

乙酸为何难加成

江西省峡江县峡江中学 331409 李双全 陈 曦

乙醛、乙酸分子中均含有碳氧双键(羰基),为何乙醛易发生加成而乙酸却难以加成呢?这是由于两者结构上的差异所致,乙醛分子中羰基中的碳原子为 sp^2 杂化与其他三个原子构成 σ 键,碳原子未参与杂化的 p 轨道与氧原子的另一个 p 轨道平行重叠形成 π 键。因此,分子中的碳氧双键是由一个 σ 键和一个 π 键组成的。由于氧原子的电负性比碳原子大,羰基中 π 电子云偏向氧原子一侧,使羰基碳原子带有部分正电荷,而氧原子则带有部分负电荷,因而羰基是一个较强的极性基团。一般说来,带负电荷的氧比带正电荷的碳较为稳定,因而碳正电中心反应性能大于氧负电中心。当含羰基的化合物醛、酮发生加成反应时,首先是试剂中带负电荷的部分如 CN^- 、 SO_3H^- 、 R^- 或带有未共用电子对的集团或分子进攻加到羰基的碳原子上,形成氧带负电荷的中间体,然后试剂中带正电荷部分加到带负电荷的氧上。这种由亲核试剂进攻而引起的加成反应叫做亲核加成反应。

乙酸分子中,羰基碳原子也为 sp^2 杂化,三个轨道分别与羰基的氧原子、羟基的氧原子和一个甲基碳原子形成三个 σ 键,这三个 σ 键在同一平面上,所以羧基是平面结构,键角大约为 120° ;碳原子上的一个未参与杂化的 p 轨道与羰基氧原子的 p 轨道构成了 π 键。另外,羧基中羟基氧原子上有一对处于 p 轨道未共用的电子,可与碳氧双键中的 π 键侧面交盖形成 $p-\pi$ 共轭体系,从而降低了羰基碳的正电性,故不利于发生类似醛酮羰

基上的亲核加成反应。 $p-\pi$ 共轭体系使得羧基不是羰基和羟基的简单加合,所以羧基中既不存在典型的羰基也不存在典型的羟基而是两者互相影响的统一体。

另一方面,羧基中羰基上的碳原子为缺电子的,它要向羟基中的氧原子吸电子,使氢氧键中的电子云比一般的醇羟基更靠近氧原子,即 $O-H$ 键有较强的极性,使氢原子较容易成为质子而分离出来,羧酸更容易呈现出酸性。羧酸离解后生成羧酸根负离子,在羧酸根负离子中每个氧原子都提供一个 p 轨道,它们和羰基碳的 p 轨道发生重叠,从而组成包括三个原子($O-C-O$)但一共有四个 π 电子的三中心的 π 分子轨道,过剩的一个负电荷则平均分配在两个氧原子上。因此,这两个氧原子是处于同等的地位,由于 π 电子的离域,从而使羧酸根负离子更为稳定。用 X 射线衍射测定甲酸钠表明,在甲酸根负离子中,两个 $C-O$ 键的键长相等,都是 127 pm。这说明在羧酸根负离子中由于 π 电子的离域而发生了键长平均化,所以没有一般碳氧双键和单键的差别,从而使羧酸根负离子更为稳定。

羧基中的羰基在一般情况下无酸碱催化时不发生醛、酮中羰基所特有的亲核加成反应。例如醛、酮中羰基很容易通过催化氢化或用化学还原剂进行还原,但羧基在 200°C 以下,难于被化学还原剂和催化氢化还原,除非用强还原剂如 $LiAlH_4$ 才可使羧基直接还原为醇。

(收稿日期:2014-01-02)

►氯代乙烷和四氯代乙烷同分异构体数目一样多,全氯代产物即六氯代乙烷只有 1 种,只需要分析一氯代乙烷、二氯代乙烷和三氯代乙烷即可,节省了时间;一氯代乙烷只有 1 种,二氯代乙烷有 2 种($1+1+2+0$ 分别代表 $1,2$ -二氯代乙烷和 $1,1$ -

$1,2$ -二氯代乙烷),三氯代乙烷有 2 种($3+0+1+2$ 分别代表 $1,1,1$ -三氯代乙烷和 $1,1,2$ -三氯代乙烷),共有同分异构体数目 $1 \times 2 + 2 \times 2 + 2 + 1 = 9$ 种。答案:9 种

(收稿日期:2014-03-15)