

Карбонові кислоти

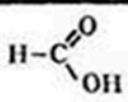
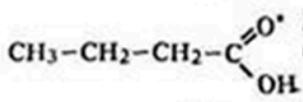
Визначення. Карбоновими кислотами називаються органічні сполуки, в молекулах яких містяться одна або кілька карбоксильних груп $-\text{COOH}$, сполучених з вуглеводневим радикалом. У мурашиній кислоті $-\text{COOH}$ група з'єднана з атомом водню. Карбоксильна група складається з карбонільної $>\text{CO}$ і гідроксильної $-\text{OH}$.

Загальна формула карбонових кислот:



Класифікація. За числом карбоксильних груп у молекулі розрізняють одноосновні – монокарбонові кислоти, двоосновні – дикарбонові і т. д. Залежно від природи вуглеводневого радикалу існують різні гомологічні ряди кислот: аліфатичні насичені (алканові) з загальною формулою $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$, ненасичені алкенові $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$ та алкінові $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$ і ароматичні – аренові $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$.

Номенклатура. За міжнародною номенклатурою назва кислоти утворюється з назви відповідного вуглеводню і закінчення -ова з урахуванням атома вуглецю карбоксильної групи. Часто користуються тривіальними назвами кислот (мурашина, оцтова, масляна, шавлева, молочна, винна, лимонна...)

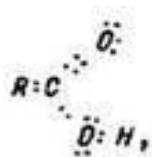
Формула	Назва	Класифікація		
			емпірична	структурна
HCOOH		Мурашина	Метанова	Насичена аліфатична монокарбонова
CH_3COOH		Оцтова	Етанова	Те ж саме
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$		Пропіонова	Пропанова	"
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}^*$		Масляна	Бутанова	"
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}^*$		Ізомасляна	2-Метилпропанова	"

C_4H_9COOH		Валеріанова	Пентанова	"
$C_5H_{11}COOH$		Капронова	Гексанова	"
$C_{15}H_{31}COOH$		Пальмітинова	Гексадеканова	"
$C_{16}H_{33}COOH$		Маргарінова	Гептадеканова	"
$C_{17}H_{35}COOH$		Стеаринова	Октадеканова	"
$(COOH)_2$		Шавлева	Етандіонова	Насичена аліфатична дикарбонова
$HOOC-(CH_2)-COOH$		Малонова	Пропандіонова	Те ж саме
$HOOC-(CH_2)_2-COOH$		Янтарна, буриштинова	Бутандіонова	Насичена аліфатична дикарбонова
C_2H_3COOH		Акрилова	Пропенова	Ненасичена аліфатична монокарбонова
$C_{17}H_{33}COOH^{**}$		Олеїнова	цис-9-Октадеценева	Те ж саме
$C_{17}H_{33}COOH^{**}$		Елаїдинова	транс-9-Октадеценева	"
C_6H_5-COOH		Бензойна	Фенілметанова	Ароматична монокарбонова

Ізомерія. У гомологічному ряду насичених аліфатичних монокарбонних кислот існують ізомери вуглеводневого ланцюга. У ненасичених аліфатичних монокарбонних кислот трапляється ізомерія вуглеводневого ланцюга, положення подвійного чи потрійного

зв'язку, цис-транс-ізомерія (олеїнова кислота – цис-ізомер, елаїдинова – транс-ізомер) і міжкласова з складними ефірами.

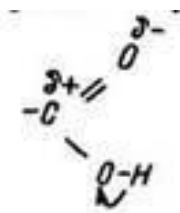
Будова молекули. Електронна будова карбонових кислот зображується формулою:



просторова – моделлю Стюарта:



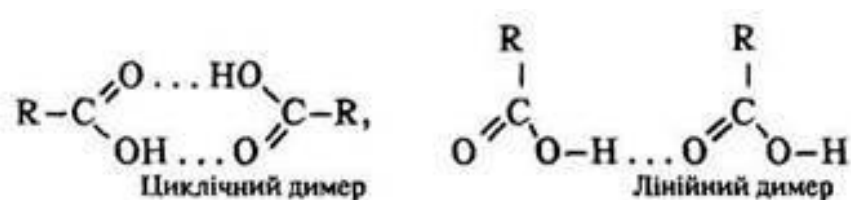
У карбоксильній групі карбонільна група $>C=O$ і гідроксильна $-OH$ впливають одна на одну. В результаті властивості групи $-OH$ в кислотах і спиртах, а також властивості карбонільної групи в кислотах і альдегідах різні. Розглянемо механізм такого взаємного впливу. Як відомо, карбонільна група $>C=O$ сильно поляризована – електрони зміщені до атома кисню, атом вуглецю має деякий позитивний заряд. Тому він притягує до себе електрони від атома кисню гідроксигрупи, що викликає зміщення електронної хмари зв'язку $O-H$ до атома кисню:



Внаслідок цього зв'язок між атомами водню та кисню дуже послаблюється. Кислоти виявляють більш сильні кислотні властивості, ніж спирти. У свою чергу, гідроксильна група впливає на карбонільну – зміщення електронної пари від атома кисню гідроксигрупи до атома вуглецю частково нейтралізує позитивний заряд вуглецю. В результаті у карбонільній групі пі-зв'язок стає міцнішим, зменшується її здатність вступати в реакції приєднання. На відміну від альдегідів водень приєднується до карбонільної групи кислоти лише за особливих умов.

На зв'язок між атомами водню та кисню в гідроксигрупі впливає також вуглеводневий радикал – зі збільшенням негативного індукційного ефекту радикалу сильніше відтягуються електрони від атома кисню гідроксигрупи – сила кислот зростає. Так, хлороцтова кислота є сильнішою за оцтову, ароматична – сильнішою за аліфатичну з таким же числом атомів вуглецю, багатоосновні сильніші за одноосновні. Аліфатичні радикали виявляють позитивний індукційний ефект, тому мурашина кислота сильніша, ніж її гомологи.

Між молекулами кислот виникають водневі зв'язки. Рідкі кислоти складаються з димерів – циклічних або лінійних:



У циклічних димерах між двома молекулами кислот утворюються два водневі зв'язки. Мурашина кислота навіть у газоподібному стані існує у вигляді димерів.

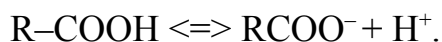
Поширення у природі. Карбонові кислоти містяться в рослинних та тваринних організмах у вільному (лимонна, щавлева, яблучна, мурашина) і зв'язаному (у вигляді складних ефірів, ефірних масел та жирів – оцтова, масляна, стеаринова, олеїнова тощо) станах.

Фізичні властивості. На відміну від альдегідів серед алканових кислот немає газоподібних речовин. Нижчі члени ряду (до пальмітинової кислоти) – рідини з гострим запахом, добре розчинні у воді. Збільшення молекулярної маси обумовлює зниження розчинності у воді. Вищі кислоти (починаючи з пальмітинової) – тверді речовини без запаху, нерозчинні у воді.

Температури кипіння карбонових кислот вищі, ніж відповідних спиртів. Відсутність газоподібних речовин серед кислот, їх добра розчинність і високі температури кипіння пояснюються утворенням більшого числа водневих зв'язків між молекулами кислот порівняно зі спиртами.

Хімічні властивості. Кислотні властивості. Розчини карбонових кислот у воді мають кислий смак, забарвлюють лакмус і метиловий оранжевий у червоний колір, проводять електричний струм, взаємодіють з металами з виділенням водню. Це свідчить, що органічні кислоти вступають у реакції, характерні для кислот.

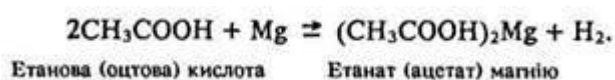
Дисоціацію карбонових кислот у загальному вигляді можна описати рівнянням:



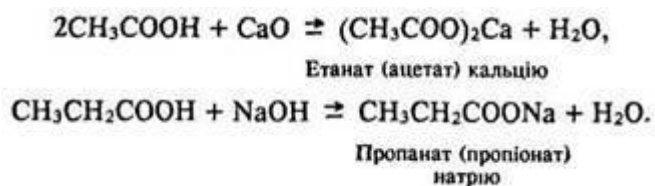
За ступенем дисоціації мурашина кислота є електролітом середньої сили, інші карбонові кислоти належать до слабких електролітів внаслідок впливу вуглеводневого радикалу.

Метали, розташовані в ряду стандартних електродних потенціалів ліворуч від водню, витісняють його з карбонових кислот.

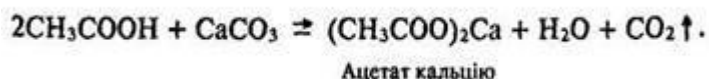
Звичайно, реакція відбувається повільніше, ніж із сильними кислотами, з утворенням солей – іонних сполук:



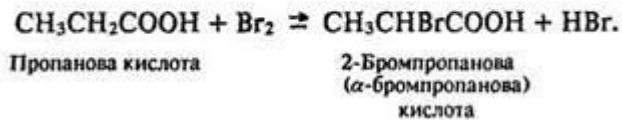
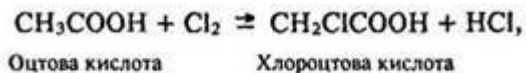
Внаслідок взаємодії кислот з основними оксидами та основами утворюються солі:



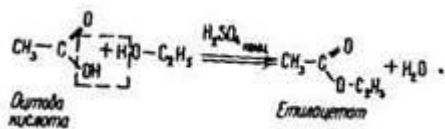
Під час реакцій з солями карбонові кислоти витісняють слабші та легкі кислоти з їх солей:



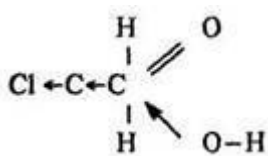
Реакції за участю вуглеводневого радикалу. У карбонових кислот під впливом карбоксильної групи збільшується рухливість атомів водню, які стоять біля атома вуглецю, сусіднього з карбоксильною групою. Тому вони легко заміщуються атомами хлору або бром:



Характерною властивістю карбонових кислот є їх взаємодія з спиртами з утворенням естерів (реакція етерифікації):



Хлороцтова та альфа-бромпропанова кислоти сильніші за карбонові, з яких вони утворилися, внаслідок індукційних ефектів замісників:



Одержання та використання карбонових кислот буде розглянуто на прикладі їх окремих представників.

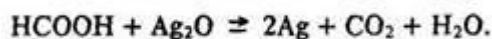
Представники насичених аліфатичних монокарбонових кислот

Мурашина (метанова) кислота. Гомологічний ряд насичених (алканових) монокарбонових кислот починається мурашиною кислотою HCOOH. Це – безбарвна речовина з різким запахом, кипить за температури 100,7 °С, змішується з водою в будь-яких співвідношеннях. Вона міститься у хвої, кропиві, виділеннях мурашок та бджіл.

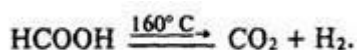
Карбоксильна група в мурашиній кислоті з'єднана з атомом водню. Тому в її формулі є карбоксильна та альдегідна групи:



Мурашина кислота найсильніша в її гомологічному ряду ($K = 2 \times 10^{-4}$). Крім кислотних властивостей вона виявляє відновні, характерні для альдегідів, наприклад, вступає в реакцію «срібного дзеркала»:



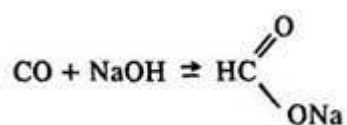
За температури 160 °С мурашина кислота розкладається:



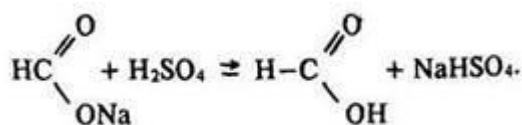
Під дією концентрованої сірчаної кислоти вона зневоднюється:



У промисловості мурашину кислоту добувають у дві стадії. Спочатку нагріванням твердого гідроксиду натрію з оксидом вуглецю (II) добувають метанат (форміат) натрію HCOONa:



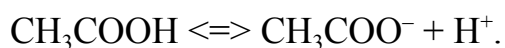
Потім у результаті взаємодії цієї солі з холодною сірчаною кислотою одержують мурашину кислоту:



Мурашина кислота широко застосовується в хімічній (як відновник), харчовій (як дезінфікуючий та консервуючий засіб) і текстильній промисловості (для протрави та фарбування тканин), а також у виробництві природного каучуку (як коагулюючий засіб) і медицині.

Оцтова (етанова) кислота. Ця кислота CH_3COOH за звичайної температури – безбарвна рідина з різким характерним запахом, за температури нижче $-16,6^\circ\text{C}$ – кристалічна, льодоподібна маса. Тому безводну оцтову кислоту називають «льодяною». Її температура кипіння становить $118,5^\circ\text{C}$, за кімнатної температури вона змішується з водою в будь-яких співвідношеннях. Розчин цієї кислоти з масовою часткою CH_3COOH 3–5 % відомий під назвою столового оцту, 70–80 % – оцтової есенції.

Оцтова кислота виявляє всі хімічні властивості, характерні для карбонових кислот. Вона – слабкий електроліт:



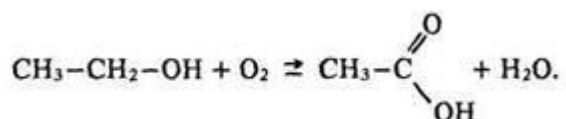
Ступінь її дисоціації становить 1,3 %, константа дисоціації $K = 2 \times 10^{-5}$.

Оцтова кислота змінює колір лакмусу та метилового оранжевого на червоний, взаємодіє з металами, які стоять в ряду стандартних електродних потенціалів перед воднем, з основами, амфотерними гідроксидами, солями.

Солі оцтової кислоти називаються етанатами або ацетатами. Як іонні сполуки вони добре розчиняються у воді, як солі слабкої кислоти – гідролізуються у водних розчинах.

На відміну від мурашиної оцтова кислота не виявляє властивостей альдегіду.

Оцтову кислоту добувають окисленням етилового спирту під дією бактерій:



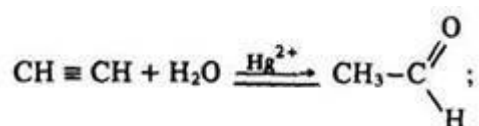
Це найдавніший спосіб її одержання (скисання виноградного вина).

Основний промисловий синтетичний спосіб добування оцтової кислоти складається з трьох стадій:

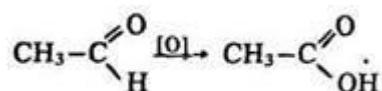
1) крекінгу метану на ацетилен і водень:



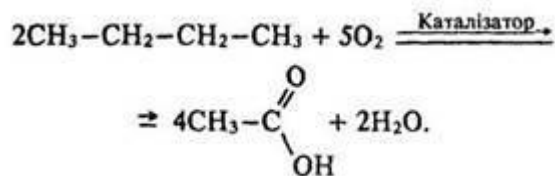
2) добування оцтового альдегіду за реакцією Кучерова:



3) окислення оцтового альдегіду киснем повітря за наявності каталізатора:

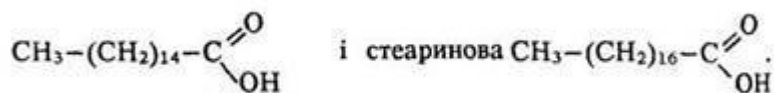


Перспективним є новий (економічно більш вигідний) спосіб добування оцтової кислоти з бутану:



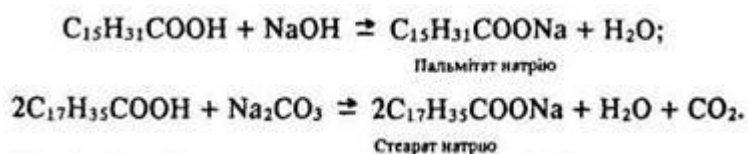
З усіх карбонових кислот оцтова має найбільше практичне значення. Її застосовують у синтезі барвників, для одержання пластмас, ліків (наприклад, аспірину, фенацетину), штучних волокон, негорючої кіноплівки тощо. Солі та інші похідні цієї кислоти використовують для фарбування тканин, у медицині, сільському господарстві (боротьба з бур'янами). Складні ефіри оцтової кислоти, як і ефіри мурашиної, застосовують як розчинники і запашні речовини.

Пальмітинова та стеаринова кислоти. З вищих насичених аліфатичних монокарбонових кислот найважливішими є пальмітинова



У вигляді складних ефірів гліцерину вони входять до складу рослинних і тваринних жирів.

Ці кислоти – тверді речовини білого кольору, нерозчинні у воді. Вуглеводневі радикали їх молекул містять нерозгалужені ланцюги з 15 і 17 вуглецевих атомів, сполучених сигма-зв'язками. Для цих кислот характерні ті ж реакції, що і для інших карбонових кислот. Так, внаслідок взаємодії з розчинами лугів або карбонату натрію вони утворюють солі:



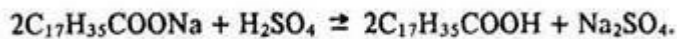
Натрієві солі цих кислот розчинні у воді. Вони складають основну частину звичайного твердого мила, оскільки мають миючі властивості. Калієві солі утворюють рідке мило, яке застосовують у медицині.

Миюча дія мила обумовлена будовою його уявної молекули, яка має полярний кінець $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ і неполярний радикал, що містить 12–18 атомів вуглецю. Полярний кінець розчинний у воді, неполярний – у маслі, бруді.

Внаслідок цього частки бруду оточуються іонною оболонкою, що розчиняється у воді. Утворюється емульсія жиру у воді, яка далі видаляється разом з милом.

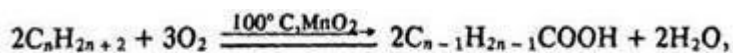
Кальцієві та магнієві солі карбонових кислот не розчиняються у воді, тому мило втрачає миючі властивості в твердій воді.

Із солей карбонових кислот можна знову добути кислоти, діючи на їх водні розчини сильною кислотою:



Вищі карбонові кислоти добувають із жирів (див. гідроліз жирів) і застосовують для виробництва мила.

З метою економії цінної харчової сировини – рослинних і тваринних жирів – зараз розробляються способи виготовлення мила та інших миючих засобів з нехарчових речовин. Карбонові кислоти, необхідні для виробництва мила, добувають способом, який базується на окисненні парафінів:



Зараз синтезовано нові миючі засоби – солі кислих естерів вищих спиртів і сірчаної кислоти (алкілсульфати з загальною формулою $\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{ONa}$). Їх кальцієві та магнієві солі добре розчиняються у воді (на відміну від мила), і можуть використовуватися для прання в твердій воді. Алкілсульфати входять до складу багатьох пральних порошків.

Синтетичні миючі засоби не руйнуються в процесі їх використання, потрапляють у водойми і забруднюють навколишнє середовище. Тому вчені прагнуть створити такі миючі засоби, які в природі могли б знищуватися мікроорганізмами в процесі їх життєдіяльності.

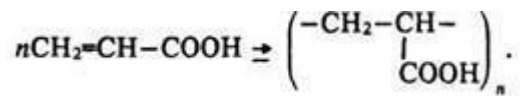
Аліфатичні ненасичені карбонові кислоти

Представники ненасичених аліфатичних монокарбонових кислот

Молекули ненасичених кислот містять один або кілька кратних зв'язків між атомами вуглецю.

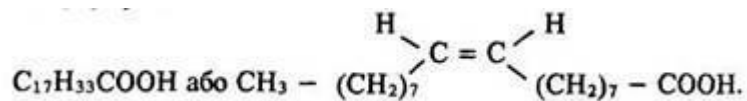
Акрилова кислота. Гомологічний ряд ненасичених аліфатичних монокарбонових кислот з одним подвійним зв'язком починається акриловою (пропеновою) кислотою $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, яку можна розглядати як похідну пропілену.

Це – рідина з температурою кипіння $140,9\text{ }^\circ\text{C}$, яка змішується з водою, спиртом, диметилловим етером. Оскільки молекула акрилової кислоти містить карбоксильну групу та подвійний зв'язок, вона вступає в реакції, характерні для кислот і ненасичених вуглеводнів. Так, вона утворює солі та ефіри – акрилати і може полімеризуватися з утворенням поліакрилової кислоти:



Акрилову кислоту використовують для одержані поліакрилової кислоти, іонообмінних смол, каучуків, ефіри Полімери ефірів акрилової кислоти застосовують у виробництві плівок, зубних протезів, лаків, клеїв, просочувальній речовин для паперу, шкіри, деревини та тканин.

Олеїнова кислота. Це – представник вищих ненасичених аліфатичних монокарбонових кислот, її формула:

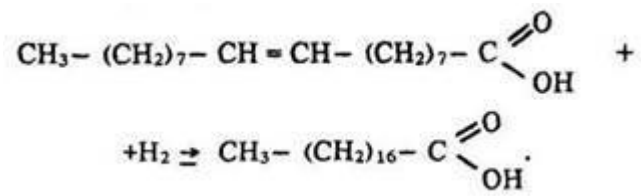


Разом з пальмітиною та стеариною кислотами вона у вигляді складного ефіру гліцерину входить до складу жирів.

У молекулі олеїнової кислоти в середині ланцюга є подвійний зв'язок, який обумовлює цис- і транс-ізомерію. Олеїнова кислота – цис-ізомер. Завдяки такій формі молекул її міжмолекулярні зв'язки не дуже сильні, тому вона є рідиною. Форма молекул транс-ізомера – елаїдинової кислоти – обумовлює більші сили взаємодії між ними, тому вона – тверда речовина.

Оскільки в молекулі олеїнової кислоти є подвійний зв'язок, вона може вступати в реакції приєднання з бромом і воднем.

Внаслідок взаємодії з воднем олеїнова кислота перетворюється на стеаринову:



Олеїнову кислоту застосовують для виробництва каучуку, косметичних засобів, ліків, лаків і фарб.