

Карбоновые кислоты

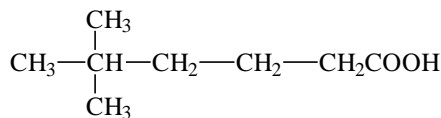
Карбоновые кислоты — иногда их называют просто органическими кислотами — пожалуй, один из самых распространенных в живой природе классов органических веществ. Во всяком случае, именно у этих соединений особенно много тривиальных, исторических названий, данных по названиям растений или животных, из которых эти кислоты были впервые выделены. Есть, например, кислота муравьиная, яблочная, винная, молочная, янтарная, щавелевая, даже стеариновая и многие другие.

А объединяет все карбоновые кислоты наличие в их молекуле карбоксильной функциональной группы — COOH , которая определяет их общие свойства. Видно, что эта группа образована сочетанием карбонильной группы C=O , имеющейся у альдегидов и кетонов, и спиртовой группы OH — гидроксильной. И название карбоксил также образовано сочетанием этих двух названий:

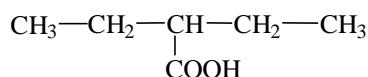


Формула простейшего представителя карбоновых кислот — муравьиной кислоты — HCOOH . Остальные органические кислоты содержат в молекуле углеводородный заместитель, одну или несколько карбоксильных групп, а также могут содержать и другие функциональные группы. Кислоты, в молекулах которых присутствует только одна карбоксильная группа, называют одноосновными, две — двухосновными, три — трехосновными и т. д. По строению углеводородного заместителя карбоновые кислоты бывают предельными, непредельными, ароматическими. Из гетерофункциональных, т. е. содержащих другие функциональные группы кислот, для жизнедеятельности человека и животных наиболее важны вещества, включающие, кроме карбоксильной, еще и NH_2 -группу (аминокислоты), или OH -группу (оксикислоты).

В данном пособии общие свойства карбоновых кислот наиболее подробно рассмотрены на примере предельных одноосновных карбоновых кислот — веществ с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$. Номенклатурные названия этих соединений образуют от названия углеводорода с тем же числом атомов углерода в молекуле, добавляя *-овая кислота*. Так, по номенклатуре IUPAC первый представитель ряда муравьиная кислота HCOOH — метановая кислота, уксусная кислота CH_3COOH — этановая кислота и т. д. Главная углеродная цепь должна обязательно включать карбоксильную группу, с которой всегда начинают нумерацию атомов углерода. Например, правильное название соединения



5,5-диметилгексановая кислота, а вещества



2-этилбутановая кислота (несмотря на то, что самая длинная углеродная цепь содержит пять атомов углерода).

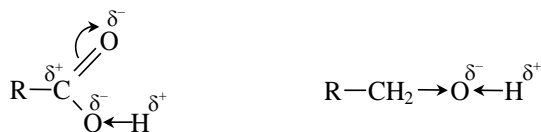
Физические свойства и названия некоторых предельных одноосновных карбоновых кислот приведены в таблице 1.

Таблица 1

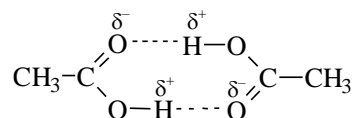
Названия и физические свойства карбоновых кислот

Историческое название	Номенклатурное название	Формула	Температура плавления	Температура кипения
Муравьиная кислота	Метановая кислота	HCOOH	+ 8,3°C	100,8°C
Уксусная кислота	Этановая кислота	CH_3COOH	+ 16,8°C	118,1°C
Пропионовая кислота	Пропановая кислота	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	– 20,8°C	141,1°C
Масляная кислота	Бутановая кислота	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	– 5°C	163,5°C
Изомасляная кислота	2-метилпропановая кислота	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	– 47°C	154,4°C
Валериановая кислота	Пentanовая кислота	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	34,5°C	185,4°C

Физические свойства карбоновых кислот, так же, как и спиртов, во многом определяются способностью образовывать водородные связи. Так, температуры кипения и плавления карбоновых кислот намного выше не только чем у соответствующих углеводов, но и чем у спиртов. Значит, молекулы карбоновых кислот прочнее связаны водородными связями, чем молекулы спиртов. Понять это можно, проанализировав распределение зарядов атомов карбоксильной группы.



Двойная связь между атомами углерода и кислорода полярна, электроны сдвинуты к более электроотрицательному кислороду, а на атоме углерода, соответственно, имеется положительный заряд. Атом кислорода гидроксильной группы, соединенный с обедненным электронами атомом углерода, в большей степени, чем у спиртов, оттягивает на себя электроны связи с водородом. Следовательно, положительный заряд на атоме водорода в карбоновых кислотах больше, чем в спиртах. Для карбоновых кислот в жидком и твердом состоянии характерно образование димеров:



Особенно сильно водородные связи влияют на температуры плавления и кипения первых членов ряда — муравьиной и уксусной кислот. Безводную уксусную кислоту, легко затвердевающую при незначительном охлаждении (т. пл. +16°С), называют ледяной уксусной кислотой.

Образованием водородных связей между молекулами карбоновых кислот и воды объясняют и их хорошую растворимость. Первые члены ряда смешиваются с водой во всех соотношениях. Водные растворы уксусной кислоты широко применяются в пищевой промышленности. Разбавленный (6 – 10 %-ный) раствор под названием столовый уксус используют для приготовления майонеза, различных маринадов, а иногда и просто как приправу к пище. В продаже встречается другой раствор уксусной кислоты — уксусная эссенция. Концентрация уксусной кислоты в эссенции равна 80 % — намного больше, чем в столовом уксусе. Уксусную эссенцию нельзя без разбавления применять для приготовления пищевых продуктов — можно получить серьезные ожоги.

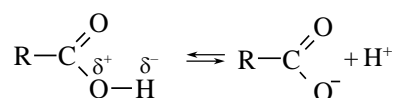
С увеличением числа атомов углерода в молекуле растворимость кислот в воде уменьшается. Твердое вещество стеариновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ в воде нерастворимо.

Жидкие карбоновые кислоты имеют характерные запахи, позволяющие легко распознать многие из этих веществ. Так, специфическим острым запахом обладает муравьиная кислота, запах уксусной кислоты легко узнает всякий, кто хоть раз нюхал уксус. Ни с чем невозможно спутать запах бутановой кислоты — так пахнет прогоркшее сливочное масло. Эту кислоту, впервые выделенную из испорченного масла, так и назвали масляной кислотой. Твердые карбоновые кислоты не пахнут.

Уже из названия этого класса соединений можно предположить, что карбоновые кислоты должны проявлять некоторые общие свойства кислот. Растворимые в воде карбоновые кислоты обладают кислым вкусом. Фрукты и ягоды кислые именно потому, что в них содержатся органические кислоты — лимонная, яблочная, щавелевая и т. д. Когда скисает молоко, образуется молочная кислота, которая определяет вкус молочнокислых продуктов — простокваши, кефира, сметаны. (Это не означает, что все карбоновые кислоты можно пробовать на вкус — среди них есть очень ядовитые соединения. Да и кислоты, которые используют в пищевых целях, в больших концентрациях очень опасны. Уксусная эссенция при попадании в организм может вызвать серьезные ожоги пищевода).

Напомним, что неорганические кислоты в воде диссоциируют на ионы, потому что их молекулы полярны, и атом водорода имеет положительный заряд. Кислоты могут быть сильными, средними или слабыми электролитами, в зависимости от того, какая доля молекул распадается на ионы в растворе.

В молекулах карбоновых кислот положительно заряжен атом водорода карбоксильной группы. При растворении в воде органические кислоты диссоциируют следующим образом:



В растворе появляются анионы кислотного остатка и гидратированные катионы водорода. Благодаря им водные растворы карбоновых кислот проявляют характерные для всех кислот химические свойства (в частности, меняют окраску индикаторов).

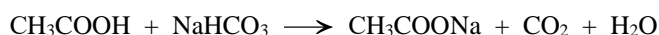
Как правило, карбоновые кислоты — слабые электролиты. Это значит, что при диссоциации распадаются на ионы не все молекулы вещества, а лишь их небольшая часть. Реакция диссоциации слабых электролитов обратима, в растворе устанавливается химическое равновесие между диссоциированными и недиссоциированными молекулами кислоты. При определенной температуре можно записать выражение для константы равновесия:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{RCOOH}]},$$

где $[\text{RCOOH}]$; $[\text{RCOO}^-]$; $[\text{H}^+]$ — молярные концентрации (моль/л) недиссоциированной кислоты, кислотного остатка и иона водорода в растворе.

Константу равновесия реакции диссоциации кислот называют **константой диссоциации**. Чем больше значение константы диссоциации, тем больше доля молекул, диссоциированных в растворе. Для каждой кислоты константа диссоциации величина постоянная (конечно, при постоянных температуре и давлении) и является характеристикой вещества. Так, у уксусной кислоты $K_{\text{дисс.}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Это значит, что распадается на ионы примерно одна из 10000 растворенных в воде молекул уксусной кислоты. Уксусная кислота — слабый электролит и, соответственно, слабая кислота.

Чем больше значение константы диссоциации, тем больше доля молекул, диссоциированных в растворе. Сравнивая значения констант диссоциации для разных соединений, можно определить, какое из них является более сильной кислотой. Например, для угольной кислоты H_2CO_3 $K_{\text{дисс.}} = 4,5 \cdot 10^{-7}$. Значит, угольная кислота слабее уксусной, и уксусная кислота будет вытеснять угольную из ее солей. Этим пользуются, например, при приготовлении песочного теста. Питьевую соду “гасят” уксусом, при этом угольная кислота разлагается на углекислый газ, разрыхляющий тесто, и воду:

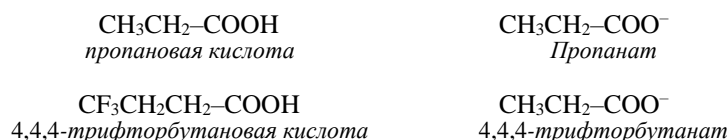


У разных карбоновых кислот значения констант диссоциации довольно сильно различаются. Муравьиная кислота HCOOH сильнее уксусной ($K_{\text{дисс.}} = 10^{-4}$), и ее относят к средним электролитам. Проанализировав строение молекул, можно предсказать, какая из двух кислот сильнее. Чем больше величина положительного заряда на атоме водорода в молекуле кислоты, тем более сильным электролитом она будет при растворении в воде. Сравним строение муравьиной и уксусной кислот.



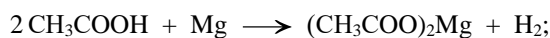
Атом углерода карбоксила уксусной кислоты стягивает электронную плотность с метильной группы. Электронная плотность на атоме углерода муравьиной кислоты, соответственно, меньше, чем уксусной, и атом кислорода в муравьиной кислоте сильнее стягивает электронную плотность с атома водорода. Таким образом, заряд на атоме водорода муравьиной кислоты больше, чем уксусной. Муравьиная кислота более сильный электролит.

Как уже отмечалось, карбоновые кислоты проявляют общие свойства кислот. Они реагируют с активными металлами, основаниями, основными оксидами, образуя соли. Анионы этих солей называют, добавляя суффикс *-ат* к основе, образованной от названия соответствующего углеводорода:

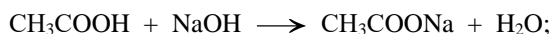


Однако соли некоторых кислот имеют исторические названия, обычно образованные от латинских названий этих кислот. Так соли муравьиной кислоты называют формиатами (лат. *formia* — муравей), а уксусной — ацетатами.

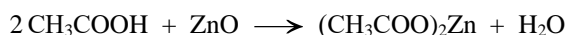
На примере уксусной кислоты покажем общие свойства кислот. Уксусная кислота реагирует с активными металлами:



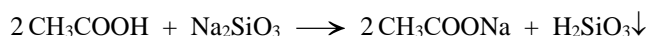
с основаниями:



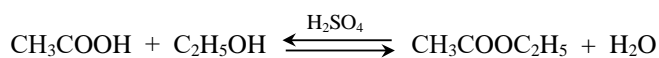
с основными оксидами:



Как уже упоминалось, уксусная кислота реагирует с солями более слабых кислот:



Карбоновые кислоты так же, как и кислоты неорганические, взаимодействуют со спиртами, образуя *сложные эфиры карбоновых кислот*.



Реакция протекает в присутствии катализатора — серной кислоты. Этот процесс обратим, и в системе через некоторое время устанавливается равновесие, присутствуют как исходные вещества, так и конечные продукты. Как же “заставить” реакцию идти до конца, чтобы получить с хорошим выходом сложный эфир? Надо воздействовать на систему так, чтобы равновесие сместилось в сторону образования продуктов реакции. Пользуются тем, что температура кипения сложного эфира меньше температур кипения кислоты и спирта. Реакцию проводят при нагревании в приборе для перегонки. Образующийся сложный эфир испаряется из

колбы с реакционной смесью и вновь конденсируется в холодильнике. Поэтому в системе концентрация сложного эфира все время меньше необходимой для достижения равновесия, и реакция идет до тех пор, пока не кончатся исходные продукты. Таким образом, равновесие в системе можно сместить, удаляя один из продуктов реакции.

Во всех рассмотренных реакциях принимает участие карбоксильная группа —COOH. Однако, характеризуя химические свойства какой-либо кислоты, нельзя забывать, что в состав молекулы входят и другие атомы и группировки. Некоторые реакции, характерные для отдельных представителей карбоновых кислот, будут рассмотрены в следующем разделе.