

順-，反-丁烯二酸

魏蘊聰

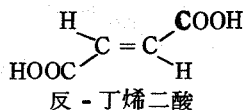
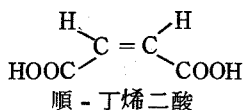
國立臺灣師範大學化學系

順-丁烯二酸及反-丁烯二酸不但具有相同的分子式， $C_4H_4O_4$ ，而且結合鍵也相同，它們都有一個碳與碳的雙鍵，含雙鍵的碳原子各自又結合了一個氫和一個羧基，它們的差異，僅僅是各原子或原子團在空間的相對位置不同，這類異構物稱之立體異構物。

一、結構與命名

根據有機化合物的命名原則，甲、乙、丙、丁是表示化合物中含碳的數目，烯是指碳與碳間的雙鍵，二酸者化合物中含有兩個 $-COOH$ 基的意思。這樣一來我們就知道丁烯二酸為 $HOOCCH=CHCOOH$ 。

含雙鍵的碳原子是 sp^2 混成，碳與碳的雙鍵包含一個 σ 鍵和一個 π 鍵。這兩個碳原子，加上與它們直接結合的兩個氫原子，及兩個羧基中的碳原子，六個原子在同一個平面上，因為雙鍵在常溫之下不能自由轉動，於是就產生了二種不同的排列方式。二個羧基在雙鍵同側的，稱順式。在雙鍵異側的，稱反式。



二、性質和用途

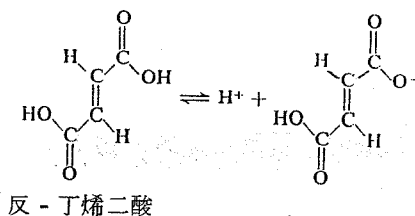
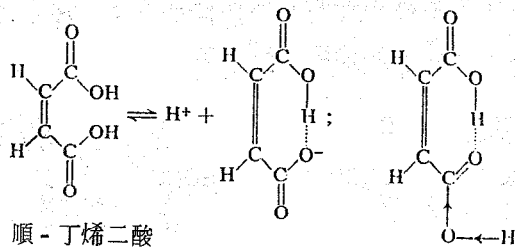
順-丁烯二酸及反-丁烯二酸的性質及用途表列如下：

性 化 質 物 與 用 途	順 - 丁烯二酸	反 - 丁烯二酸
分 子 量	116.07	116.07
密 度	1.59	1.625
熔 點 (°C)	130-131	287
酸解離常數	$K_1 = 1.0 \times 10^{-2}$, $K_2 = 5.5 \times 10^{-7}$	$K_1 = 9.3 \times 10^{-4}$, $K_2 = 2.9 \times 10^{-5}$
溶 解 度	79g / 100g H ₂ O (25°C) 可溶於酒精、丙酮、冰醋酸，微溶於乙醚，不溶於苯。	0.63g / 100g H ₂ O (25°C), 9.8g / 100g H ₂ O (100°C) 5.76g / 100g 酒精 (95% · 30°C), 1.72g / 100g 丙酮 (30°C), 不溶於氯仿，四氯化碳，苯等。
燃 燒 熱	327Kcal/mole	320Kcal/mole
主 要 用 途	合成樹脂；阻滯油脂酸敗；棉、毛、絲之染整；醫藥之原料。	用於飲料及焙粉代替酒石酸；用於果汁代替部分檸檬酸；作抗氧化劑；製多元醇，合成樹脂。

順 - 丁烯二酸的中毒基準量，大鼠口服致死量（50%死亡）為 708 mg/kg 體重。暴露中毒的症狀是結膜炎，角膜腐爛，刺激呼吸道及皮膚炎等。與順 - 丁烯二酸相比，反 - 丁烯二酸的毒性較小。它是體內醣類代謝相關的中間物。

三、酸性强弱

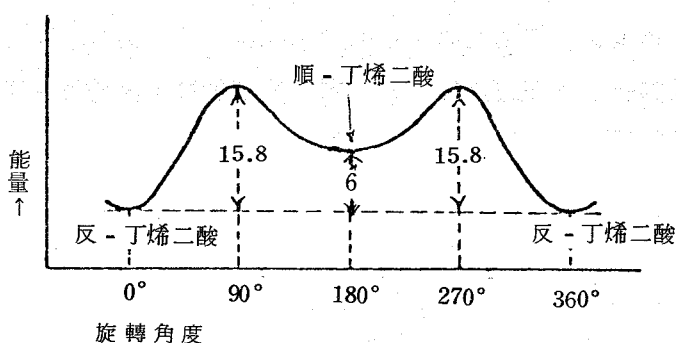
順 - 丁烯二酸的 K_1 大於反 - 丁烯二酸的 K_1 ，但是， K_2 值則是後者比前者大，而且順 - 丁烯二酸的 K_1/K_2 約為 18,200，反 - 丁烯二酸的 K_1/K_2 約為 32。兩個比值相差非常之遠，原因在那裡呢？順 - 丁烯二酸解離出一個氫離子之後，生成分子內氫鍵，第二個氫離子就不容易解離了，反 - 丁烯二酸則無法生成分子內氫鍵。對第二個氫離子的游離影響不大。



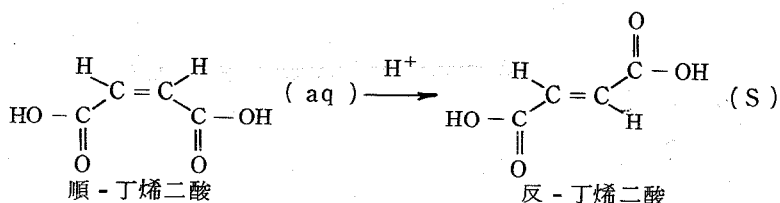
四、順-，反-互變

由上表知，順-丁烯二酸的燃燒熱大於反-丁烯二酸，也就是說，反-丁烯二酸是能量較低的一種異構物。通常，在合適情況下，順式異構物比較容易變成反式異構物，反之，則較不易。

順-，反-丁烯二酸的位能障壁以下圖簡示之，能量最低的二個位置是反-丁烯二酸。順-丁烯二酸與反-丁烯二酸間能量之差約為6-7千卡/莫耳。如果由反-丁烯二酸變成順-丁烯二酸，所需的能量為15.8千卡/莫耳。反之，僅約需10千卡/莫耳。



化合物中含有 $C=C-C=O$ 結構時，其順式異構物在酸性溶液中很容易變成反式異構物。對水溶解度大的順-丁烯二酸在鹽酸水溶液中生成溶解度小的反-丁烯二酸，使反應更容易進行。



在這個反應中，鹽酸擔負的是催化劑的角色，可以不必放置平衡式中。

一般情形下，鹵素（如 Br_2 ， I_2 ）或亞硝酸是順式變成反式常用的試劑。有些化合物也可以用蒸餾，或是在稍微超過熔點的溫度之下，持續加熱使順式變成反式，不過，使用這種方法，通常得到的產物是順式和反式的混合物。

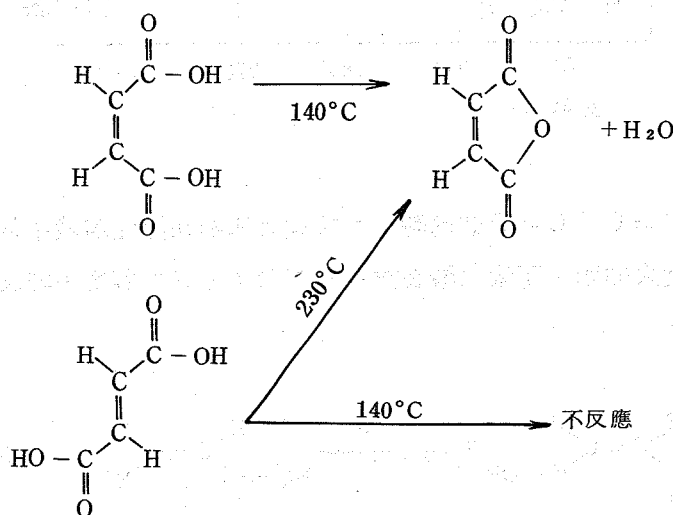
反式變成順式所需能量較大，變化比較不容易產生，以日光照射雖然有效，最好還

是在痕量 (trace) 溴存在之下，以紫外線照射。

五、加熱時的變化

順 - 丁烯二酸在稍微超過熔點 (131°C) 的溫度之下，持續加熱，會有少量的反 - 丁烯二酸生成，加熱至 140°C 時，則生成酸酐。

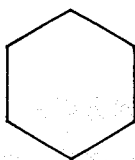
反 - 丁烯二酸加熱至 200°C 時昇華 (在 1.7 mm 壓力之下，昇華溫度為 165°C)，在開口的容器內加熱至 230°C 時，有碳化現象，並生成酸酐。此酸酐與順 - 丁烯二酸生成的酸酐相同，水解都生成順 - 丁烯二酸。原因是在高溫之下，反 - 丁烯二酸因獲得能量而產生異構化，變成順 - 丁烯二酸，在那樣高的溫度 (230°C) 之下，生成的順 - 丁烯二酸立即就變成酸酐了。在封口的毛細管內，快速加熱，測得反 - 丁烯二酸的熔點為 287°C 。



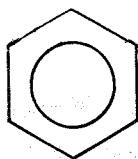
六、結構式的表示法

在有機化學中，我們常常將化合物的結構式簡化，省略碳和氫，用簡單的符號表示，如環己烷、苯、環己烯等。

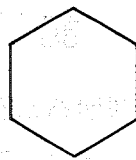
順 - ， 反 - 丁烯二酸



環己烷

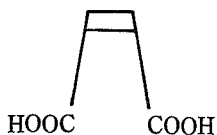


苯



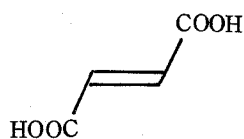
環己烯

同理我們可以將順 - ， 反 - 丁烯二酸寫成



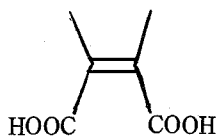
順 - 丁烯二酸

及

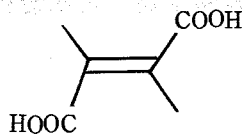


反 - 丁烯二酸

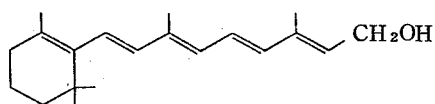
不過，不要寫成



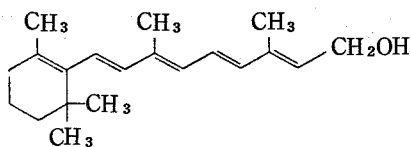
及



爲什麼呢？我們看看維生素 A 的結構式，它可以是



也可以是



互相對照，就可以看出，如果在圖形中多畫了一個“鍵”，那不是代表氫，而是代表甲基， CH_3 。

七、後 記

本年度大專聯招化學試題第三部份，第一題，以平衡之化學方程式，表示下列各題所發生之反應。(a)順 - 丁烯二酸於濃鹽酸中加熱。這個題目看起來非常簡單，實際上它與化合物的結構，命名，能量，催化劑，溶解度等都有關係，特爲之簡介。若能引起對高中化學實驗手冊第四冊實驗十：「順 - ，反 - 異構物」這一單元的研究興趣，尤爲所盼。

參考資料

1. Morrison : Organic chemistry 3rd ed.
2. Finar : Organic chemistry 5th ed. volume 1 and 2.
3. 高中化學實驗手冊，第四冊實驗十。