

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновыми кислотами называют производные углеводородов, содержащие одну или несколько карбоксильных групп.

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ Число карбоксильных групп характеризует основность кислоты.

В зависимости от количества карбоксильных групп карбоновые кислоты подразделяются на одноосновные карбоновые кислоты (содержат одну карбоксильную группу), двухосновные (содержат две карбоксильные группы) и многоосновные кислоты.

В зависимости от вида радикала, связанного с карбоксильной группой, карбоновые кислоты делятся на предельные, непредельные и ароматические. Предельные и непредельные кислоты объединяют под общим названием кислоты алифатического или жирного ряда.

1. Одноосновные карбоновые кислоты

1.1 Гомологический ряд и номенклатура

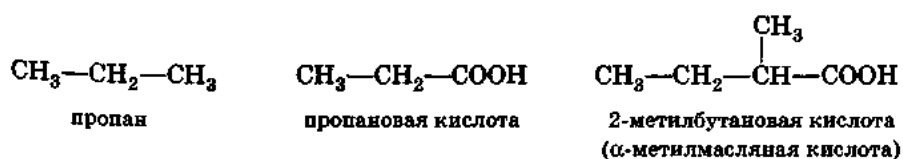
Гомологический ряд одноосновных предельных карбоновых кислот (иногда их называют жирными кислотами) начинается с муравьиной кислоты

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H—C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ или $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$. Формула гомологического ряда

Номенклатура ИЮПАК разрешает сохранять для многих кислот их тривиальные названия, которые обычно указывают на природный источник, из которого была выделена та или иная кислота, например, муравьиная, уксусная, масляная, валериановая и т.д.

Для более сложных случаев названия кислот производят от названия углеводородов с тем же числом атомов углерода, что и в молекуле кислоты, с добавлением окончания *-овая* и слова *кислота*. Муравьиная кислота H—COOH называется метановой кислотой, уксусная кислота $\text{CH}_3\text{—COOH}$ — этановой кислотой и т. д.

Таким образом, кислоты рассматриваются как производные углеводородов, одно звено которых превращено в карбоксил:



При составлении названий кислот с разветвленной цепью по рациональной номенклатуре их рассматривают как производные уксусной кислоты, в молекуле которой атомы водорода замещены радикалами, например, триметилуксусная кислота $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{COOH}$.

1.2 Физические свойства карбоновых кислот

Первые четыре представителя ряда карбоновых кислот — подвижные жидкости, смешивающиеся с водой во всех отношениях. Кислоты, в молекуле которых содержится от пяти до девяти атомов углерода (а также изомасляная кислота), — маслянистые жидкости, растворимость их в воде невелика.

Высшие кислоты (от C_{10}) — твердые тела, практически нерастворимы в воде, при перегонке в обычных условиях они разлагаются.

Муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты имеют острый запах; средние члены ряда обладают неприятным запахом, высшие кислоты запаха не имеют.

Т а б л и ц а 31. Физические свойства некоторых карбоновых кислот

Кислота	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	pK_2^1
Муравьиная	HCOOH	8	101	1,2206	3,75
Уксусная	CH_3COOH	17	118	1,0484	4,76
Пропионовая	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	-22	141	0,9926	4,89
Масляная	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	-8	165	0,9581	4,82
Изомасляная	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	-47	154	0,9482	4,84
Валериановая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	-59	187	0,9420	4,86
Капроновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	-2	205	0,9291	—
Щавелевая	$\text{HOOC}-\text{COOH}$	189	—	—	1,27 (4,3)
Малоновая	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	136	—	—	2,86 (5,7)
Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	185	—	—	4,21 (5,6)
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	98	—	—	4,34 (5,3)
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	153	—	—	4,41 (5,3)
Акриловая	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	12	142	1,0621	4,26
Кротоновая	<i>транс</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$	72	189	—	4,69
Изокротоновая	<i>цис</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$	15	172	1,0314	—
Олеиновая	<i>цис</i> - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	14	286 (при 100 мм рт. ст.)	0,8951	—
Элаидиновая	<i>транс</i> - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	52	288 (при 100 мм рт. ст.)	—	—
Линолевая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-11	230 (при 16 мм рт. ст.)	0,9025	—
α -Линоленовая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	—	231 (при 17 мм рт. ст.)	0,9050	—
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	122	249	—	4,17
Фталевая	<i>о</i> - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	207	—	—	2,95 (5,4)
Терефталевая	<i>п</i> - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	300 (возг.)	—	—	3,54 (4,5)

¹ В скобках приведены значения pK_2 второго карбоксила.

На физических свойствах карбоновых кислот сказывается значительная степень ассоциации вследствие образования водородных связей. Кислоты образуют прочные водородные связи, так как связи $\text{O}-\text{H}$ в них сильно поляризованы. Кроме того, карбоновые кислоты способны образовывать водородные связи с участием атома кислорода карбонильного диполя, обладающего

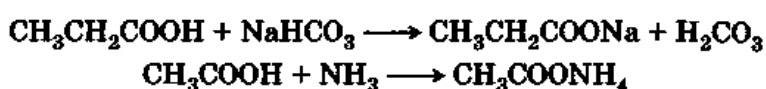
значительной электроотрицательностью. Действительно, в твердом и жидком состоянии карбоновые кислоты существуют в основном в виде циклических димеров:

Такие димерные структуры сохраняются в некоторой степени даже в газообразном состоянии и в разбавленных растворах в неполярных растворителях.

3. Химические свойства

Для кислот характерны три типа реакций: замещения иона водорода карбоксильной группы (образование солей); с участием гидроксильной группы (образование сложных эфиров, галогенангидридов, ангидридов кислот); замещения водорода в радикале.

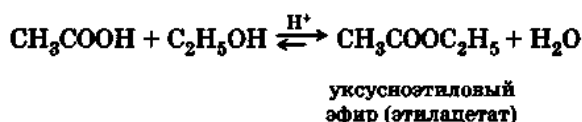
Образование солей. Карбоновые кислоты легко образуют соли при взаимодействии с металлами, их оксидами, со щелочами или основаниями, при действии аммиака или аминов:



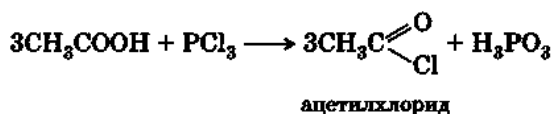
Соли карбоновых кислот находят широкое применение в народном

хозяйстве. Они используются в качестве катализаторов, стабилизаторов полимерных материалов, при изготовлении красок и т.д.

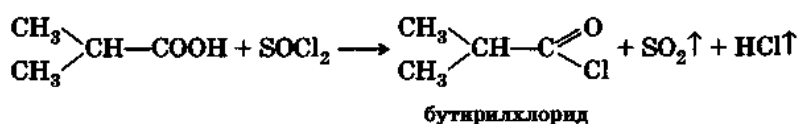
Образование сложных эфиров. Со спиртами кислоты дают сложные эфиры:



Образование галогенангидридов. При действии на кислоты галогенидов



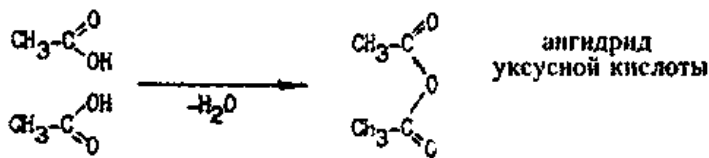
фосфора или SOCl_2 получают галогенангидриды кислот:



Галогенангидриды – очень реакционноспособные вещества, которые

применяются для разнообразных синтезов.

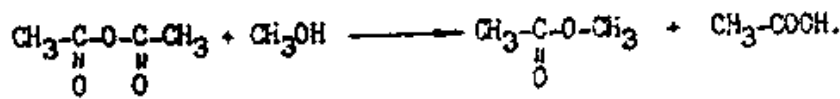
Образование ангидридов кислот. Если от двух молекул карбоновых кислот отнять одну молекулу воды (в присутствии водоотнимающих веществ P_2O_5 и др.), образуется ангидрид карбоновой кислоты:



ангидрид
уксусной кислоты

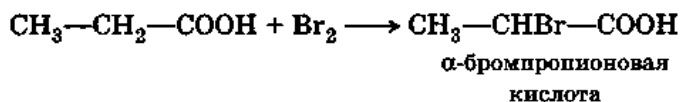
Ангидриды кислот, подобно галогенангидридам, очень реакционноспособны; они разлагаются различными соединениями с активным

водородом, образуя производные кислоты и свободную кислоту

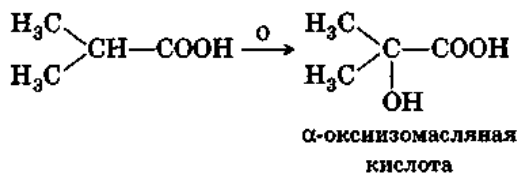


ацетат
метилацетат

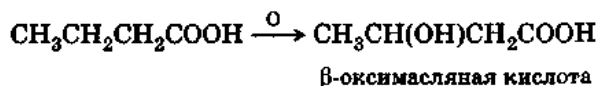
Галогенирование карбоновых кислот. Водородные атомы углеводородных радикалов в кислотах по реакционной способности подобны атомам водорода в алканах. Исключение составляют атомы водорода, расположенные у α -углеродного атома (непосредственно связанного с карбоксилем). Так, при действии хлора и брома в присутствии переносчиков галогенов (PCl_3 , I_2 и др.) на карбоновые кислоты или на их хлорангидриды происходит замещение именно α -водородных атомов:



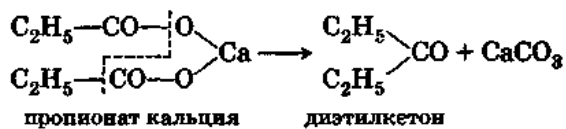
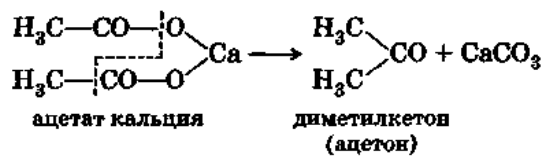
Действие окислителей. Одноосновные карбоновые кислоты, как правило, устойчивы к действию окислителей. Легко окисляются лишь муравьиная кислота (до CO_2 и H_2O) и кислоты с третичным атомом углерода в α -положении. При окислении последних получают α -оксикислоты:



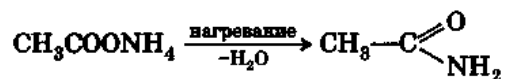
В животных организмах одноосновные карбоновые кислоты также способны окисляться, причем атом кислорода направляется всегда в β -положение. Так, например, в организме больных диабетом масляная кислота переходит в β -оксимасляную кислоту:



Образование кетонов Сухая перегонка кальциевых и бариевых солей карбоновых кислот (кроме муравьиной кислоты) приводит к образованию кетонов. Так, при перегонке ацетата кальция, полученного из CaCO_3 и CH_3COOH , образуется диметилкетон, при перегонке пропионовокислого кальция — диэтилкетон:



Образование амидов. При нагревании аммониевых солей кислот получают амиды:



Образование углеводородов. При сплавлении солей щелочных металлов карбоновых кислот со щелочами (пиролиз) происходит расщепление углеродной цепи и декарбоксилирование, в результате чего из углеводородного радикала кислоты образуется соответствующий углеводород, например:

