

ΥΠΟΔΕΙΓΜΑ Ι: Σχέδιο για την προετοιμασία εκπόνησης Δημιουργικής Εργασίας

Παράδειγμα: ΧΗΜΕΙΑ, Β΄ Λυκείου

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΥΠΕΥΘΥΝΟΥ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟΥ

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ: ... ΕΙΔΙΚΟΤΗΤΑ: ... ΘΕΜΑΤΙΚΟΣ ΠΥΛΩΝΑΣ II
ΜΑΘΗΜΑ: ΧΗΜΕΙΑ, Β΄ Λυκείου

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΥΜΜΕΤΕΧΟΝΤΩΝ ΜΑΘΗΤΩΝ/-ΤΡΙΩΝ

A/A	ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ	ΤΑΞΗ/ΤΜΗΜΑ
1		
2		
3		
...		

1. ΤΑΥΤΟΤΗΤΑ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

1.1 ΤΙΤΛΟΣ

Μυρμηκικό οξύ: τα «βγάζει πέρα» μόνο του

1.2 ΛΕΞΕΙΣ-ΚΛΕΙΔΙΑ

Μυρμηκικό οξύ, ισχύς οξέων, μοριακή δομή και ιδιότητες, εστεροποίηση, μετεστεροποίηση, εφαρμογές μεθανικού οξέος.

1.3 ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η εμπλοκή των μαθητών και των μαθητριών στην αναζήτηση, διερεύνηση και στοιχειοθέτηση συμπερασμάτων για τη συσχέτιση της θέσης μιας ουσίας στην ομόλογη σειρά στην οποία ανήκει με τις ιδιότητές της καθώς και εφαρμογή της ανωτέρω διαδικασίας σε ένα παράδειγμα (μυρμηκικό οξύ) από την καθημερινή ζωή.

1.4 ΜΑΘΗΜΑ/ ΚΕΦΑΛΑΙΟ/ΕΝΟΤΗΤΑ

Χημεία Β΄ Λυκείου / Κεφάλαιο 4^ο / Αλκάνια 4.1

1.5 ΠΡΟΣΔΟΚΩΜΕΝΑ ΜΑΘΗΣΙΑΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Με το πέρας της εργασίας ο/η μαθητής/-τρια θα μπορεί:

- να ερμηνεύει τις συνθήκες μετεστεροποίησης (υδρόλυσης εστέρα) της αντίδρασης παρασκευής μεθανικού οξέος με επιστημονικά κριτήρια και,
- να ερμηνεύει την απουσία υδροχλωρίου από το στομάχι του μυρμηγκοφάγου.

1.6 ΔΙΔΑΚΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ/ΠΗΓΕΣ ΠΟΥ ΜΠΟΡΟΥΝ ΝΑ ΑΞΙΟΠΟΙΗΘΟΥΝ

ΠΡΟΑΙΡΕΤΙΚΑ/ΒΟΗΘΗΤΙΚΑ ΕΡΩΤΗΜΑΤΑ

- Ποιος ο ΜΤ και ΣΤ τύπος του μυρμηκικού οξέος;
- Πού απαντάται στη φύση το μυρμηκικό οξύ;
- Πώς ανακαλύφθηκε (ιστοριογραμμή);
- Πώς μεταβάλλεται η οξύτητα των πρώτων μελών της ομόλογης σειράς των κορεσμένων καρβοξυλικών οξέων;
- Ποια είναι η αντίδραση μετεστεροποίησης (υδρόλυσης εστέρα);
- Τι συνθήκες απαιτούνται για να πραγματοποιηθεί η παραπάνω αντίδραση;
- Γιατί κατά την παρασκευή μυρμηκικού οξέος με υδρόλυση εστέρα δεν απαιτείται η προσθήκη επιπλέον οξέος;
- Μπορείτε να καταγράψτε μερικές από σύγχρονες εφαρμογές του μυρμηκικού οξέος;

- Βαλαβανίδης, Αθ., Ευσταθίου Κ., (2013), «Η Χημική Ένωση του Μήνα», Τμήμα Χημείας, Σχολή Φυσικομαθηματικής, ΕΚΠΑ, (ανακτήθηκε στις 28/08/2017 από <http://195.134.76.37/chemicals/chem_formicacid.htm>)
- Λιοδάκης, Στ., Γάκης, Δ., Θεωδορόπουλος, Δ., Θεωδορόπουλος, Π., Κάλλης, Αν. (2016), *Χημεία για την Β΄ Λυκείου Γενικής Παιδείας*, ΙΤΥΕ ΔΙΟΦΑΝΤΟΣ.

1.7 Βιβλιογραφία

- Λιοδάκης, Στ., Γάκης, Δ., Θεωδορόπουλος, Δ., Θεωδορόπουλος, Π., Κάλλης, Αν. (2016), *Χημεία για την Α΄ τάξη Γενικού Λυκείου*, ΙΤΥΕ ΔΙΟΦΑΝΤΟΣ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ:

Αποσπάσματα από το προτεινόμενο διδακτικό υλικό της 1.6, τα οποία βοηθούν στη μελέτη και εκπόνηση της εργασίας.

Η χημική ένωση του μήνα

Μυρμηκικό Οξύ

Φυσικοχημικές ιδιότητες:

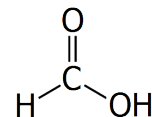
Εμφάνιση: Άχρωμο λεπτόρρευστο υγρό με ισχυρά όξινη διαπεραστική οσμή, παρόμοια με εκείνη του οξικού οξέος, αλλά πιο έντονη. Το καθαρό οξύ (>99%) ατμίζει ελαφρά στον αέρα.

Μοριακός τύπος: CH₂O₂

Σχετική μοριακή μάζα: 46,03

Σημείο τήξεως: 8,4°C

Σημείο ζέσεως: 100,8°C



Μυρμηκικό οξύ (Μεθανοϊκό οξύ)

Formic acid (Methanoic acid)

Το μυρμηκικό οξύ είναι το απλούστερο καρβοξυλικό οξύ με χημικό τύπο HCOOH και μια από τις απλούστερες οργανικές ενώσεις. Η κατά IUPAC ονομασία του είναι **μεθανοϊκό οξύ** (methanoic acid).



John Ray (1627-1705)



Η απόχρωση των πετάλων των ανθέων του κιχωρίου εξαρτάται από την οξύτητα του εδάφους.

Το 1971 διαπιστώθηκε η Παρουσία μυρμηκικού οξέος στον διαστρικό χώρο και υπήρξε το πρώτο οργανικό οξύ το οποίο ανιχνεύθηκε στον διαστρικό χώρο. το μυρμηκικό οξύ θεωρείται ως μια από τις ουσίες απλής χημικής δομής, που συνέβαλαν στην εμφάνιση ζωής στην αρχέγονη Γη.

Σε αντίθεση με το οξικό οξύ το οποίο ως προϊόν της οξικής ζύμωσης των οίνων ήταν γνωστό από την αρχαιότητα, το μυρμηκικό οξύ έγινε γνωστό, ως μια διαφορετική ουσία, μόλις κατά τον 17ο αιώνα.

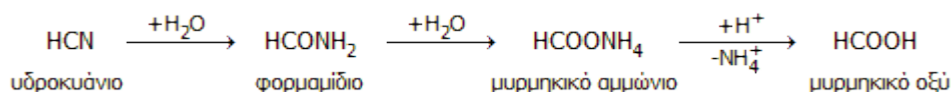
Αλχημιστές και φυσιδίφες γνώριζαν ήδη από τον 15ο αιώνα ότι οι φωλιές μυρμηγκιών συχνά ανέδιδαν μια οσμή παρόμοια με εκείνη του ξυδιού. Επιπλέον, το 1671, ο Άγγλος φυσιδίφης John Ray (1627-1705) διαπίστωσε ότι μυρμηγκία που περπατούσαν στα λευκά πέταλα των ανθέων κιχωρίου (πικραλίδα, chicory) εκκρίναν από το κεντρί τους σταγονίδια που δημιουργούσαν στα πέταλα έντονα ερυθρές κηλίδες, γεγονός που υποδήλωνε την έκκριση οξέος. Είναι γνωστό ότι ουσίες που προσδίδουν το χρώμα στα πέταλα των ανθέων (φλαβόνες,

ανθοκυάνες κ.α.) έχουν ιδιότητες οξεοβασικού δείκτη και συχνά το χρώμα των ανθέων τους εξαρτάται από την οξύτητα του εδάφους.

Για να διαπιστώσει ο Ray αν τα μυρμηγκία περιείχαν κάποιο οξύ, "απέσταξε" σε αποστακτική συσκευή μεγάλο αριθμό κόκκινων μυρμηγκιών. Στο απόσταγμα που έλαβε διαπίστωσε την παρουσία ενός άγνωστου μέχρι τότε οξέος, του οποίου η οσμή θύμιζε το οξικό οξύ, αλλά ήταν αρκετά πιο έντονη. Το νέο αυτό οξύ, ως εκ της προέλευσής του, ο Ray το ονόμασε acidum formicum, δηλ. μυρμηκικό οξύ (από τη λατινική ονομασία του μυρμηγκιού: formica). Τα μυρμηγκία, όπως και άλλα υμενόπτερα, εκκρίνουν το μυρμηκικό οξύ για αμυντικούς και επιθετικούς λόγους.

Το 1811, ο διάσημος Γάλλος χημικός Joseph Gay-Lussac (1778-1850) με απόσταξη μίγματος $\text{Hg}(\text{CN})_2$ και HCl , απομόνωσε για πρώτη φορά σε υγρή μορφή το τοξικότατο υδροκυάνιο (HCN , σ.ζ. 25-26°C), γνωστό τότε ως πρωσικό οξύ (prussic acid), και λαμβάνοντας κάθε προφύλαξη μελέτησε τις φυσικές και χημικές ιδιότητές του. Απέδειξε ότι το υδροκυάνιο δεν περιείχε οξυγόνο καταρρίπτοντας τη θεωρία του Lavoisier ότι όλα τα οξέα περιέχουν οξυγόνο.

Μεταξύ πολλών άλλων ευρημάτων σχετικών με τη χημεία του υδροκυανίου, ο Gay-Lussac διαπίστωσε ότι η ουσία αυτή υδrolύεται σχετικώς εύκολα παρουσία ισχυρού οξέος, παρέχοντας ως τελικό προϊόν μυρμηκικό οξύ με βάση την ακόλουθη σειρά διαδοχικών υδrolύσεων:



Joseph Gay-Lussac
(1778-1850)

Τόσο η "απόσταξη" μυρμηγκιών του Ray, όσο και η υδrolύση του εξαιρετικά επικίνδυνου υδροκυανίου δεν αποτελούσαν μεθόδους, οι οποίες θα μπορούσαν να εξασφαλίσουν στους επιστήμονες των αρχών του 19ου αιώνα αρκετές ποσότητες μυρμηκικού οξέος για περαιτέρω μελέτες πάνω στο νέο αυτό οξύ και την αναζήτηση πιθανών εφαρμογών του.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι μέχρι το 1960, το μυρμηκικό οξύ αποτελούσε χημική ουσία δευτερεύουσας σημασίας από εμπορική άποψη. Παρ' όλα αυτά, η παραγωγή του σε σχετικώς μεγάλες ποσότητες ως παραπροϊόν της σύνθεσης του οξικού οξέος, υπήρξε η αφορμή αναζήτησης περισσότερων εφαρμογών του.


Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τον 19^ο αιώνα είχαν αποδοθεί στο μυρμηκικό οξύ κάποιες θεραπευτικές ιδιότητες, έτσι η Γερμανική Φαρμακοποιία περιέγραφε φάρμακο με της ονομασία "Spiritus Formicarum" αποτελούμενο από 2 μέρη μυρμηκικού οξέος, 26 μέρη ύδατος και 70 μέρη αλκοόλης κατά του χρόνιου ρευματισμού και ως φλογιστικό του δέρματος για την πρόκληση τοπική υπεραιμίας (rubefacient).

Η παραγωγή μυρμηκικού οξέος (2009-2010) σε παγκόσμια κλίμακα έφθασε τους 720.000 τόνους.

Το μυρμηκικό οξύ αποτελεί την πρώτη ύλη για τη σύνθεση άλλων χημικών ενώσεων, αλλά και το ίδιο, ως έχει, χρησιμοποιείται σε διάφορες άλλες βιομηχανίες, όπως η βυρσοδεψία, η βιομηχανία καουτσούκ και η βιομηχανία τροφίμων, όπου χρησιμοποιείται ως συντηρητικό τροφίμων (E236). Επίσης χρησιμοποιείται ευρύτατα στην κτηνοτροφία ως βακτηριοκτόνο και ακαριοκτόνο. Επιπλέον, μυρμηκικό οξύ περιέχεται σε ορισμένα σκευάσματα οικιακής χρήσης για την απομάκρυνση δυσδιάλυτων αλάτων ασβεστίου από πλυντήρια, σωληνώσεις κ.α. Οι εφαρμογές του μυρμηκικού οξέος συνεχώς αυξάνονται και μπορεί γενικά να χρησιμοποιηθεί οπουδήποτε απαιτείται ένα αρκετά ισχυρό οξύ φιλικό προς το περιβάλλον.

Η ονομασία "μυρμηκικό οξύ" στην Ελληνική Βιβλιογραφία

Η ελληνική εμπειρική ονομασία του μεθανοϊκού οξέος, καθιερώθηκε ήδη από τα πρώτα ελληνικά συγγράμματα Οργανικής Χημείας ως μυρμηκικό οξύ (από το: μύρμηξ, μύρμηκ-ος) και αποτελεί την άμεση ελληνική απόδοση της λατινογενούς εμπειρικής ονομασίας του οξέος *acidum formicum*. Ανάλογες ελληνικές ονομασίες έχουν δοθεί και εδραιωθεί για πλήθος άλλων ανάλογων οργανικών ενώσεων (κυρίως οξέων) όπως π.χ. τα: οξικό οξύ (*acidum aceticum*), τρυγικό οξύ (*acidum tartaricum*), μηλικό οξύ (*acidum malonicum*), πυροσταφυλικό οξύ (*acidum pyruvicum*), ηλεκτρικό οξύ (*acidum succinicum*), γαλακτικό οξύ (*acidum lacticum*).



Μύρμηξ → Μυρμηκικό οξύ
ή
Formica → Φορμικό οξύ ;



Μυρμηκικό οξύ εκκρίνεται από το κεντρί του μυρμηγκιού (λατ. *formica*). Συνήθως ψεκάζεται (περιεκτικότητα ψεκάσματος σε HCOOH : 65%), όπως δείχνεται στη φωτογραφία. Τα ψεκάσματα και τα κεντρίσματα αυτά μπορούν να προκαλέσουν έντονα αλλεργικά φαινόμενα.

Στον συνδυασμό του μυρμηκικού οξέος με ισταμίνη και χολίνη, που εισέρχεται μέσω των "τριχιδίων - ενέσεων" οφείλεται το άμεσο ερέθισμα (τσούξιμο), το οποίο προκαλεί η άμεση επαφή του δέρματος με τα φύλλα της κοινής τσουκνίδας.



Μυρμήγκια, μυρμηγκοφωλιές και μυρμηκικό οξύ

Όπως αναφέρθηκε εισαγωγικά οι όξινοι ατμοί που συχνά ανέδιδαν οι μυρμηγκοφωλιές (ant hills) υπήρξαν η αφορμή της ανακάλυψης του μυρμηκικού οξέος. Τα μυρμήγκια (και ειδικότερα ένα είδος τους: τα "κόκκινα μυρμήγκια", red ants), όπως και αρκετά άλλα είδη εντόμων (σφήκες, μέλισσες, σκαθάκια) εκκρίνουν μυρμηκικό οξύ από το κεντρί τους, το οποίο βρίσκεται στο πίσω μέρος της

κοιλιακής τους χώρας. Το μυρμηκικό οξύ αποτελεί μέρος των αμυντικών μηχανισμών τους και παράγεται σε ένα αδένιο που συστέλλεται εξακοντίζοντας ένα πίδακα μυρμηκικού οξέος.

Κάποιες μελέτες έδειξαν ότι τα μυρμήγκια της περιοχής του Αμαζονίου χρησιμοποιούν το μυρμηκικό οξύ ως ζιζανιοκτόνο για να δημιουργούν "κήπους" με δέντρα που προτιμούν μόνο αυτά, καταστρέφοντας κάθε άλλο είδος βλάστησης.

Σε ορισμένα είδη μυρμηγκιών (κόκκινα μυρμήγκια) οι ποσότητες μυρμηκικού οξέος είναι ιδιαίτερα μεγάλες και μπορεί να φθάσουν το 4,2% του βάρους τους. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι για φυλές των περιοχών της Λίμνης Βικτώριας στην Αφρική τα μυρμήγκια είναι φαγώσιμα και μάλιστα οι ιθαγενείς τα χρησιμοποιούν σε σαλάτες αντί για ξύδι.

Πολλά είδη πτηνών, για να απαλλαγούν από ενοχλητικά ακάρια, μύκητες, ψείρες και άλλα μικροσκοπικά έντομα, συνηθίζουν να κάθονται με απλωμένες τις φτερούγες τους πάνω από μυρμηγκοφωλιές. Εκεί, οι εκλυόμενοι ατμοί από τη φωλιά και τα ψεκάσματα μυρμηκικού οξέος ή από τη σύνθλιψη μυρμηγκιών, τα απαλλάσσει από παράσιτους οργανισμούς. Αυτή η κάπως παράδοξη συμπεριφορά των πτηνών ακόμη διερευνάται και αναφέρεται στην αγγλική βιβλιογραφία ως **anting** (ant: μυρμήγκι).

Άλλες εκδοχές είναι ότι αυτή η τακτική των πτηνών, που συνηθίζεται κατά την άνοιξη και το καλοκαίρι, προκαλεί κάποιο είδος ευεξίας, τα βοηθάει στην απολέπιση και καταπραΰνει την επιδερμίδα τους κατά τη διάρκεια της αντικατάστασης των φτερών τους.

TO EXTRACT FORMIC ACID FROM ANT HILLS

WASHINGTON, July 1. — Several thousand acres of mountain land have been purchased by a New York syndicate to be used in propagating red ants, which will be used in the manufacture of formic acid.

No form of life is so richly provided with formic acid as the small red ant, that builds huge mounds of sand. To utilize the insects has always been a problem.

The solution was accidentally discovered by Moses Brought. He stumbled over an ant hill and some particles of the sand collected upon his lips. The sharp vinegar taste of the acid manifested itself instantly.

Several bushels of the ant hill were taken home and the water in which the sand was washed yielded two ounces of acid.

Colonies of ants will be planted on the mountain land and each week regularly during the summer their homes will be destroyed and the sand sent to a refinery. New hills will be built by the industrious ants in that length of time.

Απόσπασμα από την εφημερίδα Los Angeles Herald (Vol.34, 274, 2 July 1907)



Τυπικές μορφές "υπόγειων" και "υπέργειων" μυρμηγκοφωλιών (ant hills).

Πτηνό σε "θέση anting".

Παραγωγή μυρμηκικού οξέος από μυρμηγκοφωλιές. Το 1907 δημοσιεύτηκε μια μάλλον παράδοξη είδηση στην εφημερίδα Los Angeles Herald. Η είδηση αφορούσε την αγορά μιας μεγάλης ορεινής έκτασης με πλήθος μυρμηγκοφωλιών από ένα συνδικάτο της Νέας Υόρκης, με σκοπό την απομόνωση του μυρμηκικού οξέος από το χώμα των μυρμηγκοφωλιών και τη συστηματική και τακτική "εμφύτευση" νέων αποικιών μυρμηγκιών για τη συνεχή παραγωγή αυτής της προφανώς δυσεύρετης κατά την εποχή εκείνη οργανικής ένωσης. Δυστυχώς δεν είναι γνωστό το κατά πόσο η επιχείρηση προχώρησε και αν ναι, το κατά πόσο είχε οικονομική επιτυχία.



Το μυρμηκικό οξύ από τα μυρμηγκία εξασφαλίζει την απαραίτητη για την πέψη οξύτητα στο στομάχι των μυρμηγκοφάγων.

Τροφή τους και η απαιτούμενη υψηλή οξύτητα εξασφαλίζεται από το μυρμηκικό οξύ της κύριας τροφής τους, δηλαδή των μυρμηγκιών.

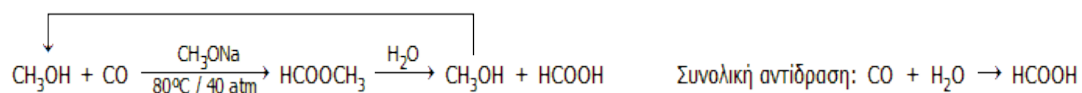
Μυρμηκικό οξύ και μυρμηγκοφάγοι. Οι μυρμηγκοφάγοι (anteaters) είναι εντομοφάγα θηλαστικά της Κεντρικής και Νότιας Αμερικής γνωστά για το μακρύ τους ρύγχος. Η κύρια τροφή τους είναι τα μυρμηγκία, οι τερμίτες και άλλα έντομα. Δεν έχουν δόντια και ρουφούν απ' ευθείας τα έντομα στο στομάχι τους μαζί με χαλίκια που τα βοηθούν στο ανακάτεμα και πέψη της τροφής τους. Σε αντίθεση με τα άλλα θηλαστικά, στο στομάχι τους δεν εκκρίνεται υδροχλωρικό οξύ για την πέψη της τροφής τους και η απαιτούμενη υψηλή οξύτητα εξασφαλίζεται από το μυρμηκικό οξύ της κύριας τροφής τους, δηλαδή των μυρμηγκιών.



Σύνθεση του μυρμηκικού οξέος

Βιομηχανική σύνθεση

Ο σύγχρονος τρόπος βιομηχανικής παραγωγής μυρμηκικού οξέος βασίζεται στην αντίδραση μεθανόλης και μονοξειδίου του άνθρακα παρουσία ισχυρής βάσης, προς σχηματισμό μυρμηκικού μεθυλεστέρα. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε υγρή φάση σε αυξημένη θερμοκρασία και πίεση (80°C και 40 atm) και η χρησιμοποιούμενη βάση είναι το μεθοξείδιο του νατρίου (CH₃ONa). Στη συνέχεια πραγματοποιείται υδρόλυση του μυρμηκικού μεθυλεστέρα με σχηματισμό μυρμηκικού οξέος και μεθανόλης, η οποία επανέρχεται στον κύκλο της αντίδρασης:



Μια άλλη μέθοδος σύνθεσης μυρμηκικού οξέος που βρίσκεται ακόμη σε ερευνητικό στάδιο και ίσως μελλοντικά αποκτήσει κάποια βιομηχανική σημασία, βασίζεται στην καταλυτική υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$. Η έρευνα πάνω στην ανακάλυψη αποδοτικών καταλυτών συνεχίζεται με αμείωτο ενδιαφέρον.



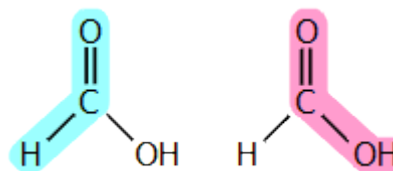
ΠΡΟΣΟΧΗ !!!

Έχουν αναφερθεί εκρήξεις καλά σφραγισμένων φιαλών με πυκνό HCOOH (>98%) μετά από μακρόχρονη αποθήκευση, λόγω μερικής διάσπασης του οξέος προς CO και ανάπτυξης μεγάλης πίεσης στο εσωτερικό τους. Τα πώματα αυτών των φιαλών πρέπει να διαθέτουν βαλβίδες εκτόνωσης.



Χημικές ιδιότητες του μυρμηκικού οξέος

Το μυρμηκικό οξύ είναι το ισχυρότερο μη υποκατεστημένο καρβοξυλικό οξύ. Η pK του μυρμηκικού οξέος είναι 3,77, επομένως ως οξύ είναι 10 φορές ισχυρότερο από το οξικό οξύ (pK = 4,77). Η διαφορά αυτή οφείλεται στο ότι η μεθυλοομάδα του οξικού οξέος είναι ισχυρότερος δότης ηλεκτρονίων σε σχέση με το απλό υδρογόνο του μυρμηκικού οξέος. Έτσι, το αρνητικό φορτίο της μεθυλοομάδας του οξικού οξέος επάγεται στην καρβοξυλοομάδα του και δυσχεραίνει την απόσπαση του υδρογονοκατιόντος από αυτήν.



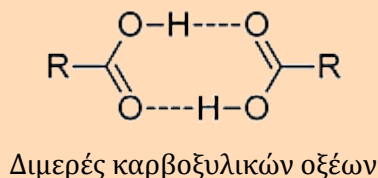
Το μυρμηκικό οξύ, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα μέλη της ομόλογης σειράς καρβοξυλικών οξέων, δρα και ως αναγωγικό μέσο, εφόσον ουσιαστικά μπορεί να θεωρηθεί ότι διαθέτει αλδεϋδική ομάδα

Έτσι, το μυρμηκικό οξύ συνδυάζει ιδιότητες οργανικού οξέος και αλδεϋδης και παρέχει τις τυπικές αντιδράσεις οξειδωσης των αλδεϋδών με αντιδραστήρια Fehling και Tollens.

Το μυρμηκικό οξύ σε διαλύματα σε μη πολικούς διαλύτες, αλλά και σε αέρια φάση σχηματίζει διμερή μόρια μέσω δεσμών υδρογόνου και για τον λόγο αυτό οι ατμοί του δεν υπακούουν στον νόμο των τέλειων αερίων.

Σχηματισμός διμερών

Τα καρβοξυλικά οξέα, μεταξύ τους με δεσμούς του πολωμένου δεσμού είναι ισχυρώς ηλεκτροθετικό H). Το ομοιοπολικός δεσμός να αρνητικού φορτίου στο άτομο οξυγόνου και κλάσμα θετικού φορτίου στο άτομο υδρογόνου). Όταν τα δύο μόρια των οξέων πλησιάσουν σε απόσταση μερικών Angstrom ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου (διαμοριακός δεσμός, ασθενέστερος του ιοντικού και του ομοιοπολικού δεσμού). Τα περισσότερα καρβοξυλικά οξέα απαντούν ως κυκλικά διμερή όπου τα δύο μόρια συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου (εκτός από τα πολύ αραιά υδατικά διαλύματα).

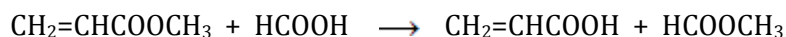


Διμερές καρβοξυλικών οξέων

μορίων

όπως και οι αλκοόλες συνδέονται υδρογόνου, λόγω της παρουσίας O-H (τα τρία στοιχεία F, O και N ηλεκτροαρνητικά σε σχέση με το αποτέλεσμα είναι ότι ο είναι πολωμένος με κλάσμα

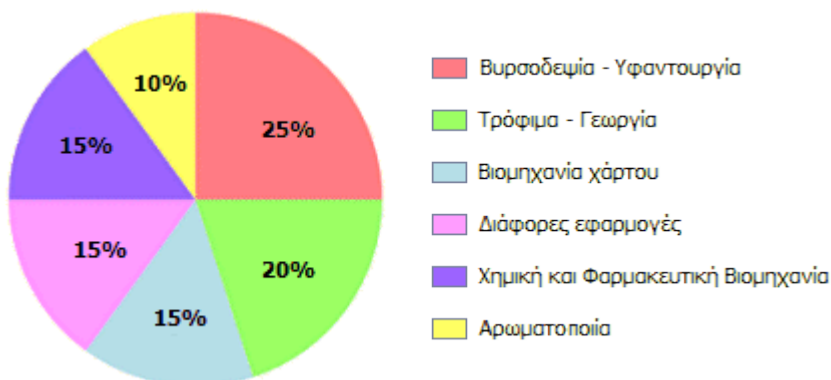
Το μυρμηκικό οξύ σχηματίζει εύκολα εστέρες και αμίδια, όπως και τα άλλα αλειφατικά οξέα. Ωστόσο, λόγω της μεγαλύτερης οξύτητας του ίδιου του μυρμηκικού οξέος, η παρουσία καταλυτικής ποσότητας ανόργανου οξέος για την εστεροποίηση με διάφορες αλκοόλες δεν είναι απαραίτητη. Ενδεικτικά, σε σχέση με το καθαρό οξικό οξύ, το καθαρό μυρμηκικό οξύ αντιδρά με αλκοόλες 15.000 έως 20.000 φορές ταχύτερα. Για τον ίδιο λόγο παρέχει εύκολα αντιδράσεις **μετεστεροποίησης** (transesterification) χωρίς την καταλυτική παρουσία άλλου ισχυρού οξέος. Η ιδιότητα αυτή αξιοποιείται στην περίπτωση σύνθεσης άνυδρου ακρυλικού οξέος από τον μεθυλεστέρα του (ουσιαστικά έχουμε "άνυδρη υδρόλυση" εστέρα):





ΠΡΟΣΟΧΗ !!!

Η ανάμιξη πυκνού μυρμηκικού οξέος με πυκνό θειικό οξύ θα οδηγήσει σε εξώθερμη παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων του **άοσμου** αλλά τοξικότατου **μονοξειδίου του άνθρακα**. Το ίδιο αέριο θα παραχθεί και κατά τη ισχυρή θέρμανση ατμών μυρμηκικού οξέος. Σε κάθε περίπτωση το μυρμηκικό οξύ θα πρέπει να θεωρείται ως μια επικίνδυνη εν δυνάμει πηγή **μονοξειδίου του άνθρακα**.



Πεδία εφαρμογών μυρμηκικού οξέος κατά το 2011

Εφαρμογές μυρμηκικού οξέος

Οι μεγαλύτερες ποσότητες μυρμηκικού οξέος, τουλάχιστον στην Ευρώπη, διοχετεύονται στην κτηνοτροφία, όπου χρησιμοποιείται ως συντηρητικό και αντιβακτηριακό πρόσθετο των κτηνοτροφών. Επιβραδύνει τις διαδικασίες αποσύνθεσης και παρέχει τη δυνατότητα μακρόχρονης αποθήκευσης των κτηνοτροφών κατά τον χειμώνα και σταδιακά αντικαθιστά τα χρησιμοποιούμενα αντιβιοτικά, η χρήση των οποίων υπόκειται σε συνεχώς αυξανόμενους περιορισμούς.

Μυρμηκικό οξύ και άλατά του χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά τροφίμων (E236: μυρμηκικό οξύ, E237: μυρμηκικό νάτριο, E238: μυρμηκικό ασβέστιο). Ωστόσο, η χρήση αυτή μυρμηκικών αλάτων απαγορεύεται σε ορισμένες χώρες (Γαλλία, Αυστραλία).

Το μυρμηκικό οξύ είναι σχετικά ισχυρό και περιβαλλοντικά φιλικό οργανικό οξύ και επιπλέον χαμηλού κόστους. Όπου χρειάζεται εξουδετέρωση ισχυρώς βασικών διαλυμάτων ή λημμάτων εξετάζεται η δυνατότητα χρήσης του και ως εκ τούτου οι εφαρμογές του συνεχώς επεκτείνονται. Τυπικό παράδειγμα αποτελεί η βιομηχανία χαρτοπολτού, όπου χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση των ισχυρώς αλκαλικών διαλυμάτων. Ακόμη, το μυρμηκικό κάλιο χρησιμοποιείται ως αντιπαγωτικό μέσο στους αεροδιαδρόμους ως λιγότερο διαβρωτικό για τα αεροσκάφη και περιβαλλοντικώς φιλικότερο σε σχέση με το κοινό αλάτι.

Στην υφαντουργία το μυρμηκικό οξύ χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση της περίσσειας των βάσεων μετά από κάθε επεξεργασία του υφάσματος με αλκάλια, όπως είναι η προεπεξεργασία βάμβακος, ο αποχρωματισμός, ο μερσερισμός (φινίρισμα, γυάλισμα), η βαφή και καθαρισμός. Απαιτείται σχετικά μικρότερη ποσότητά του και επιπλέον εξασφαλίζει την τελική σωστή περιοχή pH. Αποσυντίθεται τελικά ευκολότερα και απαιτεί λιγότερο οξυγόνο για την αποσύνθεσή του σε σχέση με άλλα οργανικά οξέα.

Το μυρμηκικό οξύ χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανία **φυσικού καουτσούκ** (natural rubber, latex) ως **πηκτικός παράγοντας** (coagulant). Το μυρμηκικό οξύ θρομβώνει ("σπάει") το φυσικό γαλάκτωμα και προκαλεί την καθίζηση των μικκυλίων του φυσικού καουτσούκ. Διαθέτει την κατάλληλη οξύτητα για να πραγματοποιηθεί η διαδικασία αυτή με τη σωστή ταχύτητα, δεν αφήνει υπολείμματα στα σχηματιζόμενα φύλλα καουτσούκ και δεν επηρεάζει την ελαστικότητα και το χρώμα τους.



Στη βυρσοδεψία και γενικά στη βιομηχανία δέρματος καταναλίσκονται μεγάλες ποσότητες μυρμηκικού οξέος. Το μυρμηκικό οξύ εξασφαλίζει ομαλή και ομοιόμορφη δέψη (tanning) του ακατέργαστου δέρματος, που πραγματοποιείται σε όξινες συνθήκες και σε όλη τη μάζα, αφού διαπερνά ευκολότερα τις ίνες κολλαγόνου, προετοιμάζοντάς το να δεχθεί τη επίδραση αλάτων χρωμίου για την ολοκλήρωση της δεψικής διαδικασίας. Επιπλέον, κατά τη διαδικασία της βαφής του δέρματος, εξασφαλίζει σταθερότερο pH, όπως και σταθερότερη καθήλωση των διαφόρων χρωμάτων.

Το μυρμηκικό οξύ χρησιμοποιείται στη μελισσοκομία είναι η αντιμετώπιση του καταστροφικού ακάρεος βαρρόα (*Varroa destructor*). Το άκαρι αυτό είχε καταστρέψει κατά το παρελθόν τη μελισσοκομία μεγάλων περιοχών όπως και ολόκληρων χωρών (είχε συμβεί το 1978-80 στη χώρα μας). Οι μελισσοκόμοι αναφέρονται σε αυτό το καταστροφικό άκαρι περιγράφοντάς το ως "μικρό καβούρι".

Η βαρρόα αναπτύσσεται στα κλειστά κελιά του γόνου και κυρίως στα κηφηνοκελιά, όπου γεννά τα αυγά του (έως και επτά), από τα οποία τελειοποιούνται ακόμη και τα μισά. Το άκαρι προσκολλάται στο σώμα της μέλισσας και έτσι μεταφέρονται τα αυγά του στα διάφορα κελιά της κυψέλης. Το αναπτυγμένο άκαρι τρέφεται από τον γόνο (προνύμφες) των μελισσών με τελικό αποτέλεσμα την καταστροφή της κυψέλης. Η βαρρόα καταπολεμείται αποτελεσματικά με μυρμηκικό οξύ είτε σε μορφή ατμού, είτε ποτισμένο σε τεμάχια χαρτονιού ή μοριοσανίδων σε θερμοκρασίες 18-25°C (μέση απαιτούμενη ποσότητα μυρμηκικού οξέος: 85 g/κυψέλη).



Αριστερά: Συλλογή γαλακτώματος καουτσούκ από καουτσουκόδεντρο (rubber tree).

Δεξιά: Φύλλα φυσικού καουτσούκ (latex) κατά τη φάση της ξήρανσής τους. Μεγάλες ποσότητες μυρμηκικού οξέος κατευθύνονται στη βιομηχανία φυσικού καουτσούκ

Η βαρρόα (δεξιά) είναι ένα άκαρι (γνωστό και ως "μικρό καβούρι") που έχει καταστρέψει κατά το παρελθόν την μελισσοκομία μεγάλων περιοχών, αλλά και ολόκληρων χωρών. Ο αποτελεσματικότερος τρόπος αντιμετώπισης της βαρρόα είναι η έκθεση των πλαισίων με τις τεχνητές φωλιές σε ατμούς μυρμηκικού οξέος.

Μεταβολισμός και τοξικότητα του μυρμηκικού οξέος
Οξεία τοξικότητα.

Μελέτες in vitro έδειξαν ότι οι τοξικές επιπτώσεις για την όραση από την κατάποση μεθανόλης, που μπορεί να οδηγήσουν ακόμη και στην τύφλωση, μπορούν να αποδοθούν στη δράση των μυρμηκικών ανιόντων στους φωτοϋποδοχείς του αμφιβληστροειδούς χιτώνα. Χορήγηση μυρμηκικών αλάτων οδηγούν στα ίδια συμπτώματα με εκείνα που προκαλεί η λήψη μεθανόλης, παρά το γεγονός ότι δεν μεσολαβεί η παρουσία φορμαλδεΰδης ως ενδιάμεσου προϊόντος οξειδωσης, όπως όταν χορηγείται μεθανόλη.

Η επαφή πυκνού μυρμηκικού οξέος με το δέρμα προκαλεί σοβαρότερα εγκαύματα από εκείνα που προκαλεί το οξικό οξύ αντίστοιχης περιεκτικότητας. Ωστόσο, όπως διαπιστώθηκε στην περίπτωση ενός 15χρονου κοριτσιού, τα εγκαύματα έχουν μικρότερη σημασία, απ' όση έχουν τα τοξικά αποτελέσματα του μυρμηκικού οξέος στα οποία περιλαμβάνονται μεταβολική οξέωση, ενδαγγειακή αιμόλυση και αιμοσφαιρινουρία, ανάλογα με εκείνα που προκαλούνται μετά την κατάποση μεγάλων ποσοτήτων μυρμηκικών αλάτων. Επομένως το μυρμηκικό οξύ εισέρχεται μέσω του δέρματος στην κυκλοφορία του αίματος.