



第十章 羧酸衍生物

作者姓名: 刘俊宁 作者单位: 山东医学高等专科学校





目录

- 第一节 羧酸衍生物
- 第二节 油脂和磷脂
- 第三节 碳酸衍生物





学习目标

乙酰乙酸乙酯的互变异构;油脂的皂化反应。

※ 熟悉 羧酸衍生物的水解、氨解、醇解;

生成异羟肟酸铁的反应; 酰胺的特性;

脲的结构和性质。

✓ 了解 酰胺的物理性质;油脂的加成、酸败; 磷脂的基本结构。





第一节







(一) 酰卤

酰卤是酰基与卤素相连所形成的羧酸衍生物。酰卤根据酰基的名称和卤素的不同来命名,称为某酰卤。

$$\bigcirc -C - Br$$

苯甲酰溴



(二)酸酐

酸酐是羧酸脱水的产物。

单酐直接在羧酸的后面加"酐"字即可,称为某酸酐。

命名混酐时,相对小分子的羧酸在前,大分子的羧酸在后。

如有芳香酸时,则芳香酸在前,称为某某酸酐。



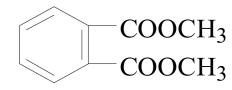
(三) 酯

酯是由酰基和烃氧基连接而成的,由形成它的羧酸和醇加以命名,称为某

酸某酯。

$$\begin{array}{c} O \\ || \\ CH_3 - C - OC_2H_5 \end{array}$$

CH₃COOCH₂C₆H₅



乙酸乙酯

乙酸苄酯

邻苯二甲酸二甲酯

由多元醇和羧酸形成的酯,命名时则醇的名称在前,羧酸的名称在后,称为

某醇某酸酯。

$$\begin{array}{c} O \\ | \\ | \\ CH_2O-C-(CH_2)_{16}CH_3 \\ | \\ O \\ | \\ CHO-C-(CH_2)_{16}CH_3 \\ | \\ O \\ | \\ CH_2O-C-(CH_2)_{16}CH_3 \end{array}$$

丙三醇三硬脂酸酯





(四) 酰胺

酰胺是酰基与氨基或取代氨基相连形成的羧酸衍生物,其命名与酰卤相似,也是根据所含的酰基的不同而称为某酰胺。当氮原子上的氢原子被烃基取代时,可用 "N-"表示取代酰胺中烃基的位置。

乙酰胺

苯甲酰胺

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)



课堂活动

你能说出下列羧酸衍生物的名称吗?请试着判断它们所属的类别。

(1)
$$CH_3CH_2$$
— C — Br

$$(2) \bigcirc C - O - C$$



(一) 水解反应

反应活性: 酰卤 > 酸酐 > 酯 > 酰胺

$$R-C = X + H + OH \longrightarrow R-C-OH + HX$$

$$R-C+NH_2+H+OH \xrightarrow{H^+} R-C-OH+NH_3$$



(二) 醇解反应

$$R - C = X + H = OR' \longrightarrow R - C - OR'' + HX$$

$$R-C = O \qquad O \qquad O \qquad O$$

$$R-C = O - C - R' + H = OR' \longrightarrow R-C - OR' + R'-C - OH$$

$$R-C = NH_2 + H OR' \longrightarrow R-C-OR'' + NH_3$$



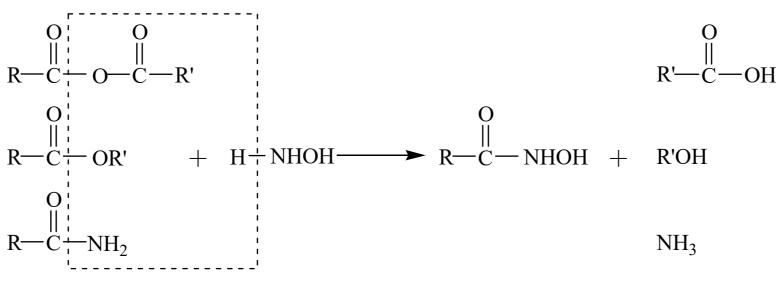


(三) 氨解反应

酰卤和酸酐氨解反应剧烈,是常用的酰化试剂。



(四) 异羟肟酸铁盐反应



羟胺 异羟肟酸

$$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ 3R-C-NHOH+FeCl_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ 3(R-C-NHO)_3Fe+3HCl \end{array}$$

异羟肟酸铁 (红紫色)





(五) 酯缩合反应

在醇钠等碱性试剂的作用下, 酯分子中的α-H能与另一酯分子中的烃氧基脱去1分子醇, 生成β-酮酸酯, 此类反应称为酯缩合反应或克莱森 (Claisen)缩合反应。例如:





(六) 乙酰乙酸乙酯的特性

1. 酮式-烯醇式的互变异构

乙酰乙酸乙酯能使溴水或溴的四氯化碳溶液褪色,使三氯化铁显紫色, 表现出烯醇的性质。





(六) 乙酰乙酸乙酯的特性

2. α-活泼氢的取代反应

乙酰乙酸乙酯分子中的亚甲基具有活泼的α-H原子,能被强碱夺取,发生取代反应。

$$CH_{3}CCH_{2}COC_{2}H_{5} \xrightarrow{C_{2}H_{5}ONa} CH_{3}C \xrightarrow{CH_{3}C} CH_{5}COC_{2}H_{5} \xrightarrow{RX} CH_{3}C \xrightarrow{CH_{3}C} CH_{5}COC_{2}H_{5}$$

α-取代乙酰乙酸乙酯在稀碱中水解,酸化后加热脱羧,得到产物甲基酮。





(七) 酰胺的特性

1. 酸碱性

由于给电子的p-π共轭,使氮原子的电子云密度降低,减弱了氮原子接受质子的能力,因而酰基使氨的碱性减弱,酰胺呈中性。

$$R - C - NH_2$$

酰亚胺可以看成氨分子中的两个氢原子同时被酰基取代的产物,由于受到两个酰基吸电子的影响,氮原子上的氢原子有质子化的倾向而显弱酸性,

人民卫生虫版社 PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE



(七) 酰胺的特性

2. 与亚硝酸反应

$$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ R-C-NH_2 + HONO \longrightarrow R-C-OH + N_2 \uparrow + H_2O \end{array}$$

3. 霍夫曼 (Hofmann) 降解反应

$$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ R-C-NH_2 + NaBrO + 2NaOH \longrightarrow RNH_2 + Na_2CO_3 + NaBr + H_2O \end{array}$$











一、油脂的组成和结构

油脂是油和脂肪的总称,室温下呈液态的称为油,通常来源于植物;室温下呈固态或半固态的称为脂肪,通常来源于动物。

从化学结构和组成来看,油脂是甘油和高级脂肪酸形成的酯类混合物。其中,每1个油脂分子都是1分子甘油和3分子高级脂肪酸组成的酯,医学上常称为甘油三酯。其结构通式如下:





一、油脂的组成和结构

油脂中常见的脂肪酸

类别	名称	结构式
饱和脂肪酸	月桂酸 (十二碳酸)	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
	豆蔻酸 (十四碳酸)	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
	软脂酸 (十六碳酸)	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
	硬脂酸 (十八碳酸)	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
	巴西棕榈酸 (二十四碳酸)	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH
不饱和脂肪酸	油酸 (9-十八碳烯酸)	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
	亚油酸 (9, 12-十八碳二烯酸)	$CH_3(CH_2)_4(CH=CHCH_2)_2(CH_2)_6COOH$
	亚麻酸 (9, 12, 15-十八碳三烯酸)	$CH_3 (CH_2CH=CH)_3 (CH_2)_7 COOH$
	桐油酸 (9, 11, 13-十八碳三烯酸)	$CH_3(CH_2)_3(CH=CH)_3(CH_2)_7COOH$
	花生四烯酸 (5, 8, 11, 14-二十碳四烯酸)	$CH_3(CH_2)_4(CH=CHCH_2)_4(CH_2)_2COOH$

必需脂肪酸: 指人体必需但体内不能合成的脂肪酸, 如亚油酸、亚麻酸及

花生四烯酸等。





二、油脂的性质

天然油脂由于含有色素和维生素,常常有颜色,油脂比水轻,不溶于水,易溶于有机溶剂。由于天然油脂是混合物,所以无恒定的熔点和沸点。

1. 皂化 油脂在酸、碱或酶的作用下能发生水解反应,在碱性溶液下水解称为皂

$$CH_2O-C-R$$
 CH_2O-C-R
 CH_2OH
 $CHO-C-R + 3 NaOH$
 $CHOH$
 CH_2OH
 CH_2OH
 CH_2OH
 CH_2OH
 CH_2OH
 CH_2OH
 CH_2OH
 CH_2OH
 CH_2OH

皂化值: 1g油脂完全皂化所需要的氢氧化钾的毫克数称为皂化值。根据皂化值的 大小,可以判断油脂的平均分子量。





二、油脂的性质

2. 加成

(1) 加氢: 又称油脂的硬化, 硬化油便于贮存和运输。

(2) 加碘: 100g油脂所能吸收的碘的克数称为碘值。根据碘值,可以判断油脂的不饱和程度。

3. 酸败

酸败:油脂在空气中放置过久,就会出现颜色加深,产生难闻的气味。

酸败的实质:油脂分子中的碳碳双键被空气氧化产生有刺激性臭味的低级醛

、酮和游离脂肪酸。空气、光、热、水分和真菌都可以加速油脂的酸败。

酸值:中和1g油脂中的游离脂肪酸所需要的氢氧化钾的毫克数称为油脂的酸值。酸值越大,说明油脂的酸败程度越严重。

皂化值、碘值和酸值是油脂品质分析中的3个重要理化指标。



三、磷脂

磷脂与油脂的结构相似,是由甘油与2分子高级脂肪酸、1分子磷酸通过酯键结合而成的酯类化合物,又称为磷脂酸。其结构通式如下:

$$\begin{array}{c|c} & O \\ & \parallel \\ \alpha' \ CH_2O-C-R \\ & O \\ & \parallel \\ \beta \ CH \ O-C-R' \\ & O \\ \alpha \ CH_2O-P-OH \\ & OH \\ \end{array}$$

磷脂酸



三、磷脂

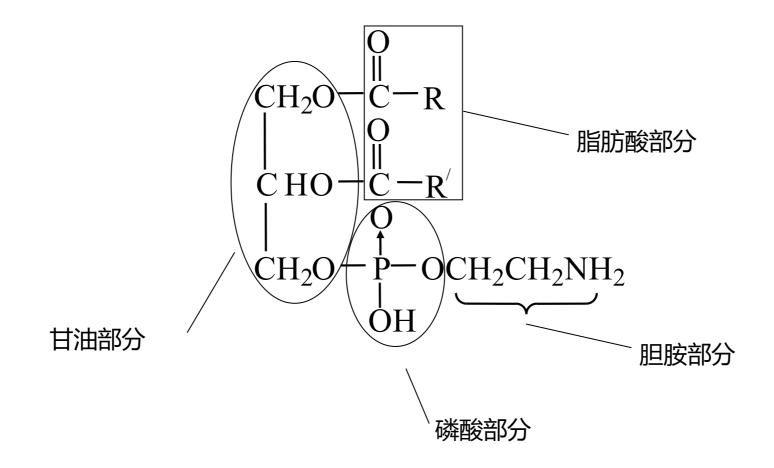
1. 卵磷脂 (磷脂酰胆碱)





三、磷脂

2.脑磷脂 (磷脂酰乙醇胺)



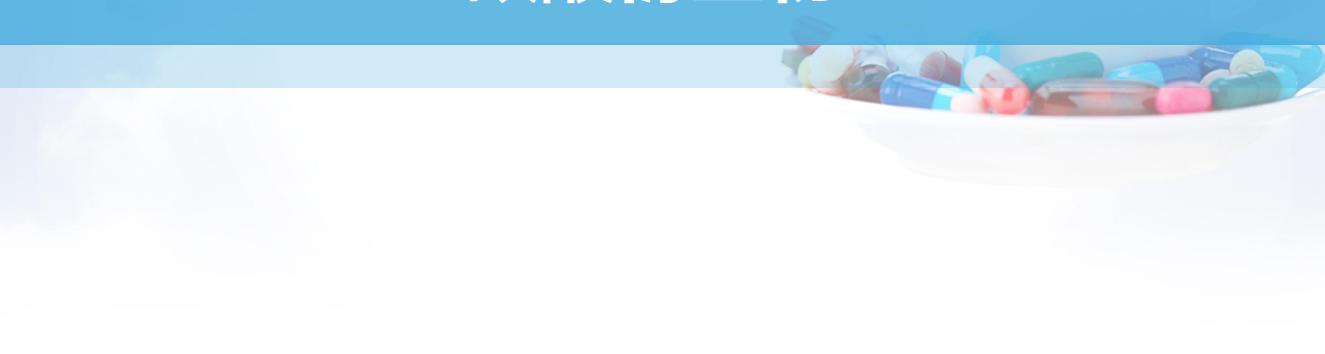








碳酸衍生物





一、脲

$$\begin{matrix} & O \\ \parallel \\ H_2N - C - NH_2 \end{matrix}$$

碳酰胺 (脲)

1.水解





一、脲

2.弱碱性

3.与亚硝酸反应

$$H_2N-C-NH_2$$
 + $2HNO_2$ \longrightarrow CO_2 + $N_2\uparrow$ + H_2O



一、脲

4.缩二脲反应

O H 分子中含有2个或2个以上肽键($^{-}_{C-N-}$)的化合物都可以发生缩二脲反应。如多肽、蛋白质。





二、丙二酰脲

丙二酰脲





二、丙二酰脲

巴比妥类药物:

$$R = R' = C_2H_5$$
 巴比妥 (佛罗那) $R = C_2H_5$ 尼比妥 (佛罗那) $R = C_2H_5$ R $R = C_2H_5$





三、胍

$$\begin{array}{c} NH \\ || \\ H_2N-C-NH_2 \end{array}$$

胍

胍基

脒基

小结

- 1.羧酸衍生物一般是指羧酸分子中的—OH 被—X、—OCOR、—OR、—NH₂ 取代后所得到的产物。包括酰卤、酸酐、酯、酰胺。
- 2.羧酸衍生物的主要性质包括水解、醇解、氨解、异羟肟酸铁盐反应、酯缩合反应等。
- 3.油脂是油和脂肪的总称。从化学结构和组成来看是1分子甘油和3分子高级脂肪酸组成的酯,医学上常称为甘油三酯。皂化值、碘值和酸值是油脂品质分析中的3个重要理化指标。
- 4.尿素具有弱碱性,可发生水解反应,与亚硝酸反应,受热生成缩二脲。





第十章 羧酸衍生物

THANKS

谢谢观看

