

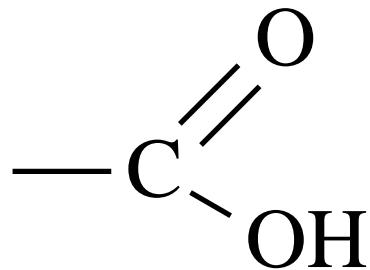
KARBOKSILNE KISELINE

ORGANSKE KISELINE

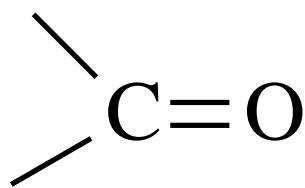
DERIVATI KISELINA

SUPSTITUISANE KISELINE

KARBOKSILNA FUNKCIONALNA GRUPA



PREDSTAVLJANJE KARBOKSILNE GRUPE



- karbonilna hidroksilna
- karboksilna

Podela organskih kiselina

Prema karakteru ugljovodoničnog ostataka R

- aciklične (zasićene i nezasićene)
- ciklične (cikloalkanske, aromatične)
- heterociklične

prema broju karboksilnih grupa

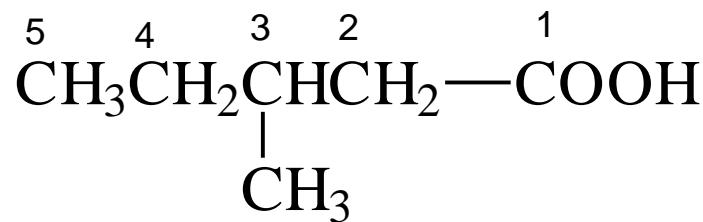
- monokarboksilne
- dikarboksilne
- trikarboksilne kiseline

Monokarboksilne kiseline

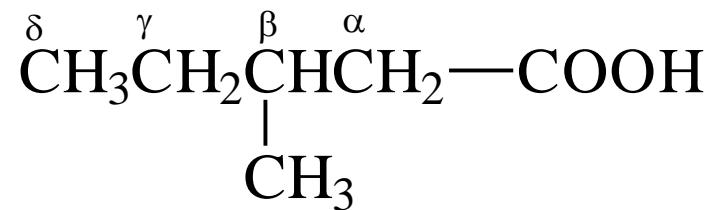
ALKANSKA KISELINA

| Struktura | IUPAC | Trivijalni naziv |
|--|-----------------------|--------------------------|
| H-COOH | Metanska kiselina | Mravlja kiselina |
| CH ₃ -COOH | Etanska kiselina | Sirćetna kiselina |
| CH ₃ CH ₂ COOH | Propanska kiselina | Propionska kiselina |
| CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH | Butanska kiselina | Buterna kiselina |
| CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH | Pentanska kiselina | Valerijanska kiselina |
| CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH | Heksanska kiselina | Kapronska kiselina |

Monokarboksilne kiseline



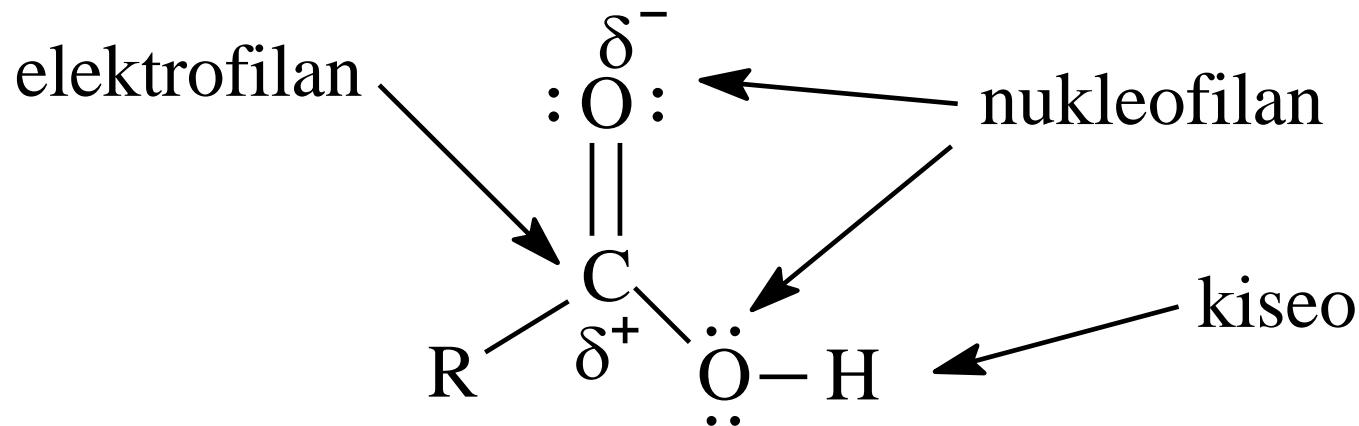
3-metil-pentanska kiselina



β - metil-pentanska kiselina

Fizičke osobine karboksičnih kiselina

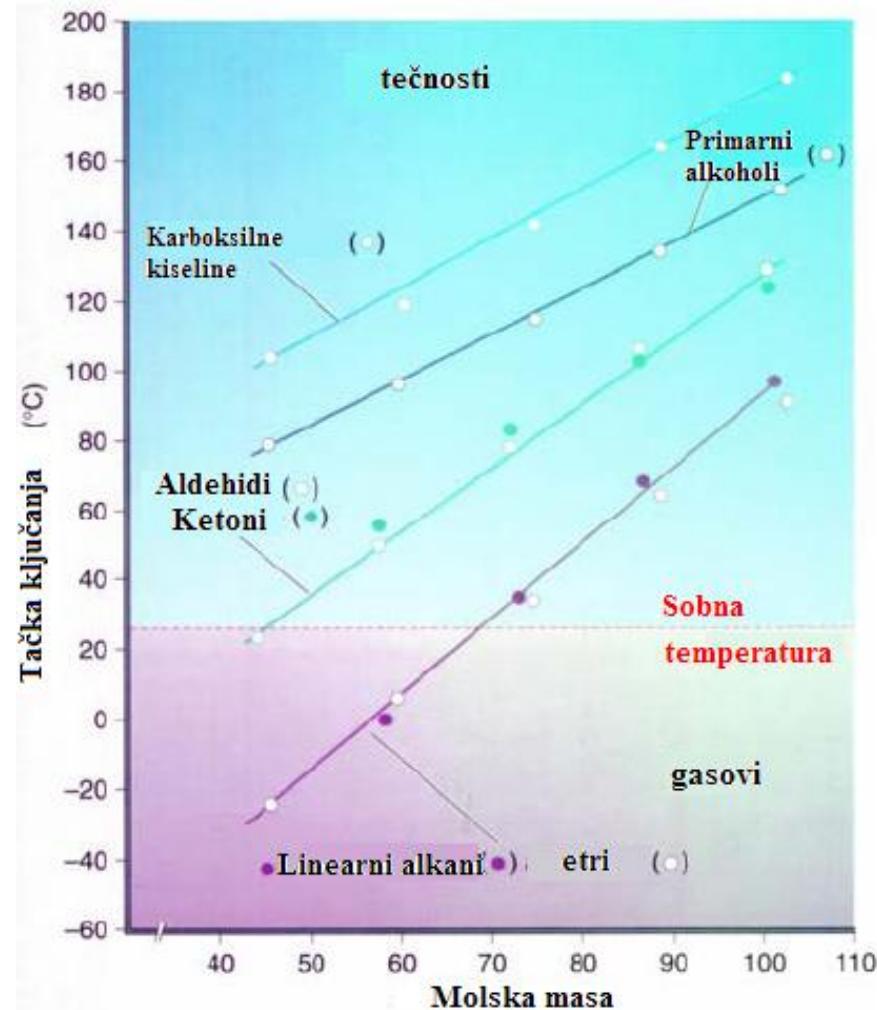
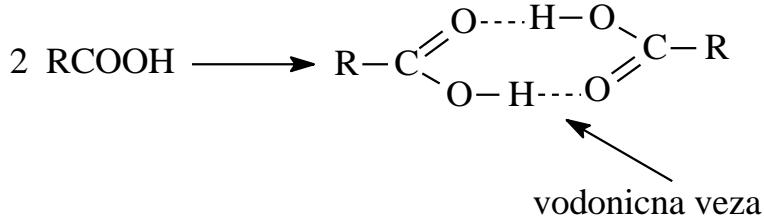
Karboksilna funkcija je vrlo polarna jer sadrži tri polarne kovalentne veze C=O, C-O i O-H.



Fizičke osobine karboksilnih kiselina

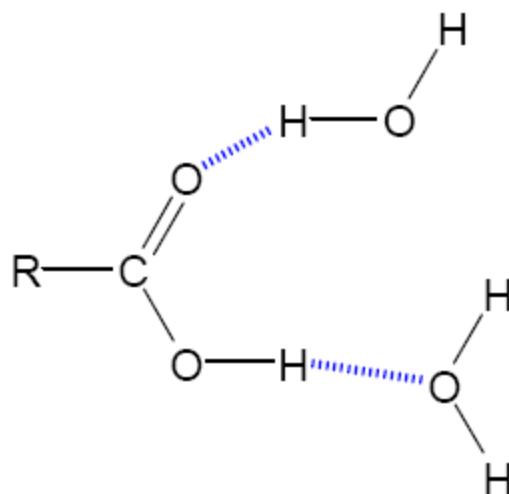
Karboksilne kiseline imaju više tačke ključanja od drugih tipova jedinjenja sličnih molskih masa zbog građenja vodoničnih veza

Karboksilne kiseline grade dimere



Fizičke osobine karboksilnih kiselina

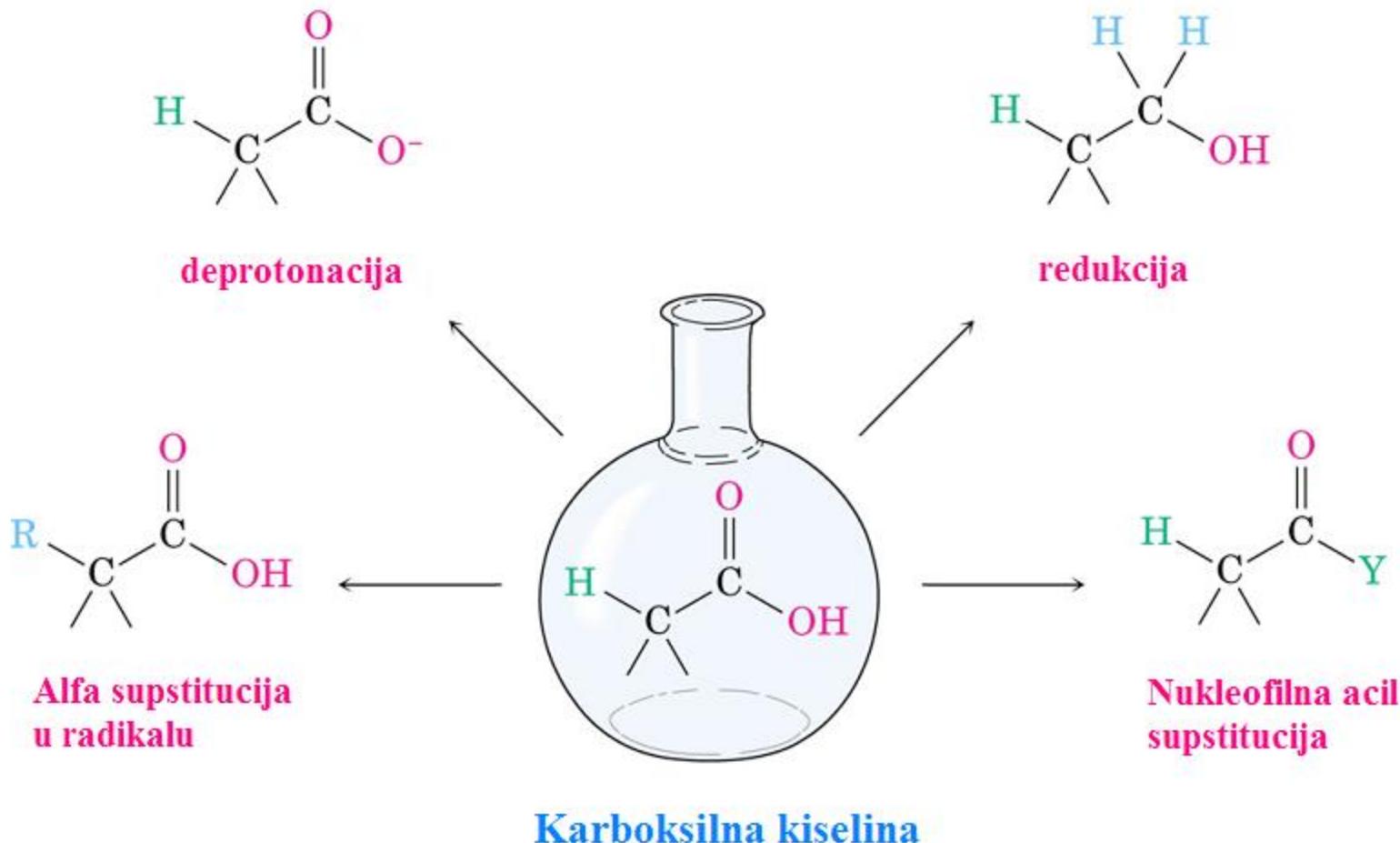
Karboksilne kiseline su dobro rastvorljive u vodi zbog građenja vodonične veze sa molekulama vode



| Kiselina | Rastvorljivost u vodi (g/100 cm ³), 25 °C |
|-----------------------------|--|
| Metanska (mravlja) | ∞ |
| Etanska (sirćetna) | ∞ |
| Propanska | ∞ |
| Butanska | ∞ |
| Pentanska | 4,97 |
| Heksanska | 1,08 |
| Oktanska | 0,07 |
| Dekanska | 0,015 |
| Dodekanska (Laurinska) | 0,006 |
| Tetradekanska (Miristinska) | 0,002 |
| Heksadekanska (Palmitinska) | 0,0007 |
| Oktadekanska (Stearinska) | 0,0003 |
| Benzoeva | 0,34 |

Hemiske osobine karboksilnih kiselina

Pregled reakcija

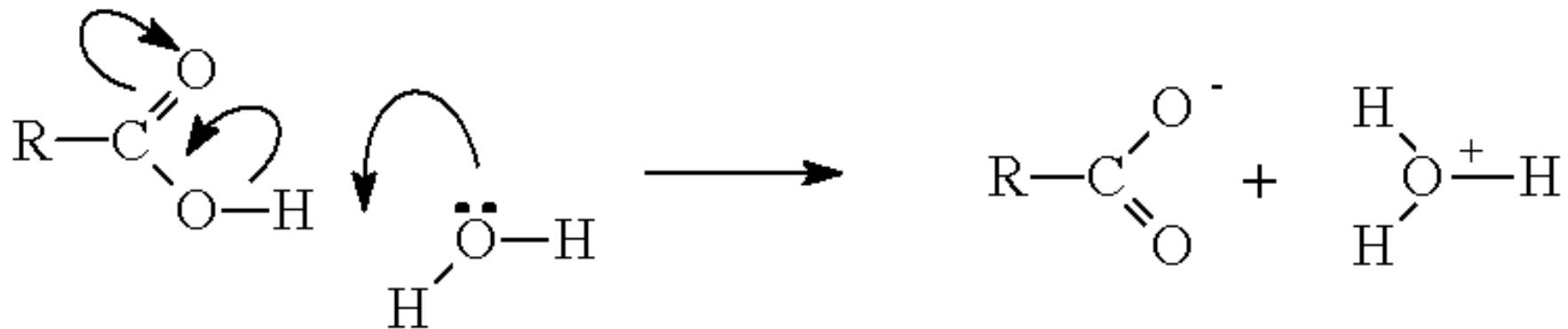


Hemische osobine organskih kiselina

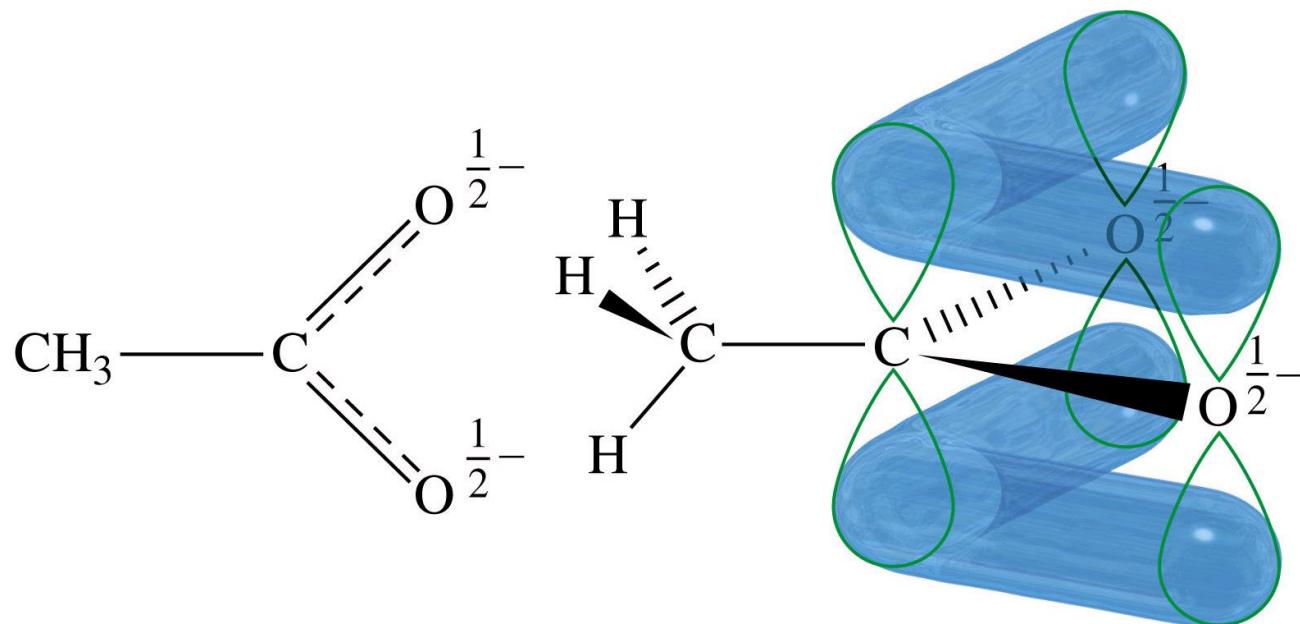
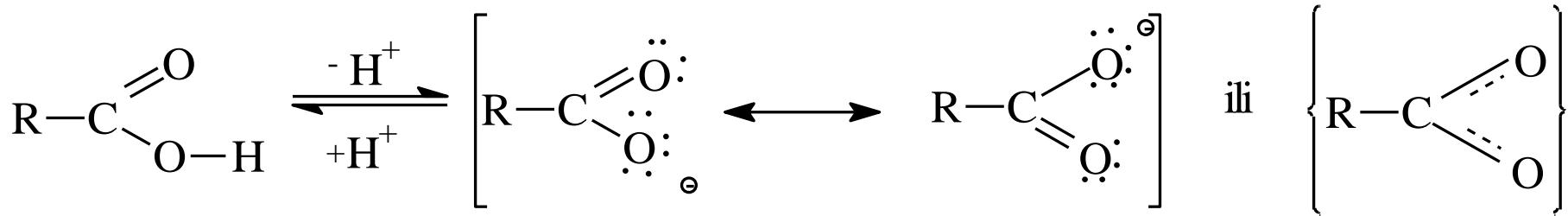
- Kislost
- Halogenovanje u radikalu
- Građenje acil halogenida
- Esterifikacija
- Građenje anhidrida
- Redukcija
- Dekarboksilacija

KISELOST

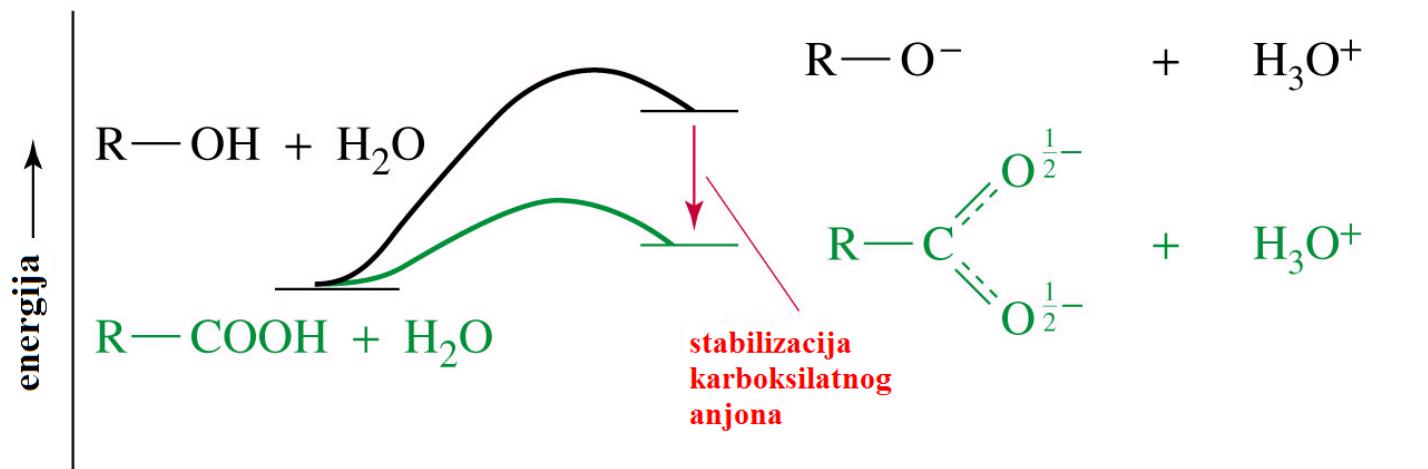
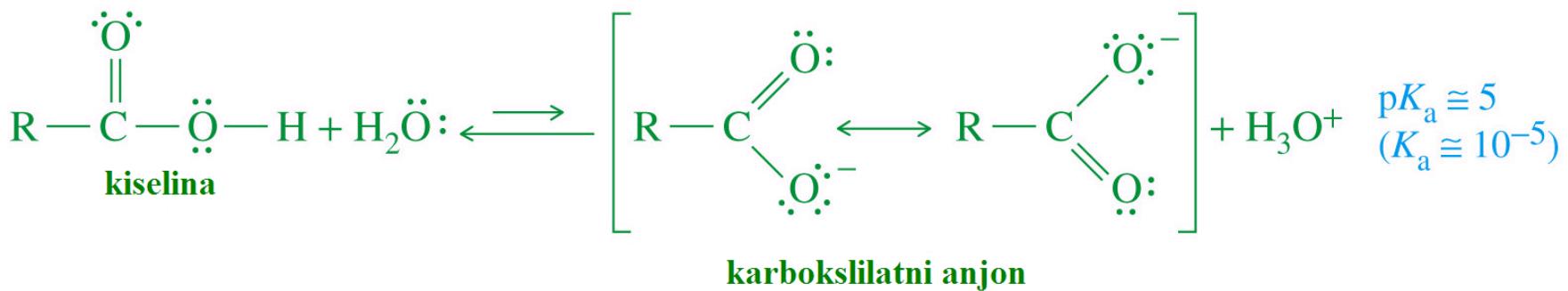
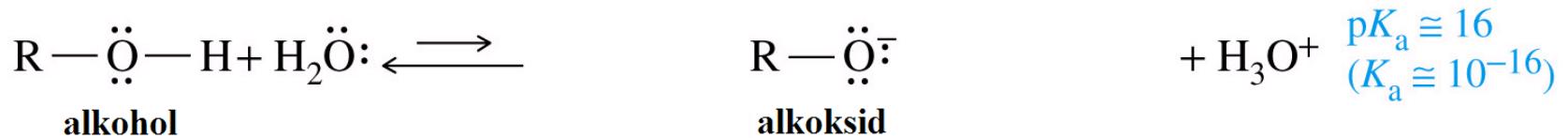
- Daju protone vodi i nastaje hidronijum jon
- Slabe su kiseline ali jače od fenola
- Anjon se naziva karboksilatni jon



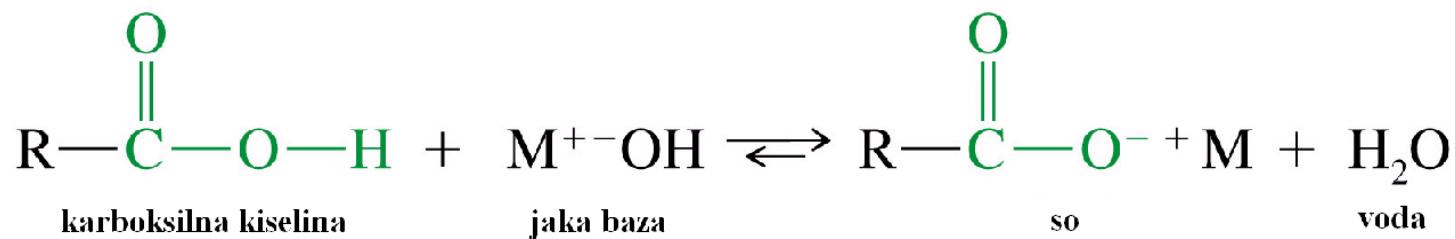
Karboksilatni jon je stabilizovan rezonantnim strukturama



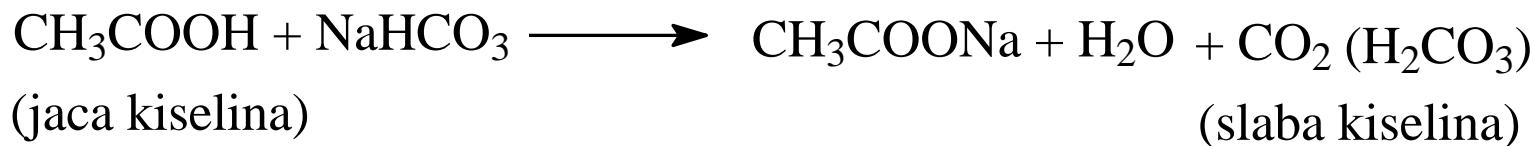
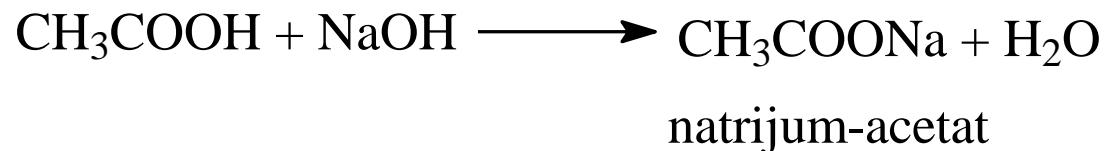
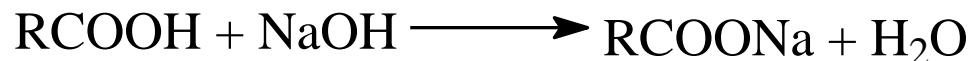
Poređenje kiselosti alkohola i karboksilnih kiselina



Kiselost Deprotonacija



Kiselost Gradjenje soli



Nazivi soli

mrvljka kiselina formijati

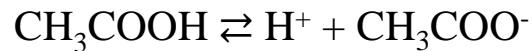
sjírcetna kiselina acetati

propionska kiselina propionati



Kiselost

Jačine kiselina

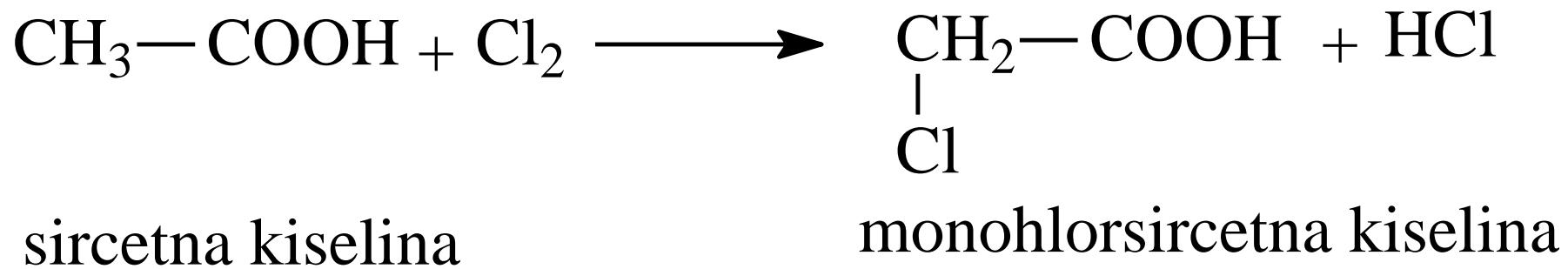


$$K_a = \frac{[\text{H}^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

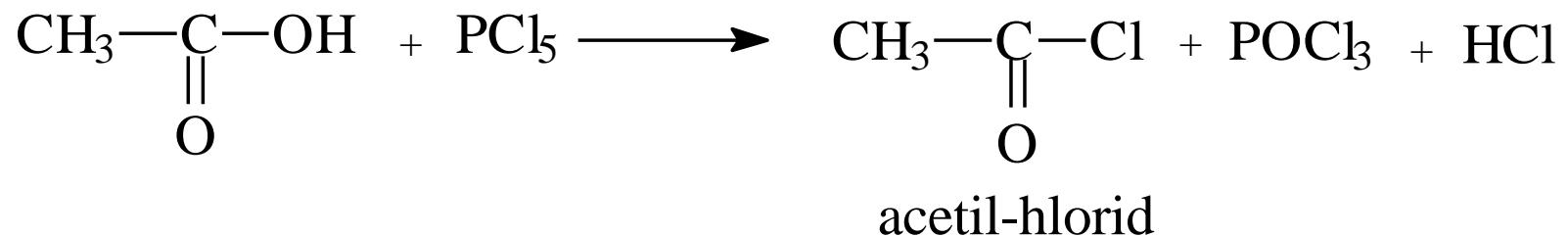
$$pK_a = -\log K_a$$

| Kiselina | pKa |
|--------------------------------|------|
| Metanska (mravlja) | 3,75 |
| Etanska (sirćetna) | 4,76 |
| Propanska | 4,87 |
| Butanska | 4,81 |
| Pentanska | 4,82 |
| Heksanska | 4,84 |
| Oktanska | 4,89 |
| Dekanska | 4,84 |
| Dodekanska (Laurinska) | 5,30 |
| Tetradekanska (Miristinska) | - |
| Heksadekanska (Palmitinska) | 6,46 |
| Oktadekanska (Stearinska) | - |
| Benzoeva | 4,19 |

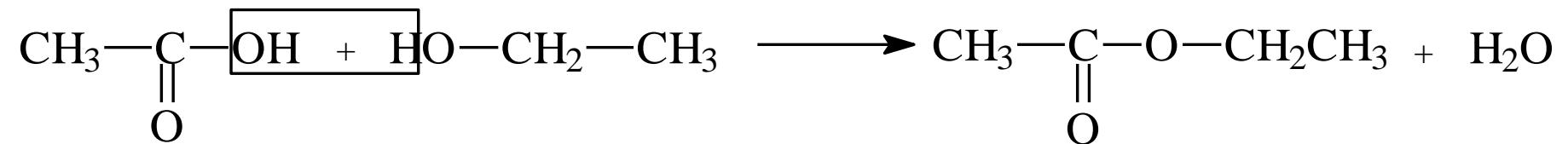
HALOGENOVANJE U RADIKALU



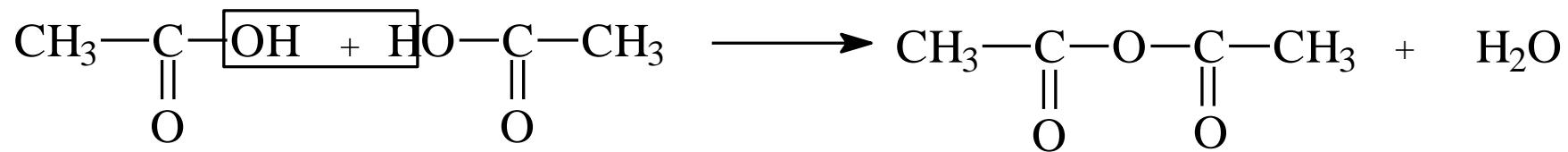
NASTAJANJE ACIL HALOGENIDA



ESTERIFIKACIJA

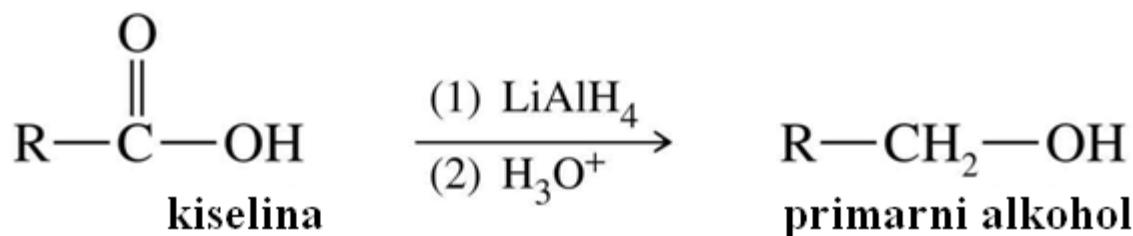


Dva molekula organske kiseline eliminacijom molekula vode grade anhidride.

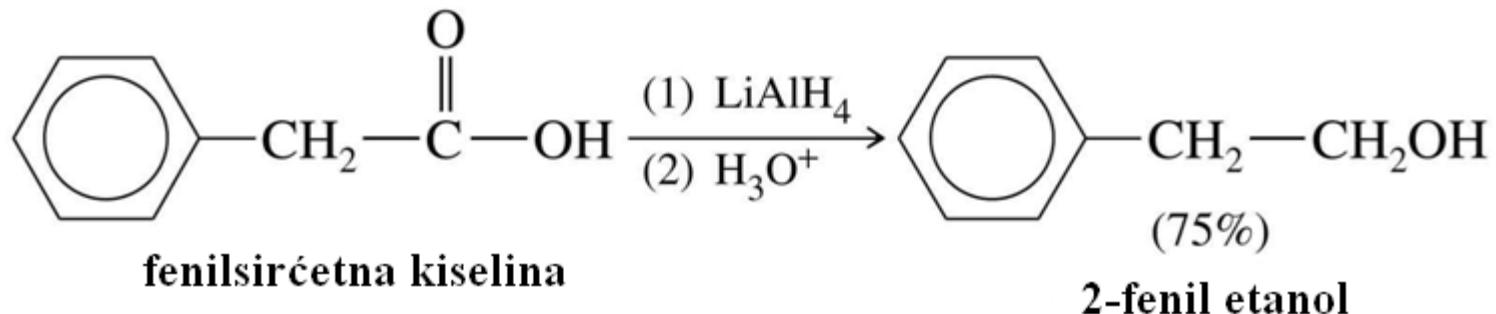


Redukcija

- Otporne su na redukciju pri uslovima kada se redukuju aldehydi i ketoni
- Redukuju se do primarnih alkohola

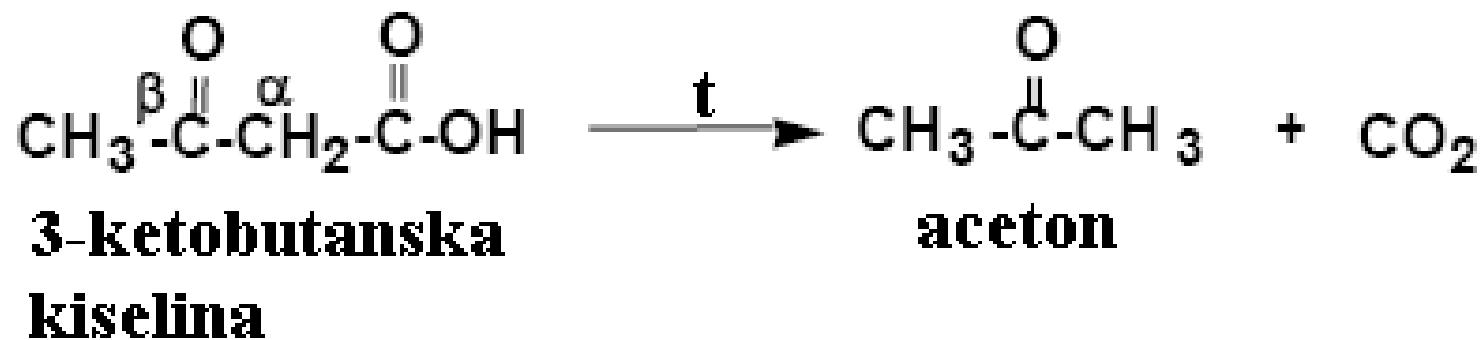


PRIMER



Dekarboksilacija

- Dekarboksilacija: izdvajanje CO_2 iz karboksilne grupe
 - Na visokim temperaturama dolazi do termalne dekarboksilacije
 - Većina org. kiselina otporna prema dekarboksilaciji
 - Karboksilne kiseline koje imaju keto grupu na β položaju lako se dekarboksiluju



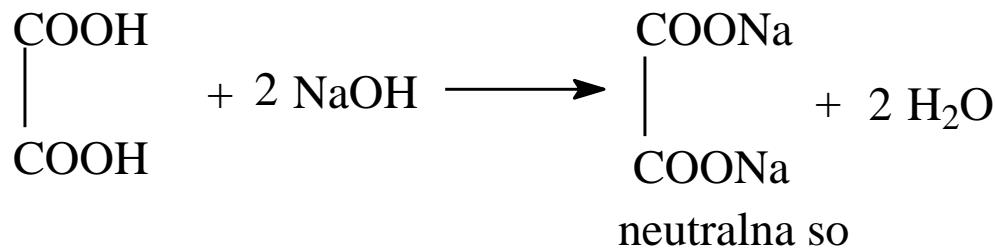
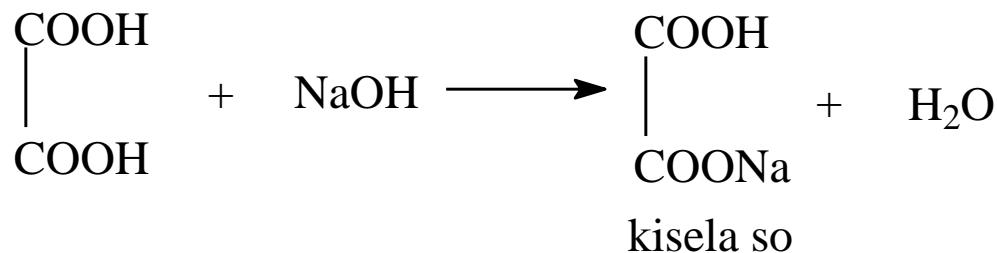
Dikarboksilne kiseline

- Sadrže dve karboksilne grupe u molekulu
- Za jednostavne dikarboksilne kiseline uglavnom se koriste trivijalna imena
- Ponašaju se dvobazne kiseline
- Hemijske osobine su veoma slične monokarboksilnim kiselinama

Dikarboksilne kiseline predstavnici i osobine

| Struktura | Naziv | T. topljenja (°C) | pK _{a1} | pK _{a2} |
|---|---------------------|----------------------|------------------|------------------|
| HOOC-COOH | Oksalna kiselina | 189 (raz) | 1,2 | 4,2 |
| HOOC-CH ₂ -COOH | Malonska kiselina | 136 | 2,9 | 5,7 |
| HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH | Ćilibarna kiselina | 187 | 4,2 | 5,6 |
| HOOC-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH | Glutarna kiselina | 98 | 4,3 | 5,4 |
| HOOC-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH | Adipinska kiselina | 153 | 4,4 | 5,6 |
| cis- HOOC-CH=CH-COOH | Maleinska kiselina | 131 | 1,9 | 6,1 |
| trans- HOOC-CH=CH-COOH | Fumarna kiselina | 287 | 3,0 | 4,4 |
| ortho- HOOC-C ₆ H ₄ -COOH | Ftalna kiselina | 206 (raz) | 2,9 | 5,4 |
| meta- HOOC-C ₆ H ₄ -COOH | Izoftalna kiselina | 345 | 3,5 | 4,6 |
| para- HOOC-C ₆ H ₄ -COOH | Tereftalna kiselina | Subl. | 3,5 | 4,8 |

Dikarboksilne kiseline reakcija neutralizacije



Metanska (mravlja kiselina)

od latinskog formica - mrav



U toku jedne godine svi mravi na svetu prozvedu više mravlje kiseline nego sve fabrike na svetu zajedno



John Ray
1761. god. prvi izolovao
mravlju kiselinu
destilacijom mrava



Joseph Gay-Lussac
Prva sinteza mravlje kiseline



Marcelin Berthelot
Prva sinteza mravlje kiseline iz CO



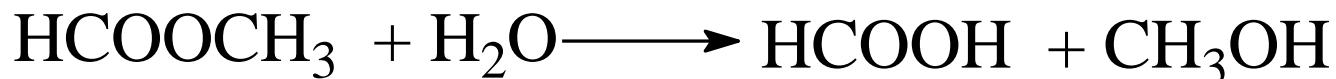
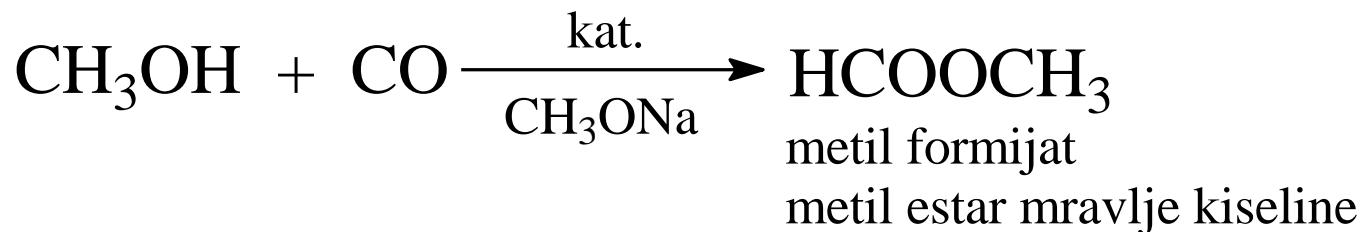
Kopriva



Posledice ujeda (uboda) mrava

Metanska (mravlja kiselina)

- Bezbojna tečnost, zagušljiva
- Topi se na 8 °C a ključa na 101 °C
- Dobija se kao nuzproizvod pri izradi sirćetne kiseline a takođe i postupkom iz metanola i ugljenmonoksida



Metanska (mravlja kiselina) primena

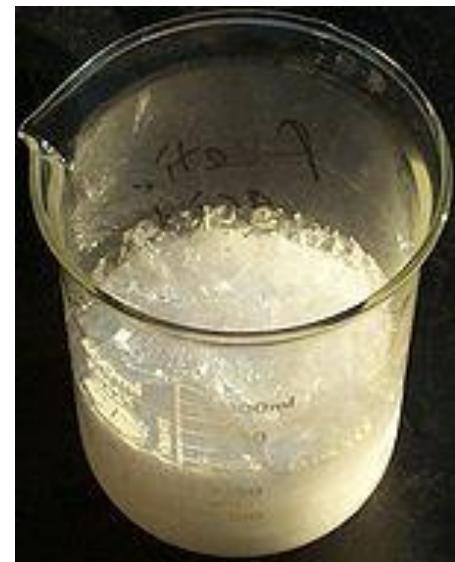
- Konzervans i antimikrobni agens za stočnu hranu – silažu
- U živinarstvu se koristi protiv Salmonelle
- U pčelarstvu za zaštitu košnica
- Koristi se u industriji takstila, boja, kože...
- Sirovina je za sintezu aspartama



Etanska (sirćetna) kiselina

od latinskog acetum - sirće

- Bezbojna tečnost oštrog mirisa ili beli kristali
- Tačka topljenja $16,5\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Tačka ključanja $118\text{ }^{\circ}\text{C}$

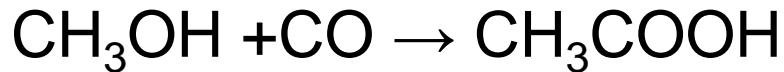


Etanska (sirćetna) kiselina proizvodnja

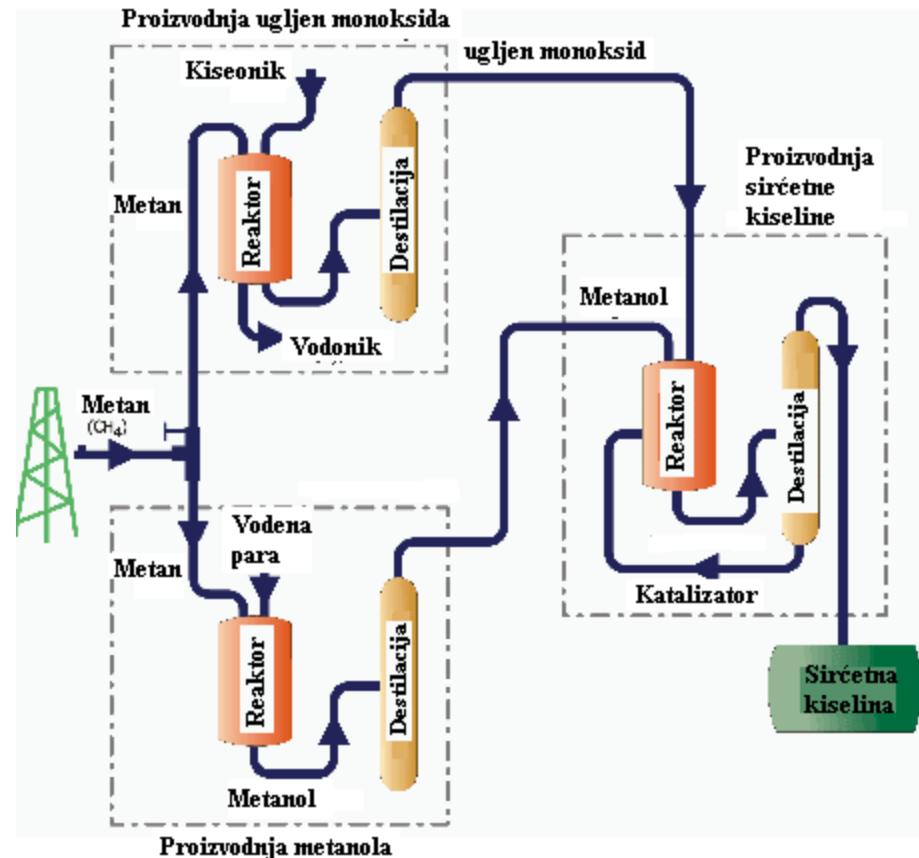
- Na svetskom tržištu se svake godine nađe oko $6,5 \cdot 10^6$ tona sirćetne kiseline od toga je $5 \cdot 10^6$ tona novoproizvedene kiseline a ostalo je dobijeno reciklažom.
- Za proizvodnju sirćetne kiseline koriste se dva postupka:
- Sintetski postupak
- Biotehnološki postupak (fermentacija)

Etanska (sirćetna) kiselina proizvodnja – sintetski postupak

80% sirćetne kiseline
sintetskim putem se
proizvodi iz metanola i
ugljenmonoksida:

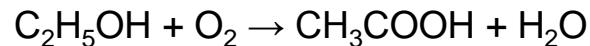


Ostatak se proizvodi
oksidacijom etanala ili
etenata.

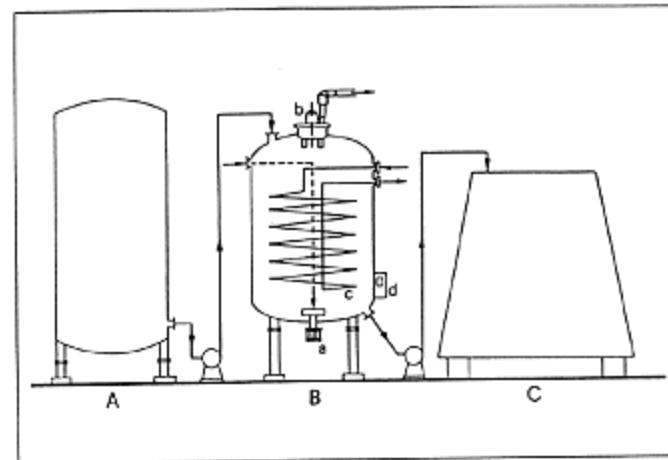
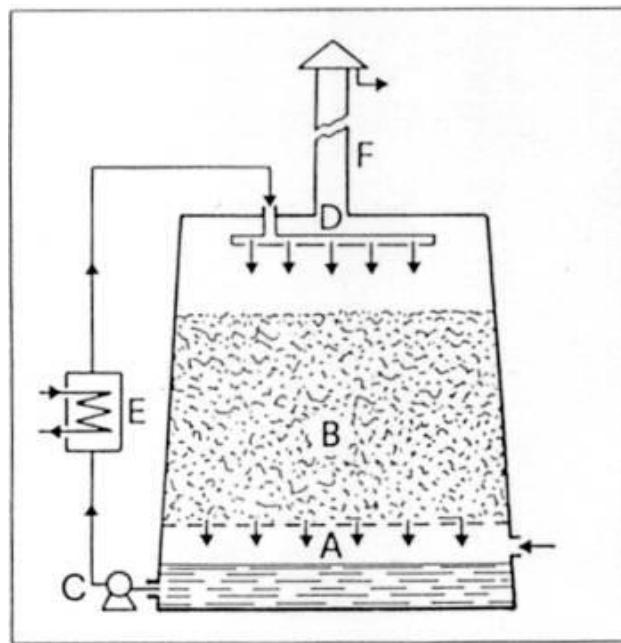


Etanska (sirćetna) kiselina proizvodnja – biotehnološki postupak

- Biotehnološki postupak podrazumeva oksidativnu fermentaciju alkohola.
- Sirćetne bakterije roda *Acetobacter* uz dovoljno kiseonika proizvode sirće iz rastvora alkohola (vino, vino od jabuka, fermentisani pirinač, krompir, kukuruz...)



Ovim postupkom proizvodi se manje od 10% sirćetne kiseline. Za ljudsku ishranu može se koristiti samo sirće proizvedeno ovim postupkom.



Etanska (sirćetna) kiselina primena - prehrana

- U prehrambenoj industriji se koristi kao aditiv E260, regulator kiselosti.
- Koristi se za konzervisanje zakišeljavanjem.
- U domaćinstvu ima niz primena.



Etanska (sirćetna) kiselina primena – sirovina u hem. industriji

U hemijskoj industriji se koristi za proizvodnju:

- Vinil acetata **45%** (polivinil acetat boje i lepkovi)
- Acet anhidrida **30%**
(Reagens za acetilovanje, celuloza acetat, filmska traka, aspirin, heroin....)
- Estara **20%** (etyl acetat, butil acetat, boje i lakovi)
- Polietilen tereftalata (PET) kao rastvarač



Oksalna kiselina

- Relativno jaka kiselina
- Rasprostranjena u prirodi kod biljaka
- Unošenje većih količina može imati fiziološki efekat

Oksalna kiselina

Biljke koje sadrže oksalnu kiselinu



Aristolochia rotunda



Chenopodium album



Rumex acetosa
kiseljak



Oxalis



Rabarbara



Peršun



Photo by Gokhan Okur

Spanać

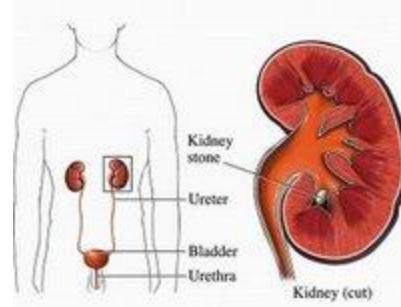


Blitva

Oksalna kiselina

Fiziološki efekat

- U organizmu se vezuje sa Ca^{2+} , Fe^{2+} i Mg^{2+} kao nerastvorni kristali.
- Utiče na rad bubrega (kamen u bubregu), ne preporučuje se kod nekih bolesti kao reumatoidni artritis itd.
- Dugotrajno konzumiranje biljaka sa visokim sadržajem oksalne kiseline može dovesti do problema jer se odstranjuju esencijalni joni za organizam



Oksalna kiselina

Ostala primena

- Koristi se za
otklanjanje rđe
- Insekticid u
pčelarstvu protiv
varoe
- Koristi se za
poliranje kamena i
mermera

