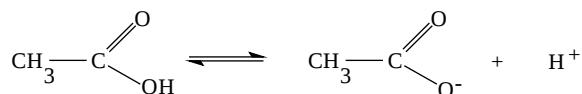


KARBOKSILNE KISLINE

Pri oksidaciji aldehidov preide aldehidna skupina v **karboksilno** -COOH, ki je značilna za karboksilne kisline. Vodik -OH skupine se da, kakor v alkoholatih, nadomestiti s kovino. Medtem, ko so alkoholati v vodni raztopini popolnoma hidrolizirani, so te spojine s kovinami prave soli. Tudi pri teh spojinah nastopa često vsaj delna hidroliza. Spojine s karboksilno skupino imajo izrazito kisel unačaj, zaradi kisikovega atoma vezanega z dvojno vezjo na isti C-atom kot -OH skupina. Karboksilne kisline v vodni raztopini odcepljajo H⁺ ion :



ocetna kislina

Iz karboksilne skupine se ne odcepi vedno le H⁺ ion, temveč se lahko pri določenih pogojih odcepi -OH skupina. Na ta način nastali radikal imenujemo **acil**. Poseben pomen imajo reakcije z acili v biokemiji.

Karboksilna kislina, ki vsebuje eno karboksilno skupino se imenuje enobazna. Če vsebuje molekula kisline dve karboksilni skupini, je dvobazna, s tremi karboksilnimi skupinami je tribazna itd.

MONOKARBOKSILNE KISLINE

1. Nasičene monokarboksilne kisline (maščobne kisline)

Če je karboksilna skupina vezana na alkil, dobimo nasičene monokarboksilne ozziroma maščobne kisline.

Posamezne so razširjene kot glicerinski estri v maščobah; odtod tudi ime, ki se je razširilo na vso skupino teh kislin. Splošna formula za te kisline je : C_nH_{2n+1}-COOH ali C_nH_{2n}O₂ .

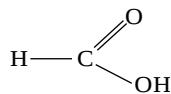
Večino teh kislin poimenujemo s trivialnimi imeni. Po ženevski nomenklaturi pa jih imenujemo po pripadajočih ogljikovodikih. Prva v vrsti teh kislin (mravljična) se imenuje metanova kislina, druga (ocetna) se imenuje etanova kislina itd. Vendar se ta imena le redko uporablja.

Nasičene monokarboksilne kisline dišijo izrazito neprijetno. Čiste nižjemolekularne kisline dišijo neznosno ostro, tako da spoznamo pravi vonj kisline šele pri primerni razredčitvi. Z naraščajočo molekulsko težo kisline se pri večini povečuje tudi neprijeten vonj. Šele tiste, ki imajo vrelišče nad 250 °C, so tako malo hlapne, da ne di šijo več.

Karboksilna skupina je močno hidrofilna, zato se nižjemolekularne kisline (do maslene) še mešajo z vodo. Višjemolekularne kisline pa niso več topne v vodi, kajti tu pride do izraza parafinska veriga C-atomov, ki je izrazito hidrofobna.

Metanova ali mravljična kislina (acidum formicum), HCOOH. se nahaja v strupu mravelj in v koprivah. V malih količinah je zelo razširjena v rastlinskem in živalskem svetu. Po svojih lastnostih se delno razlikuje od ostalih kislin te skupine.

Iz formule



je razvidno, da je ta spojina aldehid in kislina. Nobena druga kislina nima teh lastnosti. Kot aldehid se da zlahka oksidirati v CO_2 in H_2O , reducira tudi amoniakalno raztopino AgNO_3 . Soli mravljične kisline se imenujejo **formiati**.

Tehnično dobimo mravljično kislino v obliki njene soli pri reakciji med CO in NaOH. Reakcija poteka pri temperaturi 120-150 °C in pri tlaku



natrijev formiat

Iz soli dobimo kislino z destilacijo z razredčeno H_2SO_4 .

Mravljična kislina je brezbarvna, močno hidroskopna tekočina, ki diši neznosno ostro. Z vodo se meša v vsakem razmerju in se lahko od nje loči samo s frakcionirno destilacijo. Deluje strupeno, posebno na nižje organizme. Zato jo uporabljajo kot antiseptično sredstvo, za konzerviranje živil (sadni sokovi) in silaže za domače živali. Mravljična kislina je precej močna kislina, v njej se ob razvijanju vodika razaplja cink, magnezij, železo itd. Uporablja tudi pri produkciji usnja, v tekstilni industriji (barvanje volne), za dezinfekcijo sodov za vino in pivo.

Etanova ali ocetna kislina, (acidum aceticum), CH_3COOH , je najdalj poznana kislina in nastopa v naravi kot končni produkt številnih encimatskih oksidacijskih procesov. Ima pomembno vlogo pri biokemijski razgradnji ogljikovih hidratov in maščob. Vendar je zaradi njene kisle narave ne najdemo nikjer v večjih koncentracijah.

Tehnično jo pridobimo iz acetilena preko acetaldehyda ali pa s suho destilacijo lesa, kjer nastaja s termičnim razkrojem celuloze. Ocetna kislina se tvori iz raznih organskih snovi s pomočjo encimskih procesov. Najpomembnejša je biokemijska oksidacija etanola s pomočjo bakterij ocetno kislega vrenja. Kisanje vina in piva temelji na takšnih encimskih procesih. Bakterije ocetno kislega vrenja proizvajajo encim oksidazo, ki katalizira oksidacijo etanola s kisikom iz zraka. Oksidacija poteka preko acetaldehyda do ocetne kisline. Praktično se izvaja ta proces v sodih, ki so napolnjeni z bukovimi oblanci, preko katerih curlja 6-10 % etanol. Zrak prihaja od spodaj navzgor. Za prehrano bakterij dodajo še pivo, sirup in razne anorganske soli. V pretekli dobi je bil to edini način pridobivanja ocetne kisline.

Ocetna kislina je zelo podobna mravljični, diši ravno tako neznosno ostro in čista, kristalizira v ledu podobne kristale pri 16,5 °C. Zato se tudi imenuje **ledocet**. Njene soli se imenujejo **acetati**. Brazvodni alkalijski acetati se uporabljajo kot katalizatorji pri nekaterih sintezah.

Aluminijev acetat, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, služi v farmaciji kot antiseptik in adstringens.

Svinčev acetat, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, kristalizira v brezbarvnih kristalih, je sladkastega okusa, zato ga imenujemo svinčev sladkor. V vodi se lahko razaplja in je zelo strupen.

Bakrov acetat, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, se uporablja v proizvodnji barvil.

Modri bazični bakrov acetat, $\text{Cu}_2\text{OCu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in **zeleni bazični bakrov acetat**, $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ imata podobno sestavo in se uporablja v proizvodnji barvil.

Ocetna kislina se uporablja v mnoge namene, tako v tehniki kakor tudi v laboratoriju. Pogosto se uporablja kot topilo. Uporablja se kot izhodna snov za številne sinteze. Razredčena ocetna kislina se uporablja v gospodinjstvu (jedilni ocet, vinski ocet).

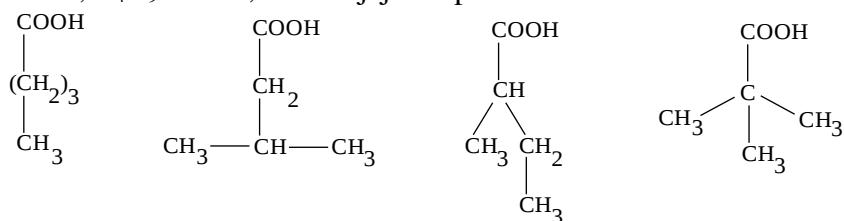
n-maslena kislina, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, je prva izmed nasičenih maščobnih kislin, ki jo srečamo v maščobah, predvsem v kravjem maslu. V naravi jo najdemo tudi v prosti obliki, in sicer v človeškem in živalskem znoju, v žleznih izločinah nekaterih hroščev in tudi kot produkt razpada maščob v žarkem maslu.

Pridobimo jo iz ogljikovih hidratov po biokemijski poti s pomočjo posebnih bakterij masleno kislega vrenja.

Vonj koncentrirane maslene kisline ni ne oster ne neprijeten, vonj razredčene kisline pa je izredno intenziven vonj po potu. Z vodo se meša, vendar se zlahka izsoljuje.

Tehnično se uporablja za strojenje kož (odstranjevanje apna) in za sintezo njenih derivatov.

Valerianove kisline, $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$, se odvajajo od pentanov. Poznamo štiri izomere :



n-valerianova izovalerianova metil-etyl ocetna trimetil ocetna
kislina kislina kislina kislina

Od teh je najpomembnejša **izovalerianova kislina**, ki se nahaja prosta in v estrih (predvsem amilnem) v koreniki baldrijana. Ima kiselkast vonj po gnilem siru. Je oljasta, brezbarvana, jedka tekočina z vreliščem pri 174 C. Dobimo jo lahko z izkuhavanjem baldrijanovih korenik s sodo. Deluje pomirjevalno na živce.

Kapronova kislina $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$, **kaprilova kislina** $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$ in **kaprinova kislina** $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{COOH}$, se nahajajo vezane na glicerol v kozjem maslu. Odtod tudi njihovo ime, capra namreč po latinsko pomeni koza. Vezane na enostavne alkohole se nahajajo te kisline tudi v eteričnih oljih in delno prispevajo tudi k aromi vina. Medtem ko prvi dve kislini neprijetno smrdita, imajo estri le-teh z nižjimi alkoholi prijeten vonj. Tako izvira vonj jabolk delno od amilnega estra kapronove kisline.

Od višje nasičenih maščobnih kislin so najpomembnejše **miristinova kislina** $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$, **palmitinova kislina** $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ in **stearinova kislina** $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$. So glavna sestavina vseh trdnih maščob. V obliki estrov z nekaterimi višjimi alkoholi gradijo voske. Vse tri kisline imajo normalno nerazvezano verigo C-atomov. Iz maščob izločena zmes palmitinove in stearinove kisline se imenuje **stearin**. To je rumenkasto bela kristalinična mehka masa, ki se uporablja v proizvodnji sveč in za izdelovanje kozmetičnih krem.

2. Nenasičene monokarboksilne kisline

To so alifatske monokarboksilne kisline, ki imajo v molekuli eno ali več dvojnih vezi. Višjemolekularne nenasičene maščobne kisline se nahajajo v obliki gliceridov v maščobah. Najpomembnejša kislina te vrste je oljna kislina, ki se nahaja predvsem v oljih.

Akrilova kislina (propenova kislina), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, je njenostavnejši predstavnik monokarboksilnih nenasičenih kislin. Je zelo neobstojačna spojina (zaradi dvojne vezi), ki se v vodi razaplja in ostro diši. Močno se nagiba k polimerizaciji. Uporablja se za proizvodnjo umetnih mas (akrilatne umetne mase).

Metakrilova kislina, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$, ima podobne lastnosti in uporabo kot akrilova kislina.

Sorbinova kislina (2,4-heksadienova kislina),

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ je bela kristalinična snov s tališčem pri 135°C . Razaplja se v vodi in v alkoholu. Ker dobro deluje proti plesni, jo uporabljajo v živilski industriji za konzerviranje sadnih sokov, marmelad, margarine. Nahaja se v jagodah jerebika, od koder se lahko pridobi, vendar se danes povečini proizvaja sintetsko.

Oljeva kislina (oleinova kislina, oktadecenova kislina),

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ je najbolj razširjena maščobna kislina. Nahaja se skoraj v vseh maščbah, fosfatidih in v žolču in je glavna sestavina tekočih maščob - olj. Dvojna vez se nahaja točno v sredini molekule. Oljeva kislina je oljasta tekočina, ki se ne razaplja v vodi, pač pa v alkoholu in etru. Njena trans-izomerna elaidinova kislina je trdna in ima tališče pri 51°C . Obe lahko zlahka hidrogenirata in tako prehajata v stearinovo kislino. Hidrogeniranje oljeve kisline ima tudi tehnični pomen, kajti po tej poti dobijo iz olj trdne maščobe.

Linolova kislina, $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$,

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$, ima dve dvojni vezi v molekuli;

linolenova kislina, $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$,

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$,

pa tri dvojne vezi. Obe sta oljasti tekočini, ki se zlahka oksidirata. Nahajata se predvsem v lanenem olju. V majhnih količinah so obe kislini našli tudi v živalskih maščbah.

3. Ciklične karboksilne kisline

Benzojeva kislina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$; prvotno so jo pridobivali s sublimacijo benzojeve smole.

Nahaja se tudi v obliki estrov v raznih balzamih. Benzojeva kislina kristalizira v karakterističnih iglicah, ki sublimirajo pri 100°C . Tališče ima pri 121°C . Je nekoliko močnejša od acetne kisline. Ta aromatska kislina z antiseptičnim delovanjem, se uporablja za izdelavo derivatov, deloma tudi v živilski industriji kot konzervants.

^{1*} V majhnih dozah je netoksična. Zaužitje nekaj deset gramov je brez posledic. Medtem ko večje koncentracije povzročijo bolečine v želodcu, slabost, bruhanje.

Cimetova kislina (-fenilakrilova kislina), $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}=\text{CH}-\text{COOH}$, je njenostavnejša nenasičena aromatska kislina. V naravi se nahaja deloma prosta, deloma pa vezana na enostavne alkohole v spojinah prijetnega vonja : v eteričnih oljih in smolah (storaks). Nastane

lahko z oksidacijo **cimetovega aldehida**, $C_6H_5\text{-CH=CH-CHO}$, ki se nahaja v cimetovem olju in je glavni nosilec cimetovega vonja.

DIKARBOKSILNE KISLINE

1. Nasičene dikarboksilne kisline

Te spojine imajo normalno verigo ogljikovih atomov in dve karboksilni skupini na koncih molekule. So torej dvobazne kisline. Na splošno so lepo kristalizirane spojine, ki se, razen višjih členov, v vodi in v alkoholu dobro raztapljajo. Za nasičene dikarboksilne kisline uporabljamo skoraj vedno le trivialna imena. Iz formul je tudi razvidno, da tvorijo te kisline homologne vrste. Nasičene dikarboksilne kisline pogosto najdemo v naravi, posebno prvi člen te vrste, oksalno kislino.

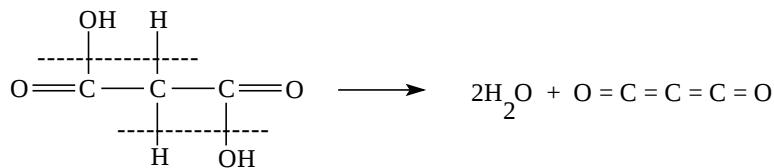
Oksalna kislina, HOOC-COOH, zaradi svojih lastnosti izпадa iz vrste dikarboksilnih kislin, podobno kot mravljična kislina iz vrste monokarboksilnih kislin. Je močnejša od mravljične kisline in spada že v vrsto srednje močnih kislin. V naravi je oksalna kislina zelo razširjena in spada sploh k najbolj razširjenim rastlinskim kislinam. Njene soli se imenujejo **oksalati**. V celičnih sokovih raznih rastlin se nahajajo alkalijski oksalati. V zajčji deteljici se nahaja deteljna sol, ki je v glavnem kisl kalijev oksalat, $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ta sol se nahaja tudi v kislici. V rastlinskih celičnih membranah se nahaja kalcijev oksalat, ki je sploh razširjen v raznih rastlinskih delih različnih rastlin. Ca-oksalat pa najdemo tudi v živalskem svetu, seveda v majhnih količinah. Tako so našli to spojino v mehurnih kamnih. Oksalno kislino lahko dobimo tudi z oksidacijo glikola.

^{2*} V večjih količinah so tako oksalna kislina, kakor tudi njene soli strupene. Simptomi zastrupitve se kažejo hitro po zaužitju v obliki draženja prebavnega trakta, vrelega občutka v želodcu, krvave driske, poškodbe ledvic, urin je temne barve z usedlino Ca-oksalata. Zaradi izločanja Ca-oksalata v obliki usedline lahko pride do pomankanja tega elementa, ki je nenadomestljiv pri številnih fizioloških procesih. Pomankanje se kaže v obliki živčnih motenj : značilno je stresanje in tudi krči, koma. Zmanjša se koagulacija krvi, krvavitve, lahko pride tudi do paralize. Smrt nastopi kot posledica prenehanja bitja srca.

Malonova kislina, HOOC-CH₂-COOH, se nahaja tu in tam v naravi, najdemo jo v soku repe.

Prvikrat so jo dobili z razgradnjo jabolčne kisline, odtod tudi njeno ime (lat. malus - jabolko). Ta kislina je še mnogo bolj razkrojljiva kot oksalna kislina.

Odcep vode s sredstvi, ki odtegujejo vodo (P_2O_5), privede kislino do triogljikovega dioksida :

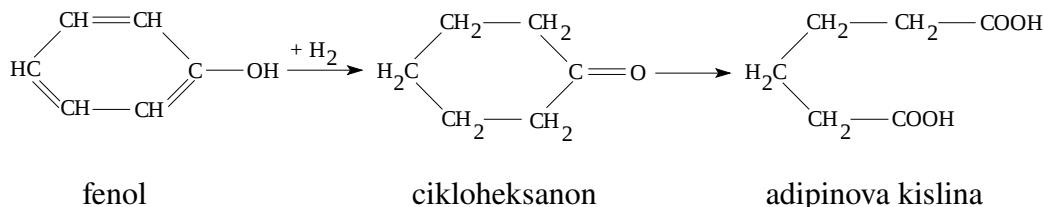


Najpomembnejši derivati malonove kisline so njeni estri, še posebej dietilester, ki ga kratko imenujemo **malonov ester**, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$; uporablja se za razne sinteze (npr. barbituratov), kajti metilenska skupina $-\text{CH}_2-$ je aktivna zaradi vpliva obeh esterskih skupin.

Jantarjeva kislina, $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$; najprej so jo pridobili z destilacijo jantarja. Je zelo razširjena v rastlinskem svetu, najdemo jo v nezrelem grozdju, kosmuljah, stebelcih rabarbare. V zelo majhnih količinah se nahaja še v pivu in v vinu, kjer nastaja z encimatskim razkrojem beljakovin v času vrenja. Jantarjeva kislina je nekaj močnejša od acetne, šibkejša pa od malonove. Soli so **sukcinati**.

Glutarjeva kislina, $\text{HOOC-(CH}_2)_3\text{-COOH}$, se v naravi nahaja bolj poredko. Skupaj z malonovo kislino jo najdemo v soku repe.

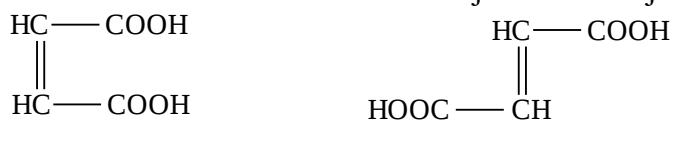
Adipinova kislina, $\text{HOOC-(CH}_2)_4\text{-COOH}$, je edina alifatska dikarboksilna kislina, ki se lahko pridobi iz aromatskih spojin. Tako jo lahko pridobimo iz fenola, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, ki se najprej hidrogenira v cikloheksanon, ta pa se oksidira s pomočjo kromovega trioksiда ob cepitvi obroča v adipinovo kislino :



Adipinova kislina je zelo obstojna. Najdemo jo tudi v naravi. Ima prijeten okus in se uporablja kot nadomestilo za vinsko kislino. Uporablja se tudi v industriji pecilnih praškov in za pripravo umetnih poliamidnih mas (nylon).

2. Nenasičene dikarboksilne kisline

Najenostavnnejša kislina te vrste je **etendikarboksilna kislina**, HOOC-CH=CH-COOH . Zaradi dvojne vezi obstajata cis- in trans- stereoizomeri.



maleinova kislina

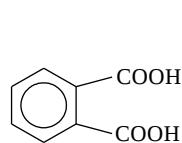
fumarjeva kislina

Maleinova kislina, se nahaja v naravi. Tehnično jo dobimo z oksidacijo benzena s kisikom, s pomočjo katalizatorja vanadijevega pentoksida.

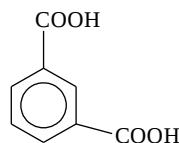
Fumarjeva kislina, se nahaja v soku mnogih zelenih rastlin in gliv, npr. v rosnici (*Fumaria officinalis*), odkoder ima tudi svoje ime. Je pomemben vmesni člen pri biokemijski razgradnji ogljikovih hidratov. Je mnogo šibkejša kislina od maleinove.

3. Ciklične dikarboksilne kisline

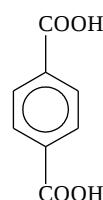
Poznane so vse tri izomere benzendikarboksilne kisline :



ftalova kislina



izoftalova kislina



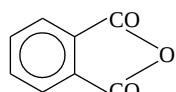
tereftalova kislina

Najpomembnejša izomera je **ftalova kislina**. Je kristalinična, proti oksidacijskim sredstvom zelo obstojna snov. Zaradi položaja karboksilnih skupin na orto mestu, je nekaj močnejša od ostalih izomer. Če jo segrevamo preko temperature tališča, zelo lahko preide v ciklični anhidrid.

Ftalovo kislino uporabljamo kot izhodno snov za sintezo ftaleinskih barvil, za pripravo antrakinonovih derivatov in v produkciji umetnih mas.

3* Po zaužitju ftalove kisline pride do slabosti, bruhanja, diareje. Vdihavanje par pa draži sluznico, mogoč je bronhitis, tudi astma.

Anhidrid ftalove kisline,



je najpomembnejši derivat ftalove kisline. Dobimo ga s segrevanjem te kisline s sredstvi, ki odtegnejo vodo. Kristalizira v iglicah, tališče ima pri 131°C , v vodi se zelo težko razaplja. Uporablja se za številne sinteze in reakcije.