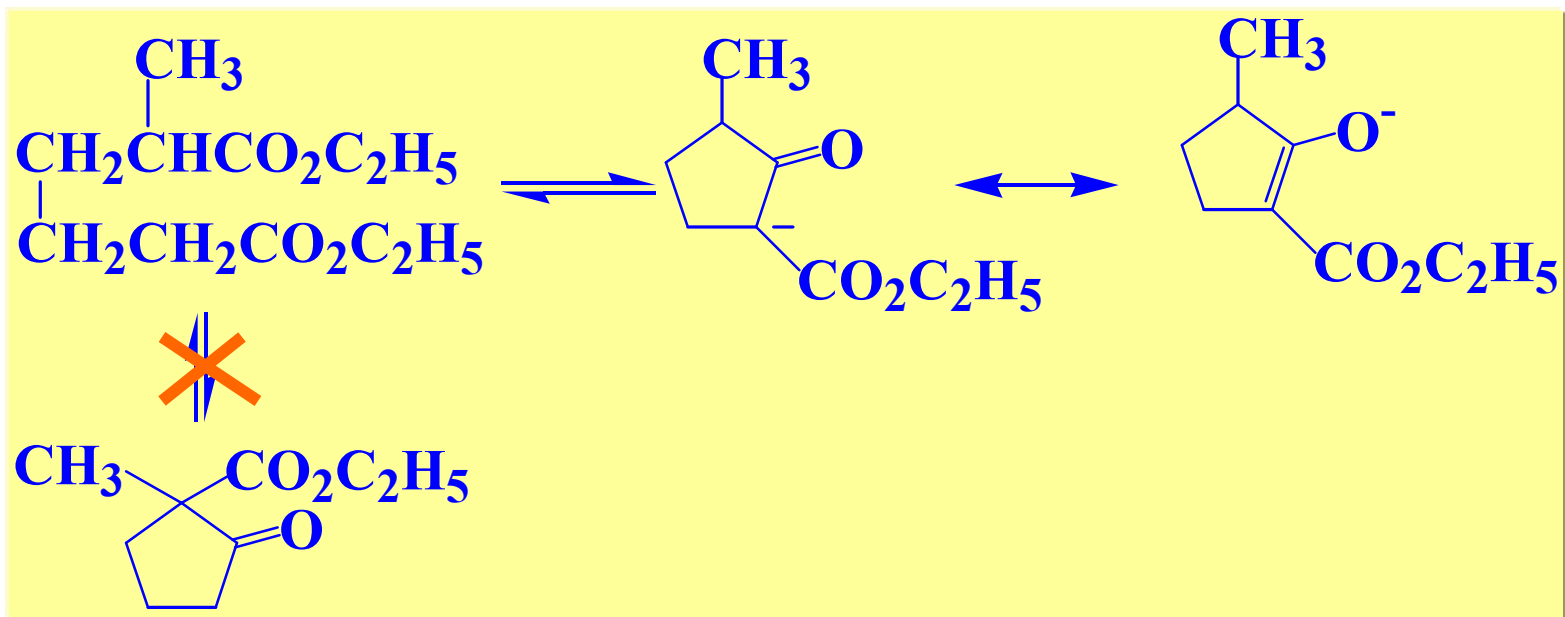
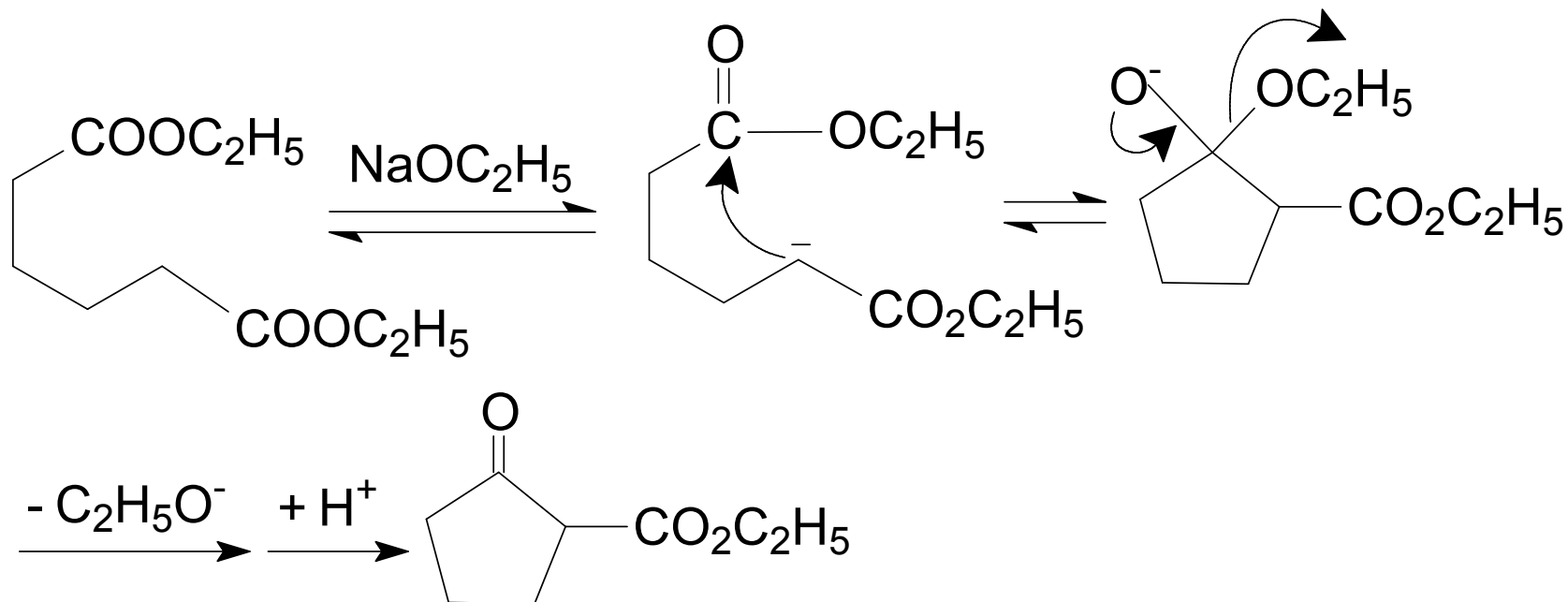
通式：

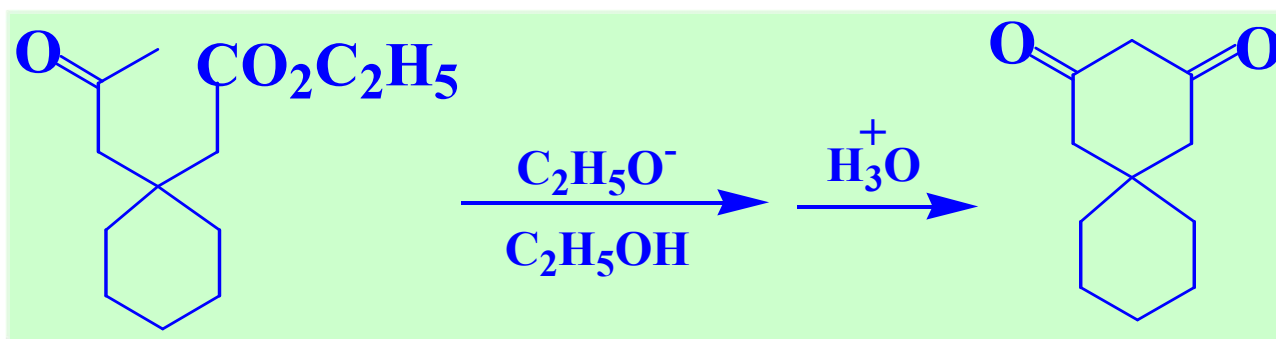
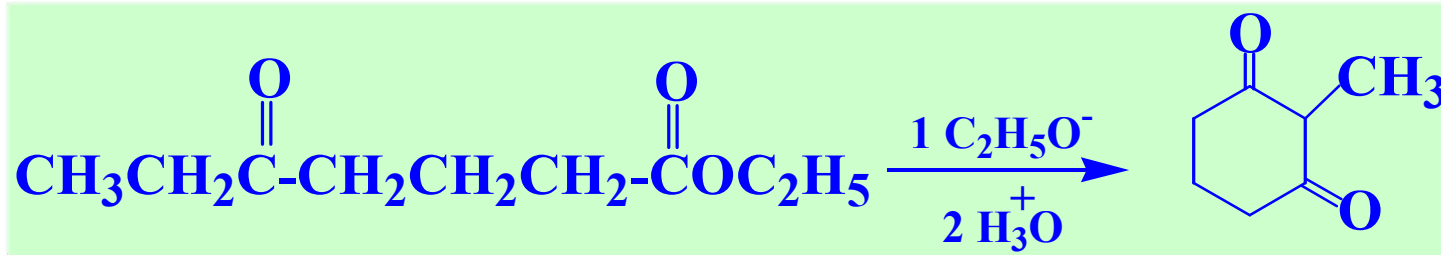


酯、酰卤、酸酐
(提供酰基)

酯、醛或酮
(提供 α -H)

应用：适当位置的开链双酯在 RONa 存在下可以进行分子内酯的缩合，该反应叫作**Dieckmann缩合**，常用来合成五、六元环化合物。

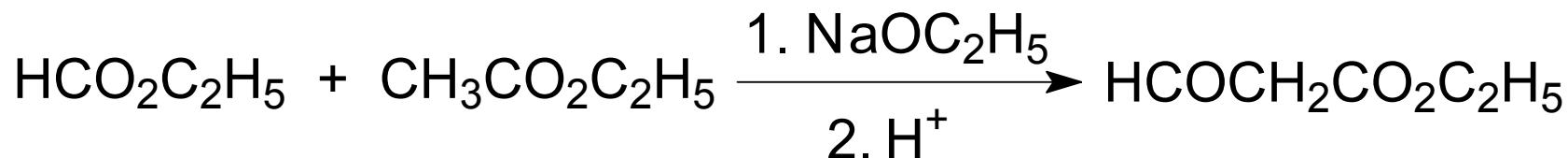




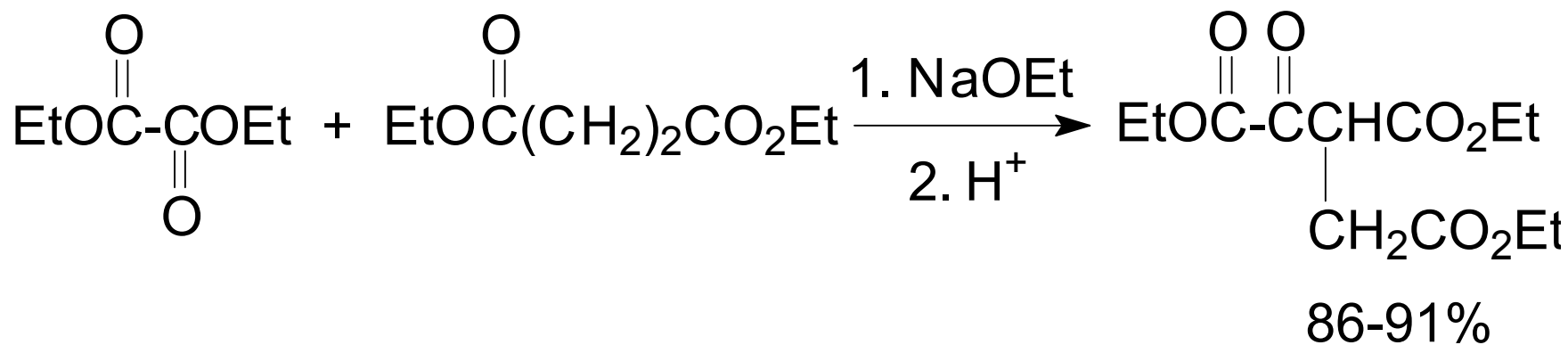
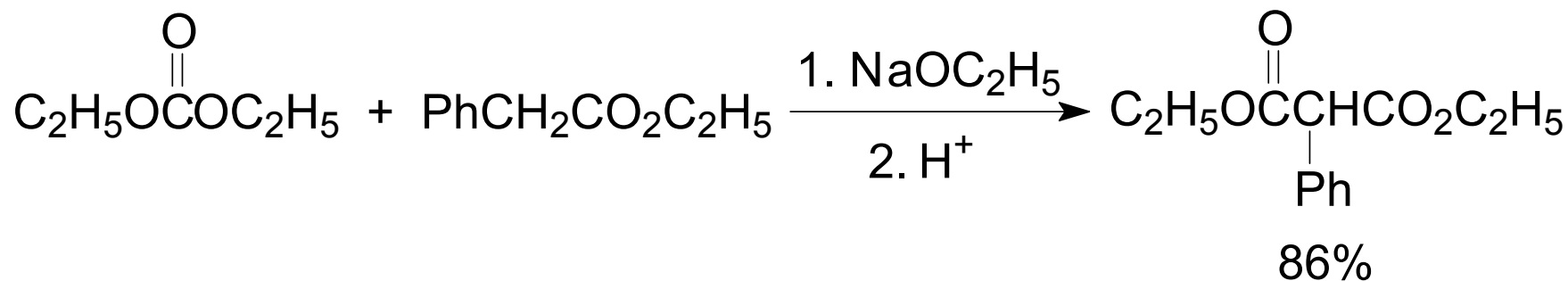
2、交叉酯缩合

两个相同酯缩合，产物较单一，若两个不同的具有 α -H的酯缩合，则会得到四种缩合产物，由于分离困难，这样所得的产物没有多大用途；

但无 α -H的酯与一个有 α -H的酯缩合，所得的产物都只有两种，并可控制只得到一种混合酯的产物，这种缩合称为交叉酯缩合，这种交叉酯缩合反应在合成上是有用的。

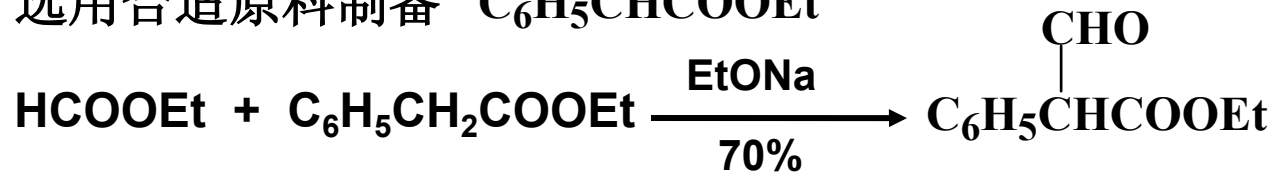


如无 α -H的酯：甲酸酯、苯甲酸酯、碳酸酯和草酸酯等可与其它有 α -H的酯缩合，它们在反应中提供羰基，在另一酯的 α -位导入相应酰基。

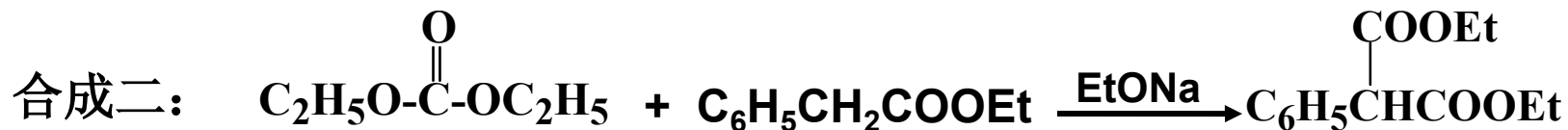
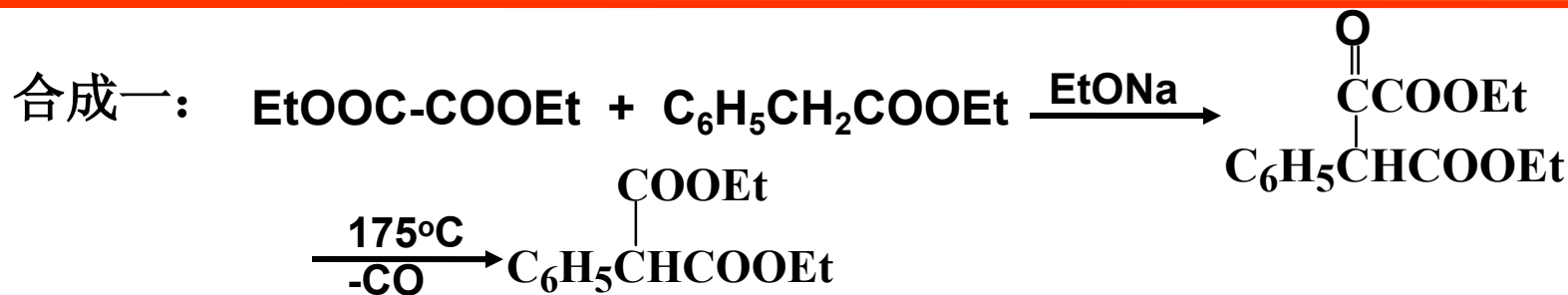


应用:

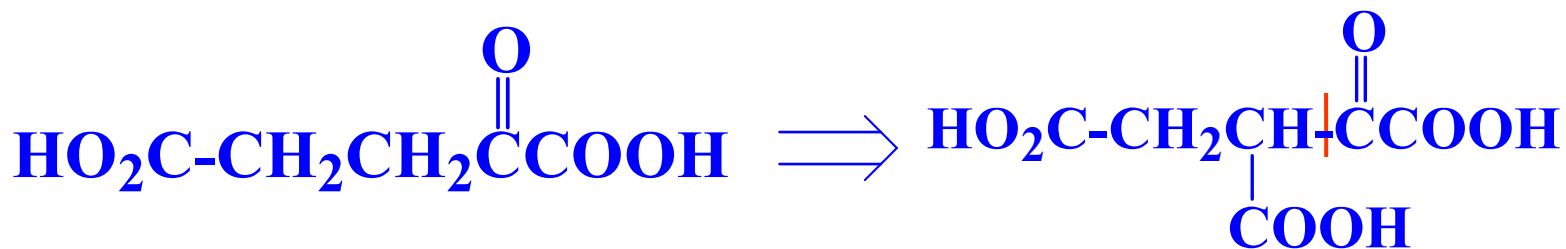
例1. 选用合适原料制备 $\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{CHO}}{\text{CH}}\text{COOEt}$



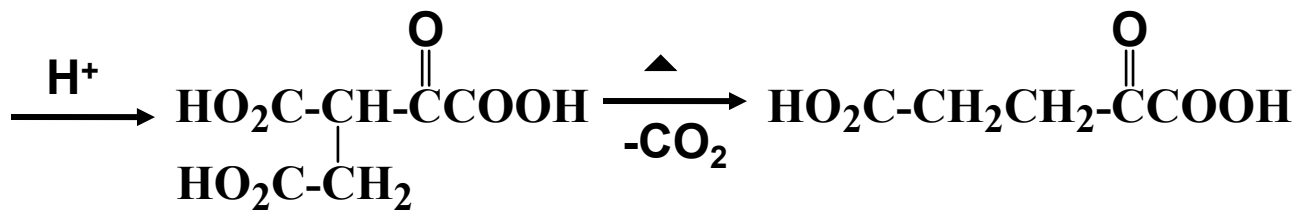
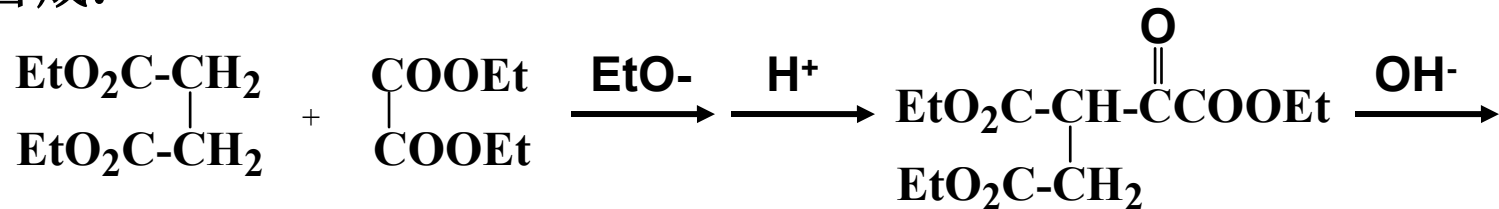
例2. 选用合适的原料制备 $\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{COOEt}}{\text{CH}}\text{COOEt}$



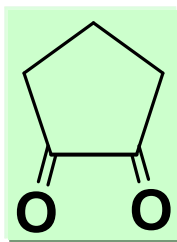
例3. 选用合适的原料合成



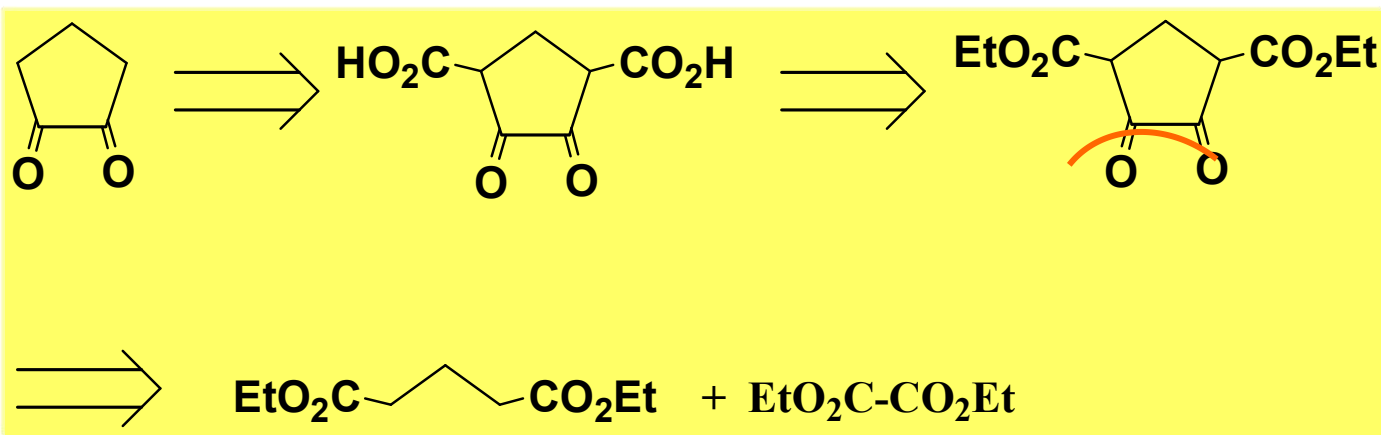
合成:



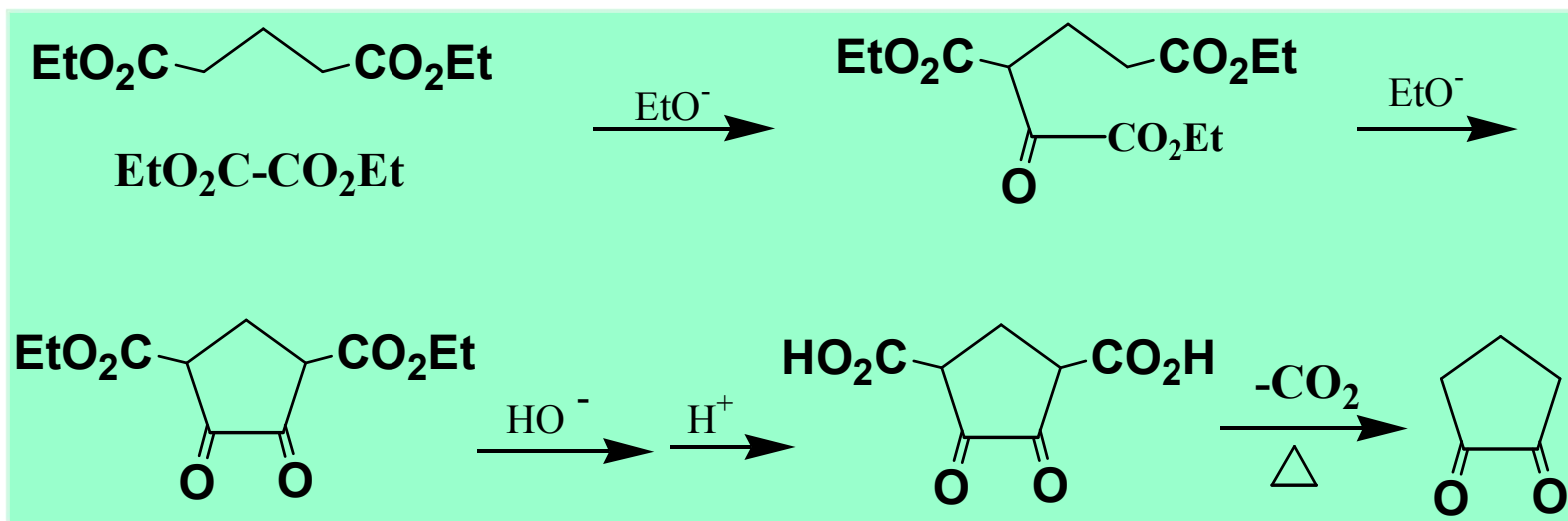
例4. 选用合适的原料合成



逆合成分析:

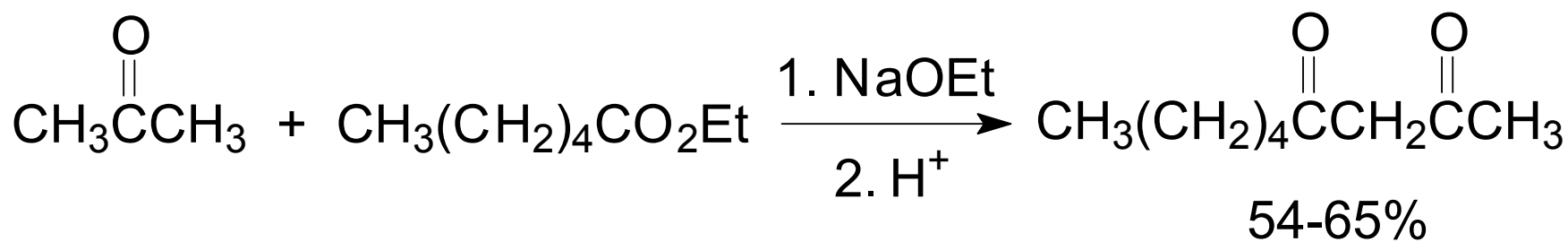


合成:

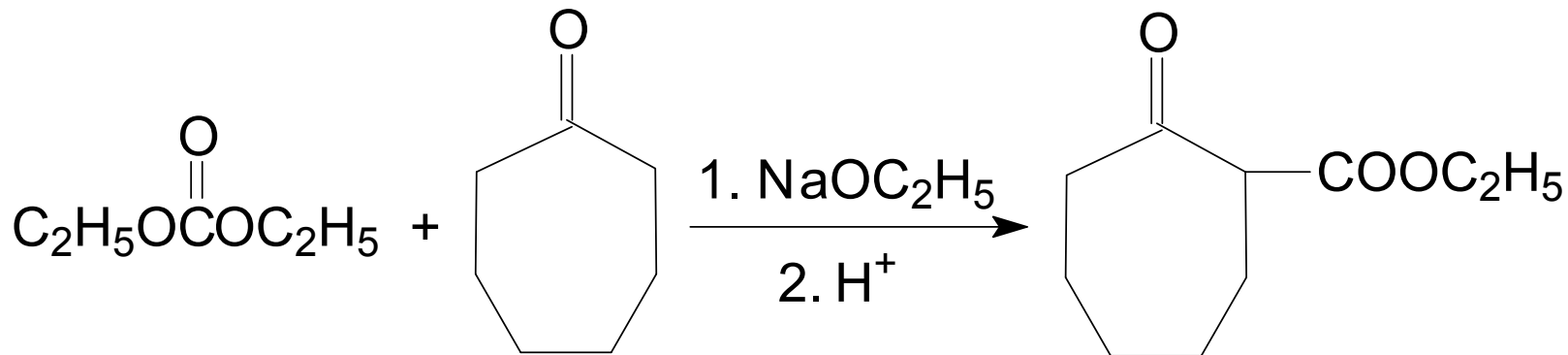


3. 酮酯缩合

当将具有 α -H的酯与酮一起用强碱处理时，由于酮的 α -H酸性比酯强（ $pK_{a_{\text{酮}}}$ 20, $pK_{a_{\text{酯}}}$ 24.5），故反应中酮生成 α -C，结果是酯酰基导入酮的 α -位。

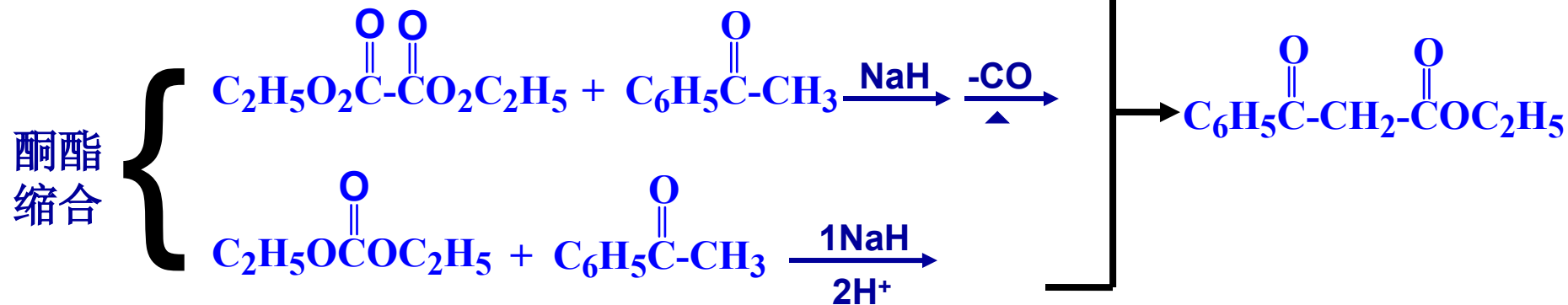
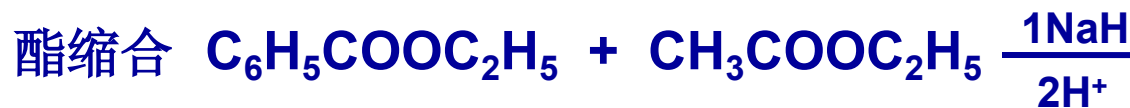
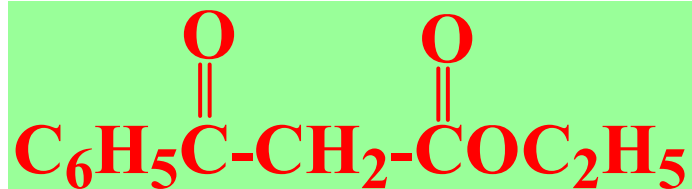


无 α -H的酯与酮缩合产物更为单一。



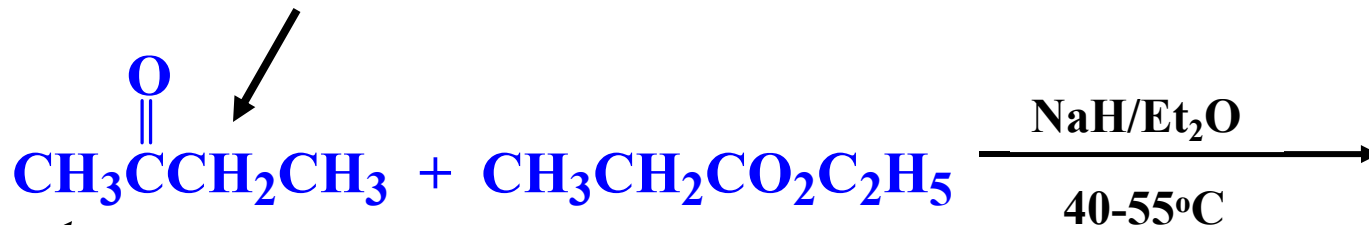
应用:

例 1. 选用合适的原料合成

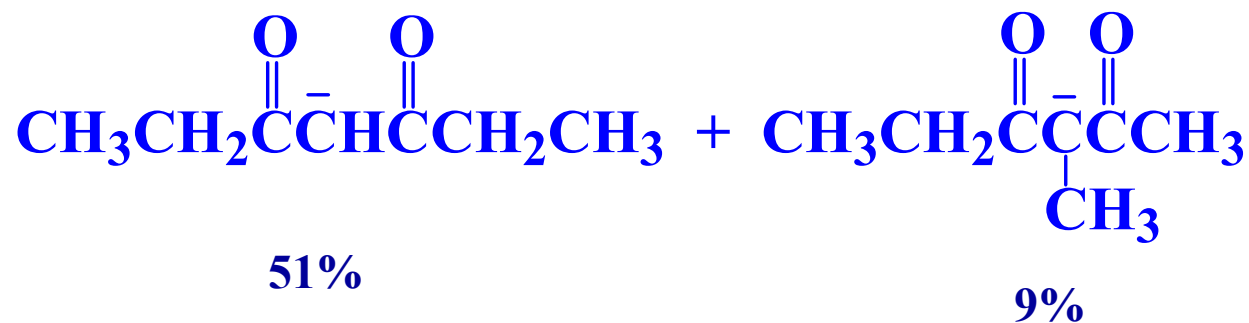


例 2

稳定性好，对热力学有利。



酸性大，空阻小对动力学有利。



五、烯酮的制备和反应

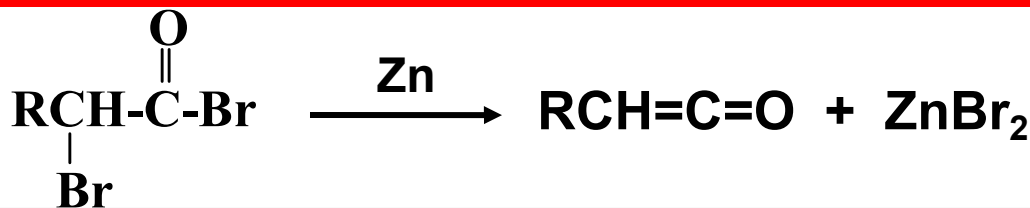
1、定义 羧酸分子内失水后的生成物称为烯酮。

最简单的烯酮是乙烯酮。

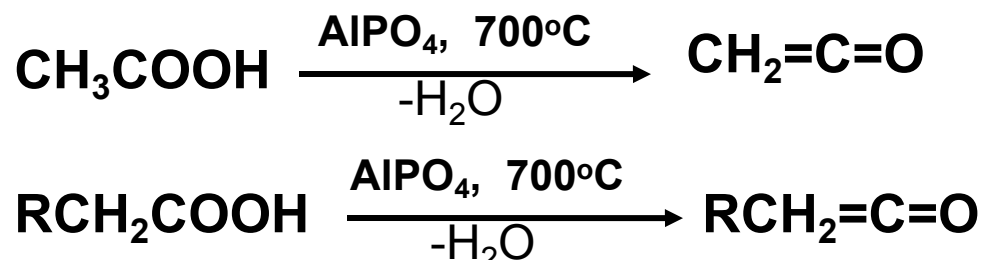


2 烯酮的制备方法:

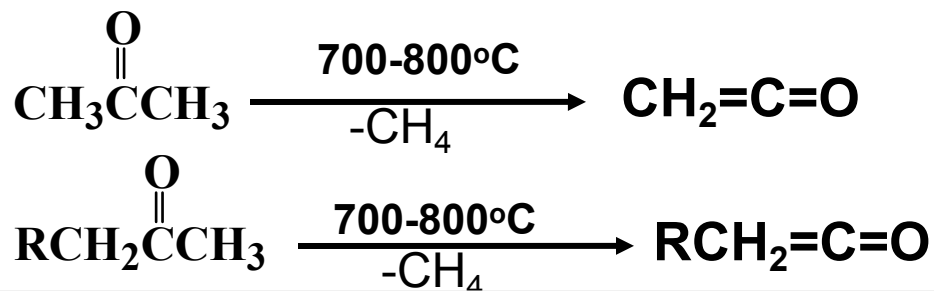
(1) α -溴代酰溴脱溴



(2) 羧酸的脱水

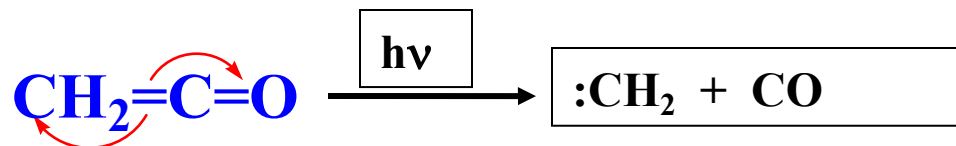


(3) 甲基酮脱甲烷



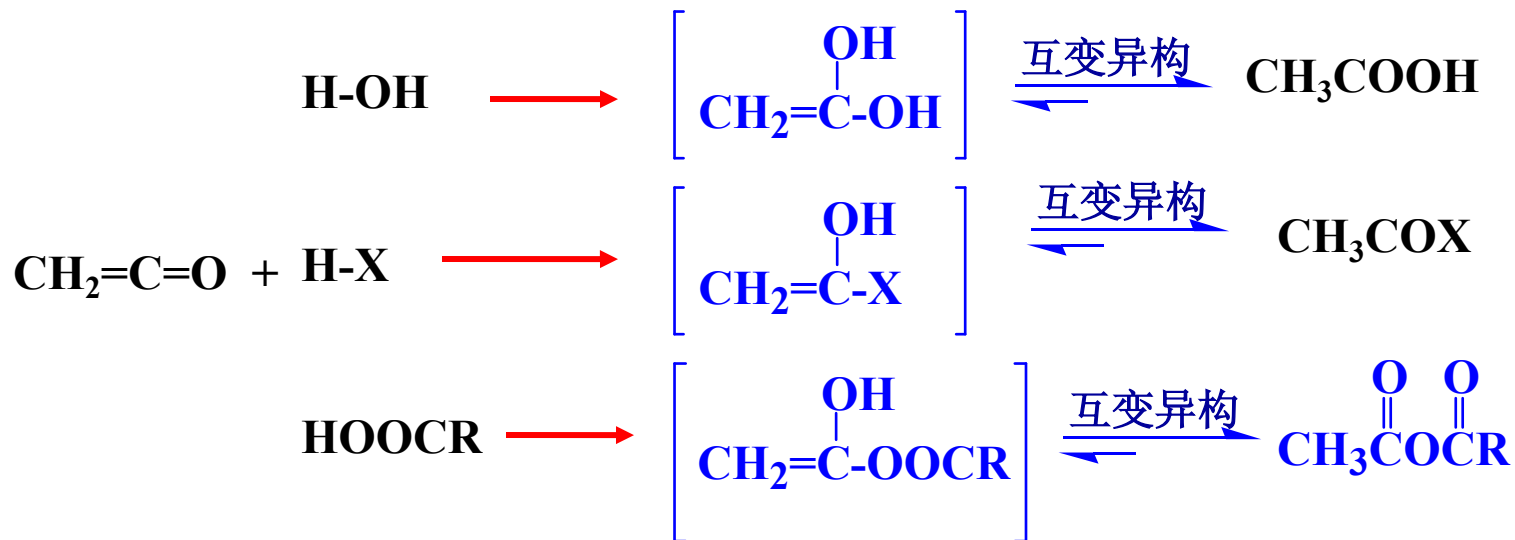
3. 烯酮的反应

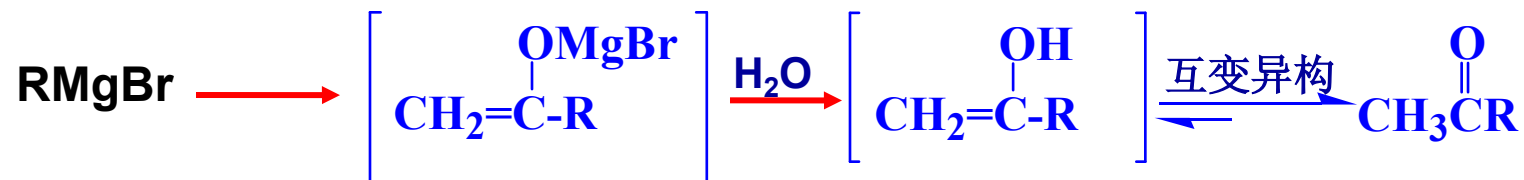
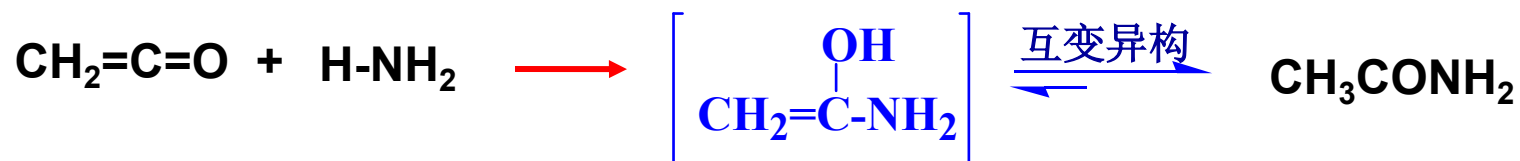
(1) 形成亚甲基卡宾的反应



(2) 发生羰基的一般反应。

(两个 π 键成正交, 互不共轭, 可各自进行反应)

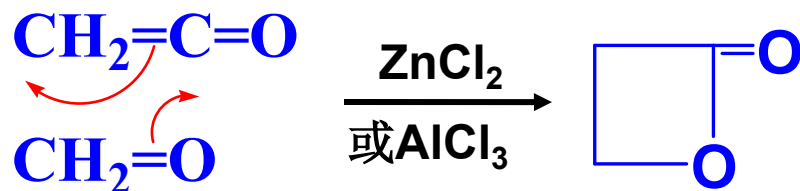




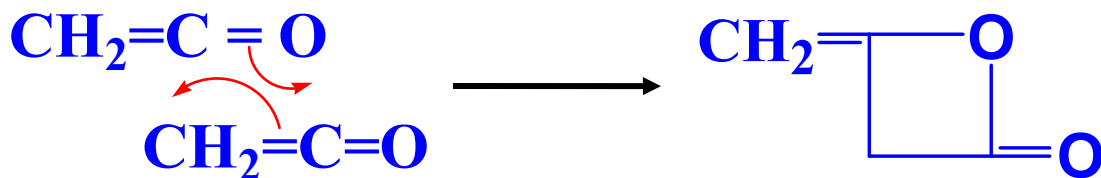
氢加在氧上，其余部分加在碳上。

(3) 烯酮和甲醛的反应和乙烯酮的二聚

A. 乙烯酮与甲醛反应形成 β -丙内酯



B. 乙烯酮二聚形成取代的 β -丙内酯



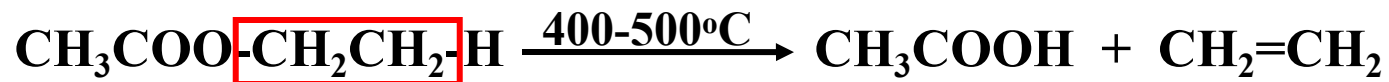
这也是乙烯酮的储存方式。

六 酯的热解（裂）

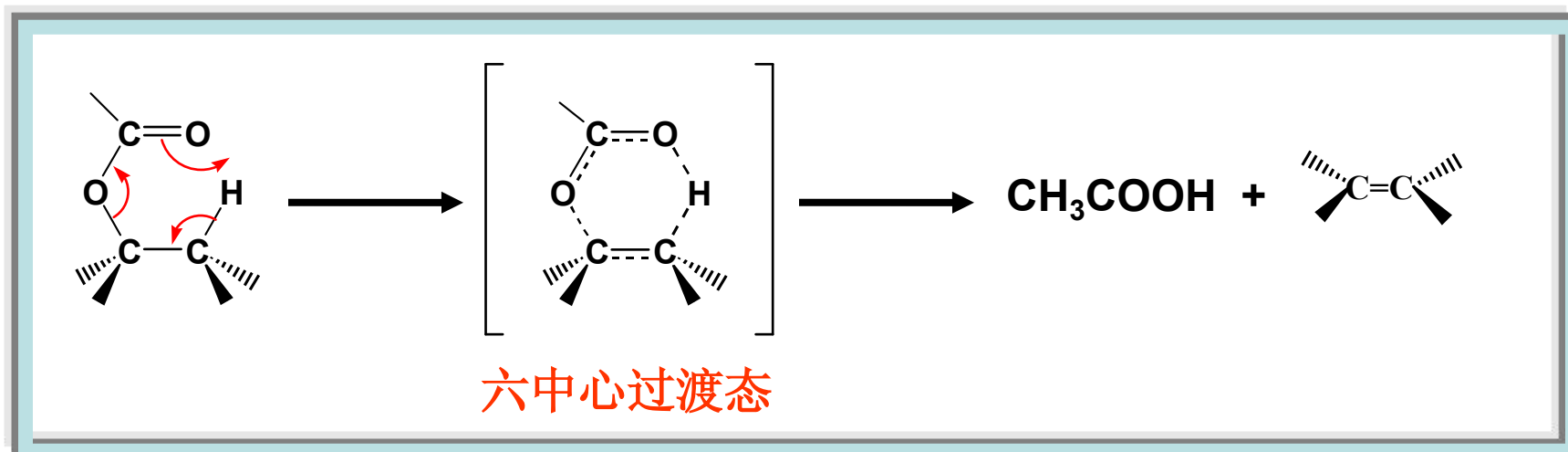
1 酯的热解

(1) 定义：

酯在400~500℃的高温进行热裂，产生烯和相应羧酸的反应称为酯的热解。

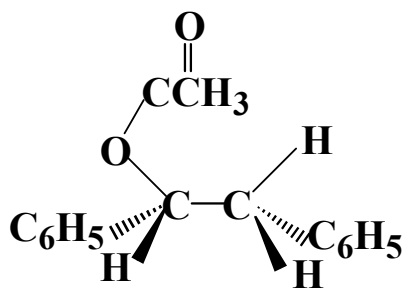
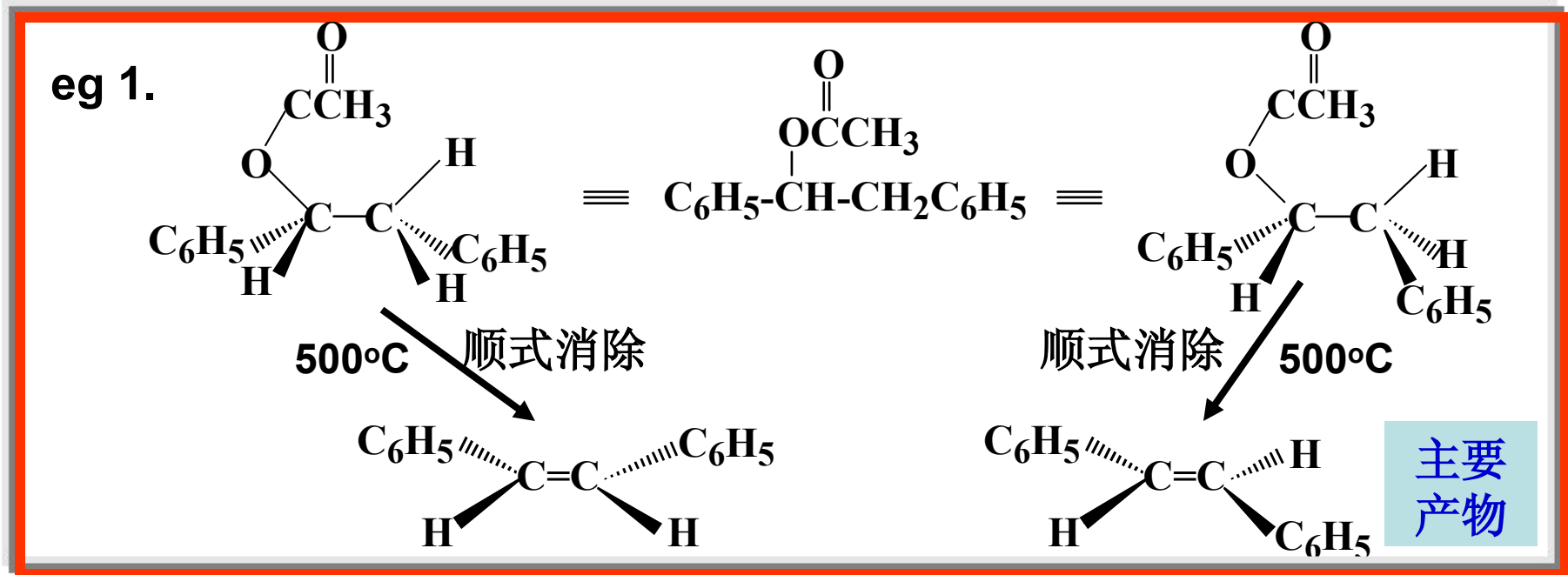


(2) 反应机理:

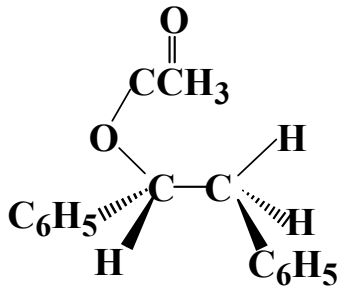


- * 消除反应是通过一个**六中心过渡态**完成的。
- * 反应机理说明：消除时，与 α -C相连的酰氧键和与 β -C相连的H处在同一平面上，发生**顺式消除**。

* 部分重叠式构象比全重叠式构象稳定，因此以部分重叠式构象进行顺式消除而得到的反型产物占多数。



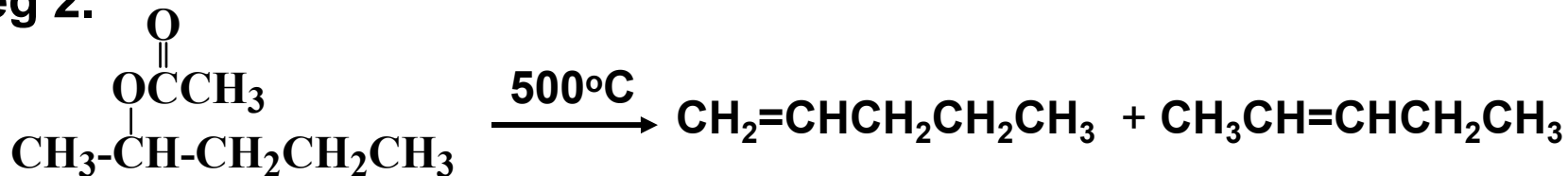
全重叠式



部分重叠式

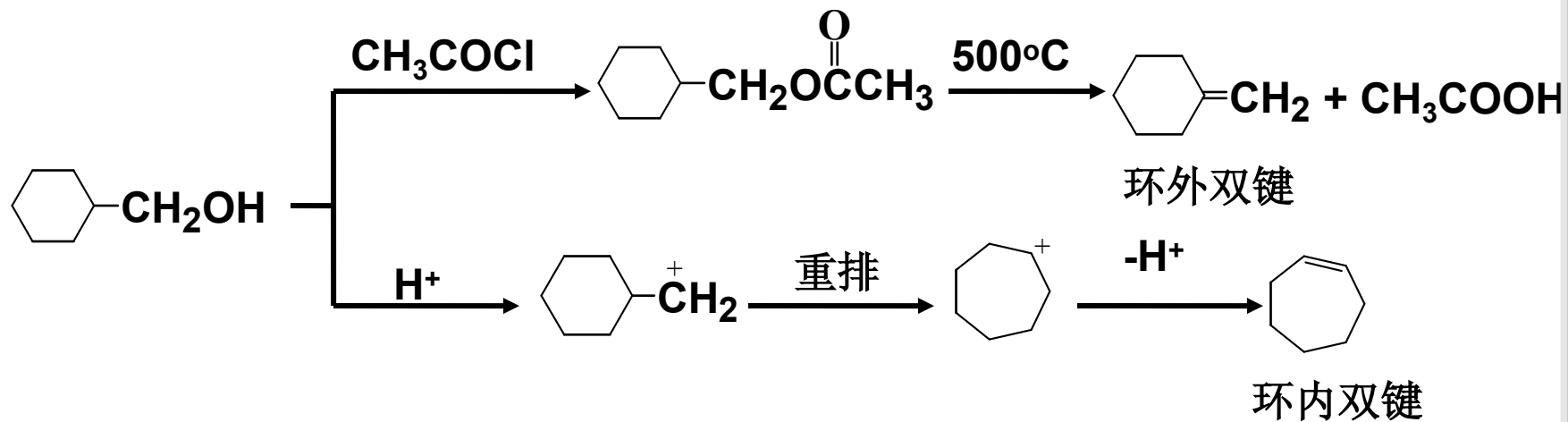
* 当 α -C两侧都有 β -H时，以空阻小，酸性大的 β -H被消除为主要产物。

eg 2.

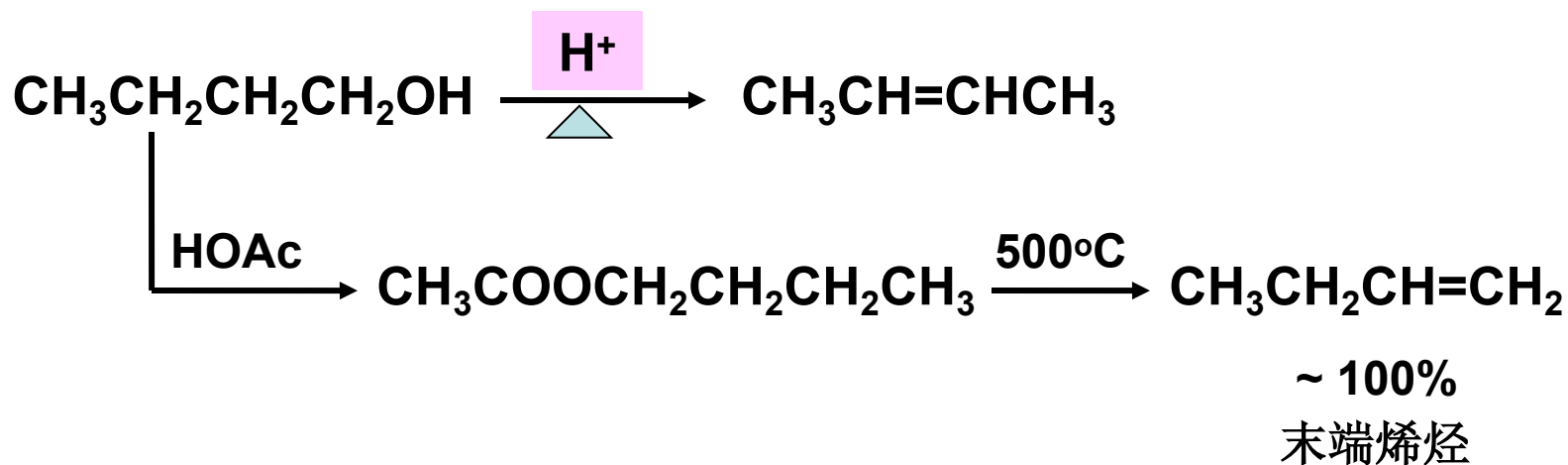


主要产物

eg 3. 以 C1CCCCC1CO 为起始原料, 制备 C1CCCCC1=C 和 C1=CCCCC1



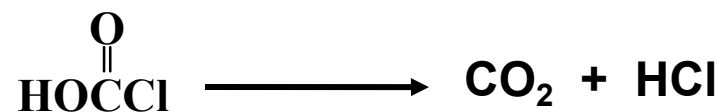
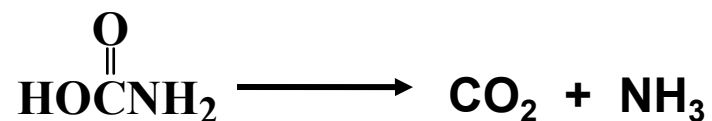
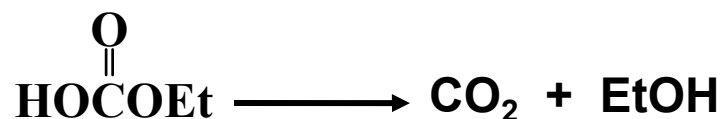
eg 4. 以 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 为原料合成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$



2 碳酸，原(某)酸和黄原酸及其衍生物

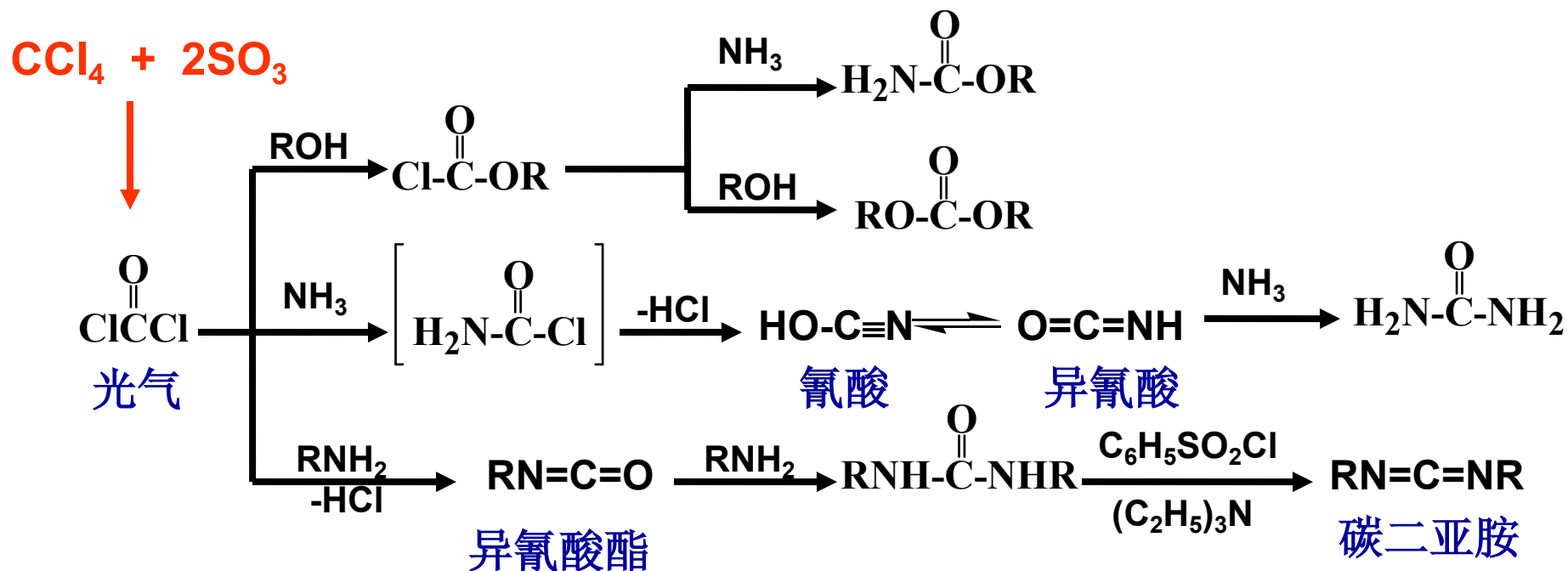
- (1) 碳酸及其衍生物；
- (2) 原（某）酸及其衍生物简介；
- (3) 黄原酸酯及其衍生物。

(1) 碳酸及其衍生物



保留一个羟基的碳酸衍生物均不稳定，易分解。

碳酸衍生物的制备及介绍

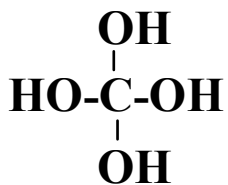


二个羟基均被取代的碳酸衍生物十分有用。

(2) 原(某)酸及其衍生物简解



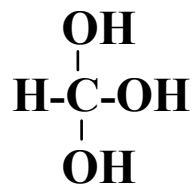
碳酸



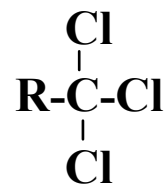
原碳酸



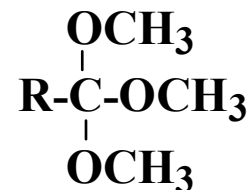
甲酸



原甲酸

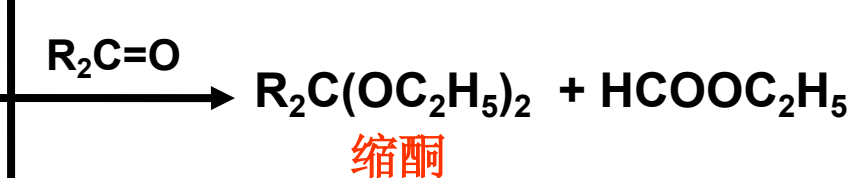
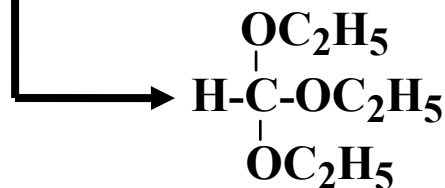


原(某)酸
三酰氯



原(某)酸
三甲酯

原甲酸三乙酯的制备和应用



缩醛

(3) 黄原酸酯及其衍生物

A. 黄原酸酯及其衍生物



黄原酸

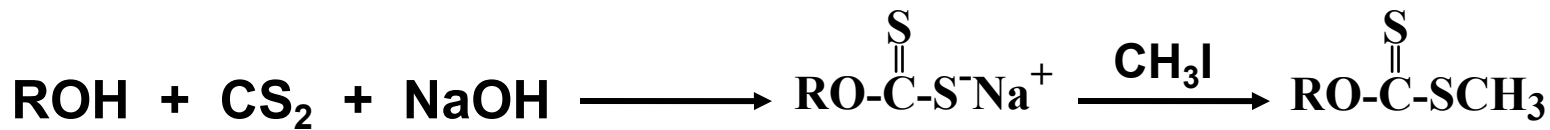


烷基黄原酸盐

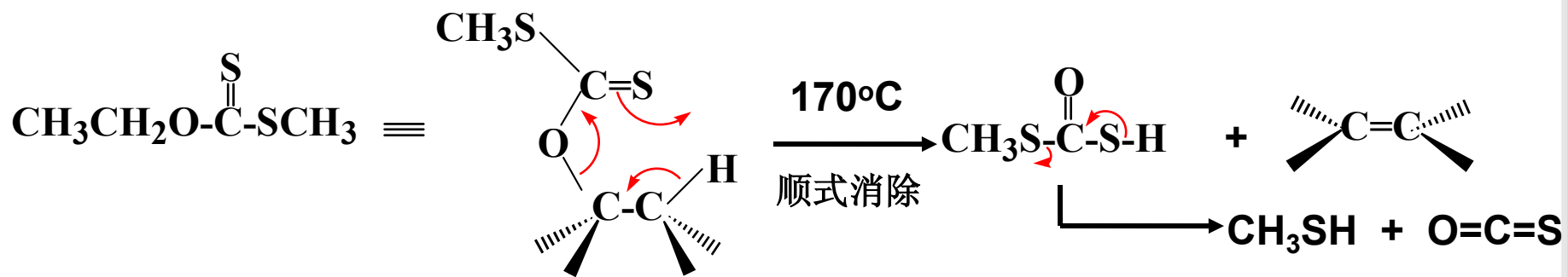


烷基黄原酸甲酯

B. 黄原酸酯的制备



C、黄原酸酯的热裂



D、实例

