

XIV тарау КАРБОН ҚЫШҚЫЛДАРЫ

1. Анықтамасы, классификациясы

Құрамында карбоксил тобы $\text{-C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$ бар органикалық қосылыстарды

карбон қышқылдары деп атайды. Карбоксил тобын, әдетте, қысқартып -COOH деп жазады. Мысалы:



Карбон қышқылдары әр түрлі белгілері бойынша классификацияланады.

Карбоксил тобының саны бойынша:

1) бір негізді, бір карбоксил тобы болса;

2) екі негізді, екі карбоксил тобы болса. Мысалы:

$\text{HOOC}-\text{COOH}$ қымыздық қышқылы

$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ малон қышқылы

$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ янтар қышқылы

3) көп негізді, үш немесе одан көп карбоксил тобы бар қышқылдар. Мысалы:



Көмірсутек радикалының сипаты бойынша:

1) қаныққан, жоғарыда қарастырылған мысалдардың бәрі қаныққан қышқылдар болған;

2) қанықпаған қышқылдар;

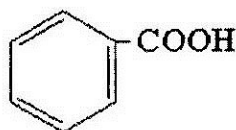
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ кротон қышқылы

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ акрил қышқылы

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH} \end{array}$ метакрил қышқылы

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ олсин қышқылы

3) ароматты қышқылдар



бензой қышқылы

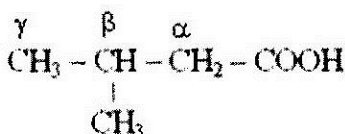
2. Номенклатурасы, изомериясы

Изомериясы көміртек қаңқасының құрылымына байланысты.

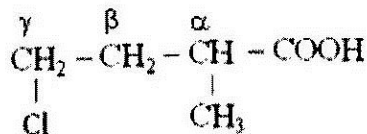
Қышқылдардың көбісінің тривиалды атаулары бар. Ациклды карбон қышқылдарының **тривиалды атаулары** көбінесе олардың ең алғашқы алыну көздеріне байланысты. Мысалы, алма, қымыздық, сүт, лимон т.б. қышқылдар. Бір негізді қаныққан карбон қышқылдарының аттары төмендегідей.

НСООН	құмырсқа қышқылы
CH ₃ COOH	сірке қышқылы
CH ₃ CH ₂ COOH	пропион қышқылы
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	май қышқылы
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	валериан қышқылы
(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ COOH	изовалериан қышқылы
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	капрон қышқылы
.....	
.....	
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	пальмитин қышқылы
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	стеарин қышқылы

Егер қышқылдардың көмірсутек тізбегінде орынбасарлар болса, олардың орнын α -, β -, γ -, т.б. әріптермен көрсетеді. Мысалы:



β -метилмай қышқылы



α -метил- γ -хлормай қышқылы

Екі негізді қаныққан қышқылдарының тривиалды аттары:

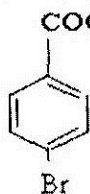
HOOC-COOH	қымыздық қышқылы
HOOC-CH ₂ -COOH	малон қышқылы
HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	янтар қышқылы
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	глутар қышқылы
HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	адипин қышқылы
HOOC-(CH ₂) ₅ -COOH	пимелин қышқылы
HOOC-(CH ₂) ₆ -COOH	тығын қышқылы
HOOC-(CH ₂) ₈ -COOH	себацин қышқылы

Қарапайым қанықпаған қышқылдар:

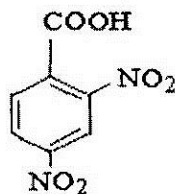
CH ₂ =CH-COOH	акрил қышқылы
CH ₃ -CH=CH-COOH	кротон қышқылы

Ароматты қышқылдардың қарапайым өкілі бензой қышқылы – C₆H₅COOH.

Басқалары соның туындылары деп қарастырылады:

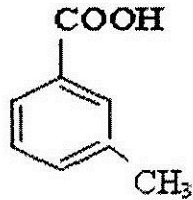


p-бромбензой қышқылы



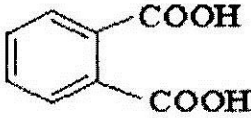
2,4-динитробензой қышқылы

Метилбензой қышқылдарын толуил қышқылдары деп атайды:

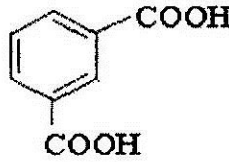


м-толуил қышқылы

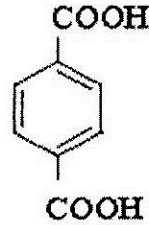
Екі негізді ароматты қышқылдар фтал қышқылдары деп аталады:



фтал қышқылы

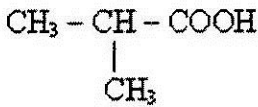


изофтал қышқылы

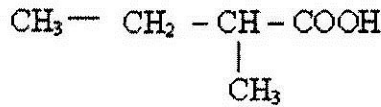


терефтал қышқылы

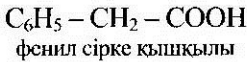
Рационал номенклатура бойынша тізбегі тармақталған қышқылдар метил тобының сутек атомдарын радикалдар орын басқан сірке қышқылының туындылары ретінде қарастырылады:



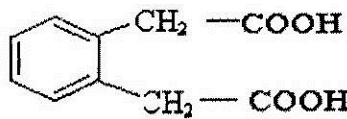
диметилсірке қышқылы



метилэтилсірке қышқылы

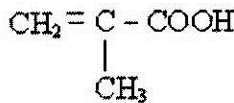


фенил сірке қышқылы



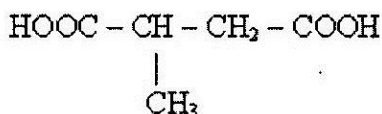
о-фенилендисірке қышқылы

Қанықпаған қышқылдарды ең қарапайым – акрил қышқылының негізінде атайды:



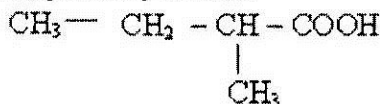
α-метилякрил қышқылы

Екі негізді қышқылдарды тізбегі қалыпты қышқылдардың тривиалды аттары бойынша орынбасарлардың орнын көрсетіп, атайды:



метилянтар қышқылы

ИЮПАК номенклатурасы бойынша қышқылдардың аттары сәйкес алканның атына **қышқылы** сөзі қосылу арқылы құралады. Нөмірлеуді карбоксильдік көміртектен бастап, орынбасарлардың орны сандармен көрсетіледі.

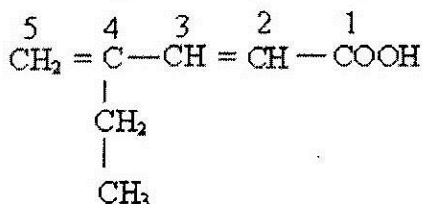


HCOOH
метан қышқылы

CH_3COOH
этан қышқылы

2-метилбутан қышқылы

Негізгі тізбекке еселік байланыстар және функционалдық топтар неғұрлым толық кіруі керек. Тіпті ол тізбек ең ұзын болмауы да мүмкін:

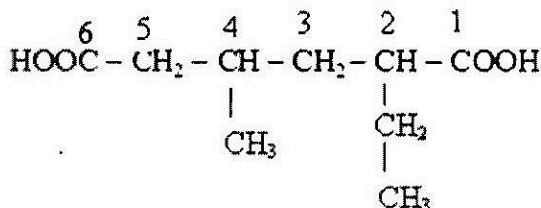


4-этил-2,4-пентадисен қышқылы

Екі негізді карбон қышқылдарын атау үшін сәйкес алканның атына **-ди қышқылы** сөзі жалғанады. Нөмірлегенде карбоксил топтары неғұрлым аз нөмірге ие болатындай етіп нөмірлеу керек. Мысалы:

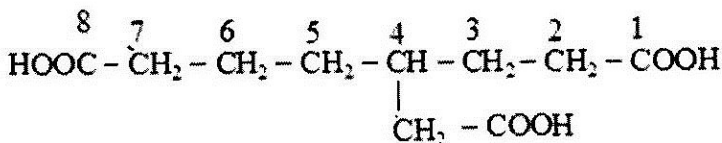
$\text{HOOC} - \text{COOH}$
этанди қышқылы

$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
пропанди қышқылы



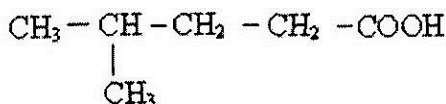
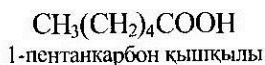
4-метил-2-этилгександи қышқылы

Карбоксил тобы негізгі тізбекке кірмей, бүйірлік радикалдың құрамында болса **карбоксиалкил** – қосымшасы арқылы белгіленеді:



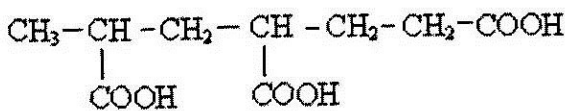
4-карбоксиметил-1,8-октанди қышқылы

Сонымен қатар, ИЮПАК номенклатурасында қышқылдарды атаудың тағы бір жолы, карбоксил тобы орынбасар ретінде қарастырылып, нөмірленбейді. Ал қышқыл алканның атына – **карбон қышқылы** тіркесі жалғану арқылы аталады:

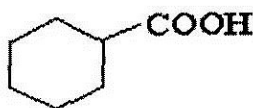


3-метилбутанкарбон қышқылы

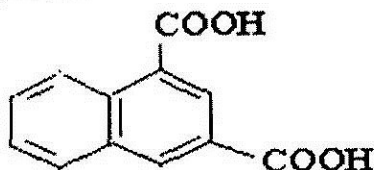
Бұл номенклатура, көбінесе көмірсутек тізбегінде екі немесе одан да көп карбоксил тобы болса, сондай-ақ ароматты және циклды карбон қышқылдары үшін қолданылады. Мысалдар:



1,3,5-гексагтрикарбон қышқылы



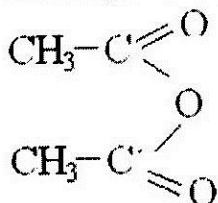
циклогексанкарбон қышқылы



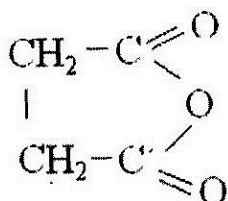
1,3-нафталиндикарбон қышқылы

Қышқылдардың туындыларын атау

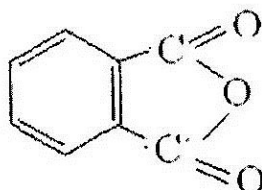
Қышқыл туындыларының аттары тривиалды атаулардан немесе ИЮПАК номенклатурасы бойынша аттарынан құралады. Симметриялы ангидридтер қышқылдардың аттарына **ангидрид** сөзі қосылып аталады:



сірке қышқылының ангидридi



янтар қышқылының ангидридi

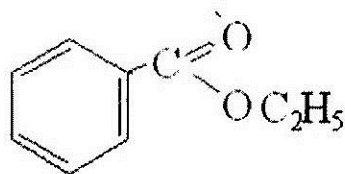


фтал қышқылының ангидридi

Тұздардың аттары металдың аты мен қышқыл радикалының түрөзгерген аттарына **-ил** жұрнағының орнына **-ат** жұрнағы жалғанып немесе сипаттау әдісімен кұралады:

$\text{CH}_3\text{-COONa}$ натрий ацетаты, сірке қышқылының натрий тұзы
 HCOONa натрий формиаты, құмырсқа қышқылының натрий тұзы
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ натрий бензоаты, бензой қышқылының натрий тұзы.

Күрделі эфирлерді қышқыл радикалының алдына спирттік радикалдың атын қосып **-оат** жалғауын жалғау арқылы атайды. Сондай-ақ, сипаттау әдісімен, эфир түзілген қышқыл мен спирттің атымен атауға болады. Мысалы:

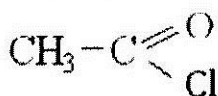


HCOO-CH_3
 метилмстаноат
 (метилформиат)
 құмырсқа қышқылының
 метил эфирі

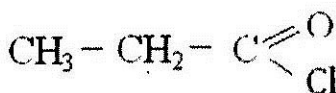
$\text{CH}_3\text{-COO-CH}_3$
 метилэтаноат
 (метилацетат)
 сірке қышқылының
 метил эфирі

этилбензоат
 бензой қышқылының
 этил эфирі

Галогенангидридтерді атау үшін – оилгалогенид жалғауын жалғайды немесе қышқылдың атына галогенангидридті сөзі қосылады:

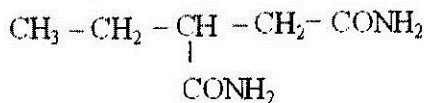


ацетилхлорид (этанойлхлорид)
 сірке қышқылының
 хлорангидридті



пропионилхлорид
 пропион қышқылының
 хлорангидридті

Амидтерді атау үшін қышқылдың халықаралық атындағы «қышқылы» сөзінің орнына **-амид** немесе **-карбоксамид** жалғауы жалғанады:



$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CONH}_2$
 гексанамид (пентанкарбоксамид)
 капрон қышқылының амиді

1,3-пентандикарбоксамид

Қышқыл радикалы немесе **ацил** деп қышқыл молекуласынан **-ОН** тобын алып тастағанда қалатын бір валентті қалдықты $\text{R-C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{<} \end{matrix}$ айтады. Олардың тривиалды және ИЮПАК бойынша аттары төмендегідей:

$\text{H-C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{<} \end{matrix}$
 формил
 мстаноил

$\text{CH}_3\text{-C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{<} \end{matrix}$
 ацетил
 этаноил

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{<} \end{matrix}$
 пропионил
 пропаноил

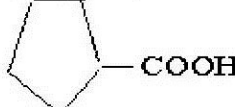
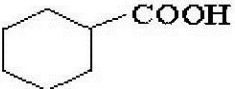
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{<} \end{matrix}$
 бензоил

Бір негізді қаныққан қышқылдарды қарастырамыз.

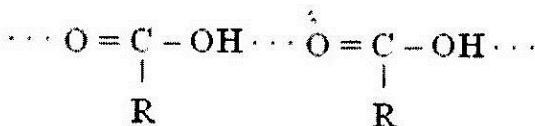
Спирттермен салыстырғанда қышқылдардың қайнау температуралары өте жоғары (18-кесте).

18-кесте

Кейбір карбон қышқылдарының физикалық қасиеттері

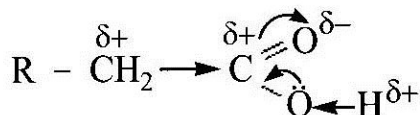
Аты	Формуласы	$t_6, ^\circ\text{C}$	$t_9, ^\circ\text{C}$	d	$K_D, 25^\circ\text{C}, K_a \cdot 10^{-5}$
Құмырсқа	HCOOH	8,4	100,7	1,22	17,7
Сірке	CH_3COOH	16,6	118,1	1,049	1,75
Пропион	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	-22,0	141,1	0,99	1,3
Май	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	-7,9	163,5	0,96	1,5
Изомай	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	-47,0	154,5	0,94	1,4
Валериан	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	-34,5	187,0	0,92	1,4
Капрон	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	-3,9	205,8	0,918	1,32
Энант	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$	-7,5	223,5	0,84	1,28
Пальмитин	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	64,0	390	0,84	-
Стеарин	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	69,4	360	-	-
Циклопентан карбон		-4	215	1,05	-
Циклогексан карбон		31	232	1,03	-
Бензой	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$				
Фенилсірке	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$	122,0	249	-	6,5
		76,7	265	-	5,6

Оның себебі, карбон қышқылдарында сутектік байланыстардың беріктігі – О-Н байланыстарының полярлылығы жоғары. Сутектік байланыстарға қышқылдарда гидроксил тобы және электртерістігі жоғары карбонильдік оттегі атомы қатысады. Осының нәтижесінде карбон қышқылдары қатты және сұйық күйлерде ассоциацияланып, сызықтық, көбінесе циклды димерлер түзеді.

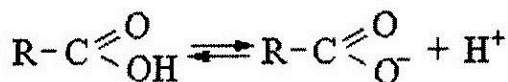


5. Химиялық қасиеттері

Химиялық қасиеттері карбоксил –COOH тобының қасиеттерімен анықталады. Бір жағынан, карбоксил тобы карбонил тобы мен гидроксил тобының жиынтығы болып көрінгенімен, бір-біріне қатты әсер ететіндіктен, карбоксил тобына өзіне ғана тән, мүлдем жаңа қасиеттер береді. Карбон қышқылдары қасиеттері бойынша альдегидтерден де, спирттерден де өзгеше. Оң зарядты карбонильдік көміртегі атомы көрші көміртегі атомының электрондарын да, гидроксильдік оттегінің бөлінбеген электрон жұбын да өзіне тартады.



Осы электрондық эффектілердің нәтижесінде гидроксильдегі О-Н байланысы әлсіреп, гидроксильдік сутектің қозғалғыштығы артады, протон ретінде бөлінуі оңайлайды. Карбон қышқылдары карбоксилат-анион және протон түзе диссоциацияланады:



Карбоксил тобындағы электрондық ығысулар нәтижесінде карбонильдік оттектің электрон тығыздығы артып, керісінше гидроксильдік оттектің электрон тығыздығы төмендейді. Бұл әсер карбоксилат-анионда одан да күшейеді. Нәтижесінде карбоксилат-аниондағы оттектің атомдарының зарядтары және С-О байланыстарының ұзындықтары толық теңесіп, карбоксилат-анион мезомерлік формада болады:



Сонымен, С-О байланыстары ешқайсысы карбонильдік қасиет көрсетпейді. Бірақ, қышқылдардың туындыларында С-О байланыстарының бұлайша теңесуі жоқ. Сондықтан қышқылдардың туындылары, мысалы, күрделі эфирлер, карбонил тобына тән кейбір реакцияларға түседі.

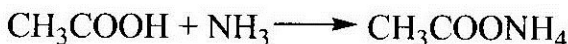
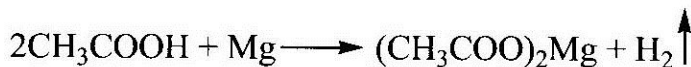
Қышқылдардың диссоциациялану дәрежесіне, яғни күшіне көмірсутек радикалының табиғаты әсер етеді.

Радикал үлкейген сайын қышқылдың күші әлсірейді (18-кесте). Мысалы, құмырсқа қышқылы басқа қышқылдардан әлдеқайда күшті. Себебі – алкил радикалдары электрондонор болғандықтан карбоксильдік көміртектің оң зарядын кемітеді, сөйтіп оның ОН-тобына әсерін әлсіретеді.

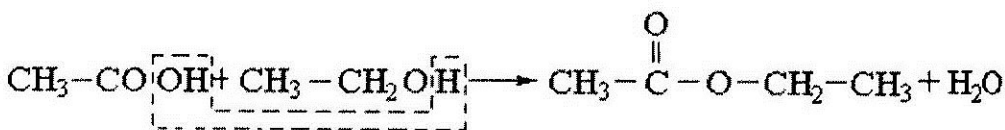
Радикалға, әсіресе α-, β-орындарға электртерістігі жоғары атомның, топтың (Cl, F т.с.с.), қос байланыстың енуі қышқылдықты күшейтеді. Ароматты қышқылдар алифатикалық қышқылдардан күшті. Мысалы, сірке қышқылынан С₆Н₅СООН бензой қышқылы С₆Н₅СООН күшті.

Карбон қышқылдары үшін көбінесе қышқылдық қасиеттерге байланысты реакциялар - Н⁺ және ОН-топтарын орын басу реакциялары тән. Әлсіз қышқылдық қасиет көрсетеді (индикаторлардың түсін өзгертеді). Құмырсқа қышқылынан басқасы орташа күшті қышқылдар. Бейорганикалық (минералды) қышқылдар түсетін реакциялардың бәріне түседі:

1) **Тұздар түзуі.** Карбон қышқылдары негіздермен, негіздік оксидтермен, активті металдармен жеңіл әрекеттеседі:



2) **Этерификация реакциясы.** Спирттермен күрделі эфирлер түзеді (механизмі «Спирттер» тарауында қарастырылды):

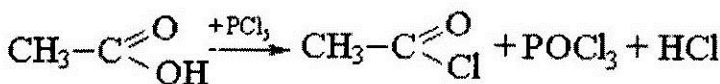
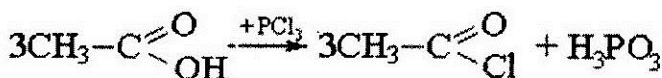


этилсірке эфирі

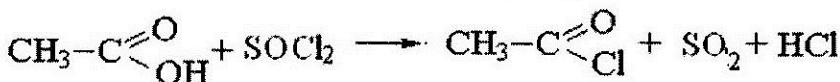
Бұл реакция қайтымды.

3) **Галогентуындылар түзуі:**

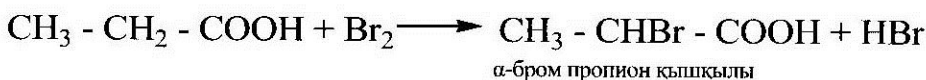
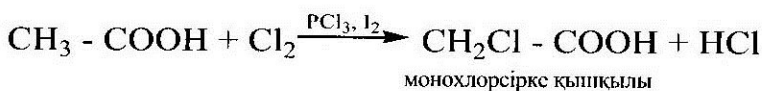
а) **Галогенангидридтер түзілуі.** Фосфордың галогенидтерімен немесе хлорлы тионилмен әсер еткенде қышқылдардың галогенангидридтері түзіледі, бұл кезде карбоксильдің гидроксильді галогенге орын басады:



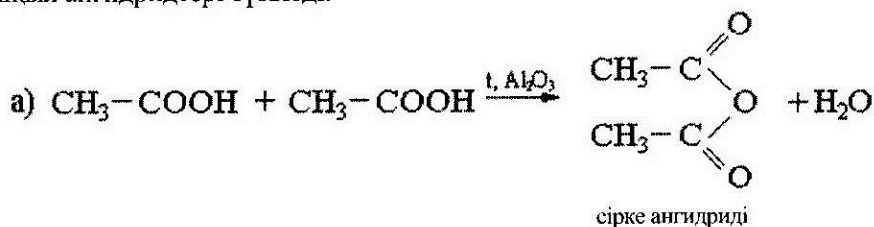
сірке қышқылының
хлорангидридi



ә) **Көмірсутек радикалының галогенденуі.** Карбон қышқылдарына немесе олардың галогенангидридтеріне галогендердің тасымалдаушылары (PCl_3 , I_2) қатысында хлор немесе броммен әсер еткенде α -көміртек атомындағы сутек атомдары орын басады (Зелинский-Гелль-Фольгард реакциясы):



4) Ангидридтер түзілуі. Қышқылдарды қыздыру арқылы дегидратациялау кезінде немесе олардың тұздарын галогенангидридтермен әрекеттестіргенде қышқыл ангидридтері түзіледі:



Екінші әдіс әмбсбап, жиі қолданылады.

Қышқыл ангидридтері және галогенангидридтердің реакция қабілеттілігі жоғары, жақсы ацильдеуші агент болып табылады.

5) Тотықсыздану. Қиын тотықсызданады.

а) LiAlH_4 немесе диборан (B_2H_6) әсерімен қышқылдар біріншілік спиртке дейін тотықсызданады:



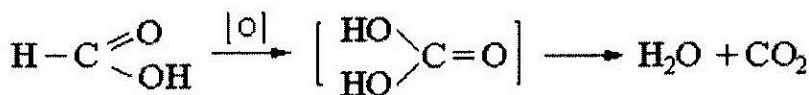
ә) Йодты сутекпен алканға дейін тотықсызданады:



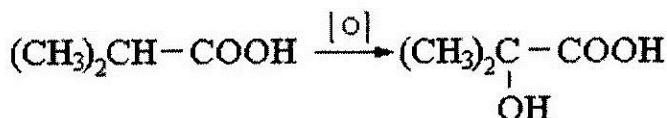
Қышқылдардың туындылары – хлорангидридтер, күрделі эфирлер жеңілрек тотықсызданады.

б) Тотығу.

а) Қалыпты құрылымды қаныққан қышқылдардың тотығуы қиын. Ауытқу құмырсқа қышқылында байқалады:



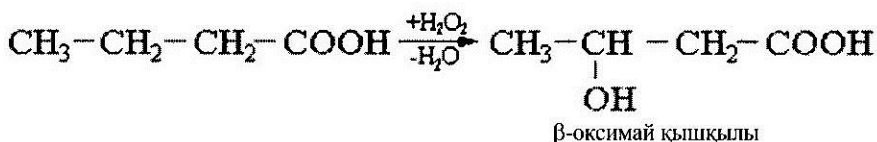
ә) Үшіншілік көміртек атомы бар қышқылдар α -оксиқышқылдар түзеді:



изомай қышқылы

α -оксиизомай қышқылы

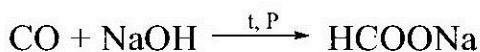
б) H_2O_2 -нің әсерімен β -оксиқышқылдар түзіледі:



6. Маңызды өкілдері

Құмырсқа қышқылы HCOOH, құмырсқаның кейбір түрлерінің бездерінен бөлінсді (қызыл орман құмырсқасы). Тұздары **формиаттар** деп аталады.

Өткір иісті, күйдіргіш дәмді сұйық зат. Қазіргі кезде алынуы:

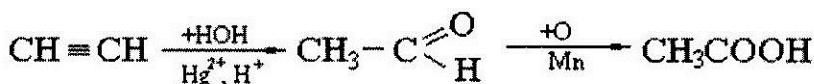


Техникада тоқыма өнеркәсібінде, органикалық синтезде қолданылады. Мал азығының тамаша консерванты (шырынды және дымқыл мал азықтары), бал арасының кейбір ауруларына қарсы қолданылады.

Сірке қышқылы CH₃-COOH, шарап ашығанда түзіледі, өте көп мөлшерде адам организмiнен бөлінетін қалдықтарда – терде, зәрде кездеседі, сондай-ақ, өсімдіктерде эфирлер құрамында кездеседі.

Тұздары – **ацетаттар**.

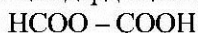
Ет және балық өнімдерін консервілеу, жемістер мен көкөністерді маринадтау үшін, синтетикалық талшық алуда, былғары, тоқыма өнеркәсібінде және т.с.с. қолданылады. Өнеркәсіпте, негізінен, Кучеров реакциясы арқылы алынады:



Пальмитин қышқылы C₁₅H₃₁COOH, **стеарин қышқылы** C₁₇H₃₅COOH табиғи майлардың құрамында кездеседі.

7. Екі негізді карбон қышқылдары (дикарбон қышқылдары)

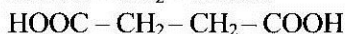
Екі карбоксил тобы бар органикалық қосылыстар. Қаныққан екі негізді карбон қышқылдардың гомологтық қатарының жалпы формуласы C_nH_{2n}(COOH)₂. Мысалы:



қымыздық қышқылы



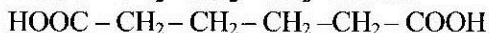
малон қышқылы



янтар қышқылы



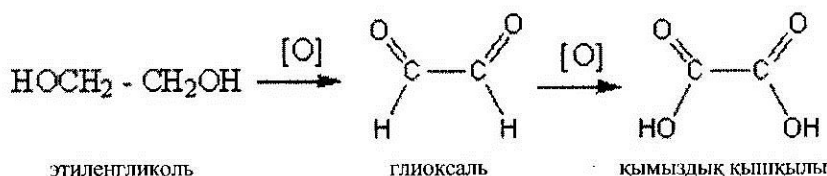
глутар қышқылы



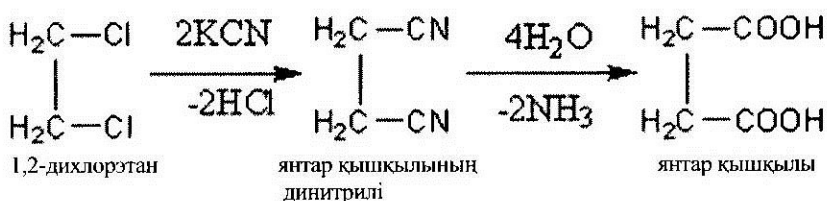
адипин қышқылы

Алу жолдары

1) Біріншілік гликольдерді тотықтыру:



2) Дигалогентуындыларға калий цианидімен әсер етіп, сосын гидролиздеу:



Қасиеттері

Екі негізді қышқылдар – кристалды заттар. Төменгі өкілдері біршама ериді. Көміртек атомының саны көбейген сайын ерігіштік төмендейді.

Дикарбон қышқылдары сатылы диссоциацияланады:

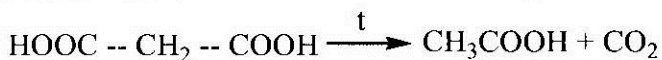


Екі негізді қышқылдар әйкес бір негізді қышқылдардан күшті. Молекулалық массасы артқан сайын күші (диссоциациялану дәрежесі) төмендейді. Ең күштісі қымыздық қышқылы – ол сірке қышқылынан 2000 еседей күшті.

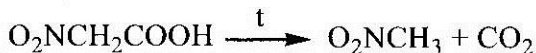
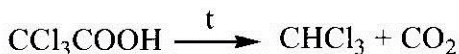
Химиялық қасиеттері бойынша екі негізді қышқылдар бір негізді қышқылдарға ұқсас: тұздар, күрделі эфирлер, хлорангидридтер, т.б. түзеді. Екі карбоксил тобы болғандықтан туындылардың екі қатарын, мысалы, қышқыл және орта тұздар, қышқыл және орта күрделі эфирлер, толық емес және толық хлорангидридтер түзеді.

Айрықша қасиеттері карбоксил топтарының орналасуына байланысты: егер карбоксил топтары жақын болса – олардың бір-біріне әсері байқалады. Ал алыс болса, (5-6 немесе одан да көп көміртек атомы) олардың өзара әсері байқалмайды.

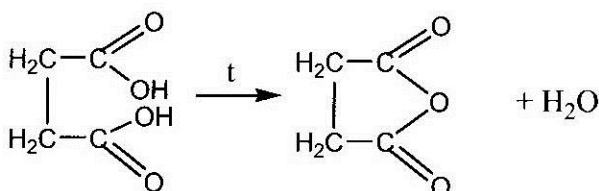
1) **Декарбоксылдену.** Қымыздық, малон қышқылдарын қыздырғанда көмір қышқыл газы бөлініп шығады:



2) Декарбоксылдену α -көміртек атомында электрон-акцепторлық топтар болса (галоген, нитро, т.б.) жеңіл жүреді:



4 немесе 5 көміртек атомы бар, карбоксил топтары 1,4- және 1,5-орындардағы екі негізді қышқылдар (янтар, глутар қышқылдары) қыздырғанда суды бөліп шығарып, молекулаішілік циклды ангидридтер түзеді:



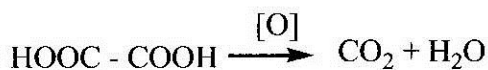
Олардың бұл қасиетін былайша түсіндіруге болады: қаныққан көміртек атомдарындағы валенттік бұрыш $109^{\circ} 28'$ болғандықтан, 4 немесе 5 көміртекті тізбек қысқаш тәрізді иіліп, ұштарындағы карбоксил топтары бір-біріне жақын келеді де, бір-бірімен әрекеттесіп, циклды тұйықтайды.

Маңызды өкілдері

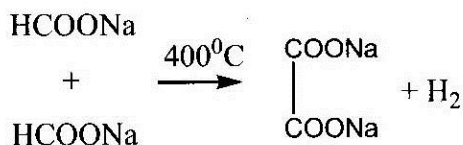
Қымыздық қышқылы кристаллогидрат түрінде $\text{HOOC} - \text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ болады, $t_6=101^{\circ}\text{C}$, сусыз қышқылдың $t_6=109,5^{\circ}\text{C}$.

Табиғатта өсімдіктерде оксалаттар түрінде және бос күйде кездеседі. Сілтілік металдардың оксалаттары суда жақсы ериді, кальций оксалаты ерімейді. Организмде зат алмасуы бұзылғанда кальций оксалаты жиналып, бүйректе, бауырда, зәр жолдарында тас түзіледі.

Қымыздық қышқылына тән қасиет – қыздырғанда декарбоксылдену және оңай тотығады. Калий перманганатымен тотығады:

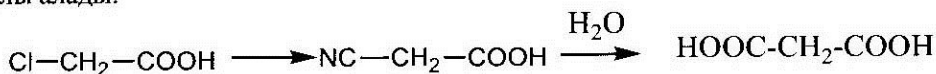


Оның бұл қасиеті калий перманганатының титрін анықтау үшін қолданылады. Өнеркәсіпте натрий формиатын қыздыру арқылы алады:



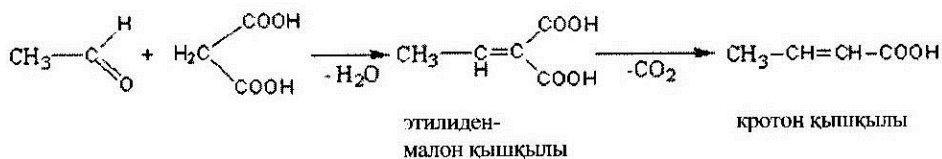
Қымыздық қышқылы маталарды бояғанда ағартқыш ретінде, маталарды тотықтыру, сияны кетіру үшін қолданылады.

Малон қышқылы. Өнеркәсіпте монохлорсірке қышқылынан мононитрил арқылы алады:



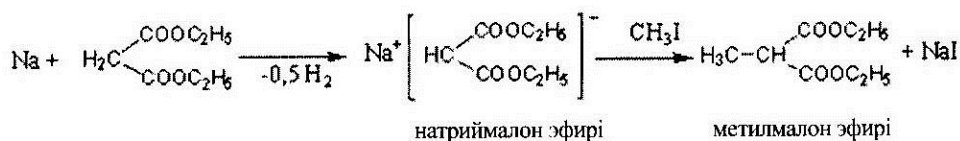
Карбоксил топтары ортасында тұрған метилендік сутек атомдарына белсендіре әсер етеді. Бұл сутек атомдарының жоғары реакциялық қабілеттілігі қышқылдың да, оның эфирлерінің де қасиеттеріне әсер етеді. Бұл құбылыс әр түрлі синтездерде қолданылады.

Альдегидтер және кетондармен конденсацияланып, α,β -қанықпаған қышқылдар түзеді:



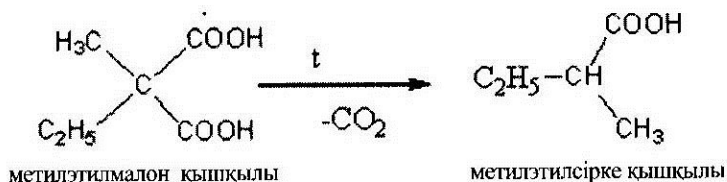
Малон қышқылының аса маңызды туындысы – оның **диэтил эфирі (малон эфирі)**. Бұл сүйкімді иісті сұйықтық, $t_{\text{қ}}=199^{\circ}\text{C}$, әр түрлі синтездерде кеңінен қолданылады.

Малон эфиріне металл натриймен немесе натрий этиламинмен әсер еткенде натриймалон эфирі түзіледі, ол галогентуындылармен жеңіл алкилденіп, малон эфирінің туындыларына айналады:

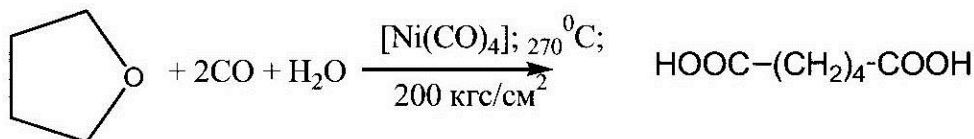


Түзілген эфирдегі СН тобының сутек атомы да алкил тобына орын баса алады. Нәтижесінде диалкилмалон эфирлері түзіледі.

Алкил және диалкилмалон эфирлері гидролиздегенде сәйкес орын басқан малон қышқылдары түзіледі (Конрад синтезі), оларды декарбоксильдеу арқылы бір негізді қышқылдар алынады:



Адипин қышқылы $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$, суық суда, эфирде нашар, спирттерде жақсы ериді. Өнеркәсіпте циклогександы, циклогексанолды, циклогексанонды тотықтыру арқылы, сонымен қатар тетрагидрофураннан $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ катысында алады.



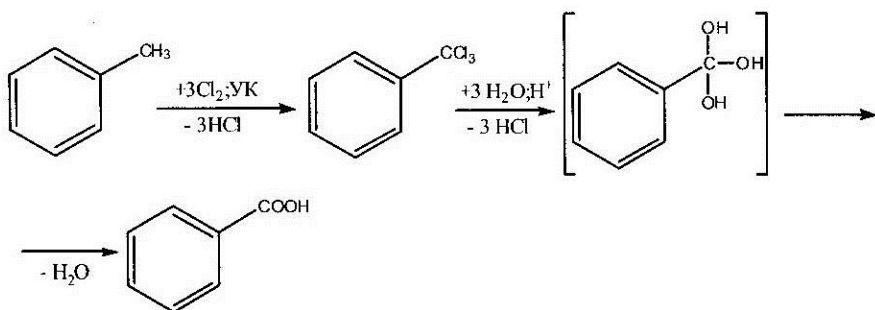
Көп мөлшерде синтетикалық талшық – найлон алу үшін, тамақ өнеркәсібінде лимон және шарап қышқылдарының алмастырғышы ретінде қолданылады. Адипин қышқылының бутил және октил эфирлері пластмассалар өндірісінде пластификатор ретінде қолданылады.

8. Ароматты қышқылдар

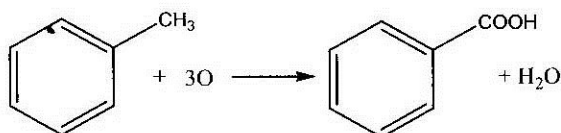
Маңызды әрі қарапайым өкілі – **бензой қышқылы**. Ақ түсті кристалды зат, суда ериді, $t_6=122^\circ\text{C}$. Қышқыл ретінде сірке қышқылынан күшті, оған себеп, карбоксильдің бензол сақинасымен әрекеттесуі.

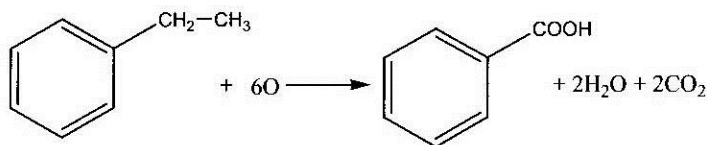
Алу жолдары

1) Толуолдан хлорлау, сосын қыздыра гидролиздеу арқылы:



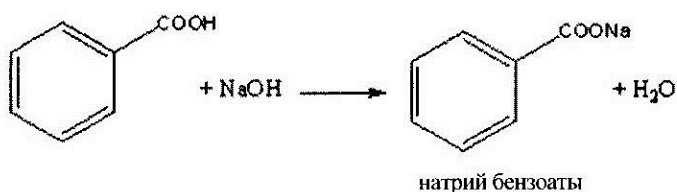
2) Бензолдың бір бүйірлік көмірсутек тізбегі бар гомологтарын тотықтыру арқылы:



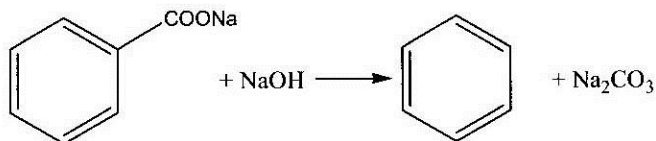


Химиялық қасиеттері бойынша бензой қышқылы алифатикалық қышқылдарға ұқсас.

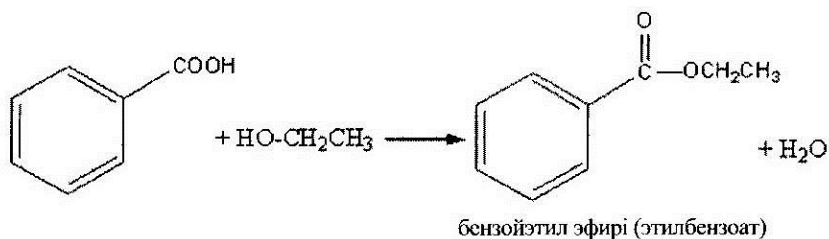
1) Негіздермен тұз түзеді:



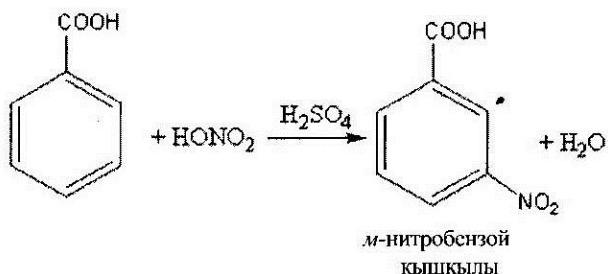
2) Тұзын күйдіргіш натрмен балқытқанда бензол түзеді:



3) Спирттермен күрделі эфирлер түзеді:

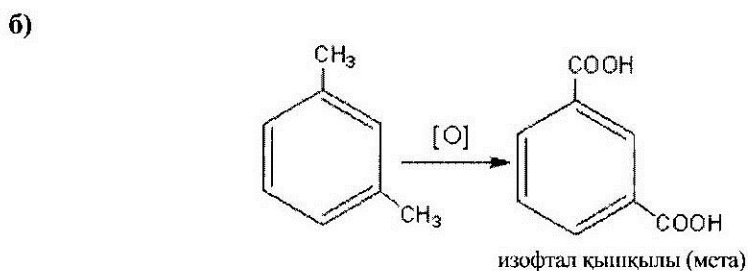
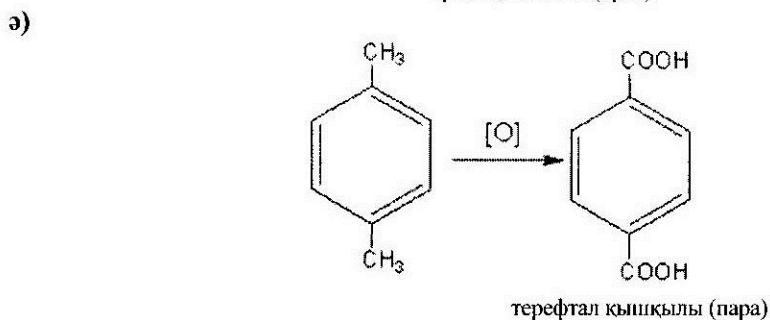
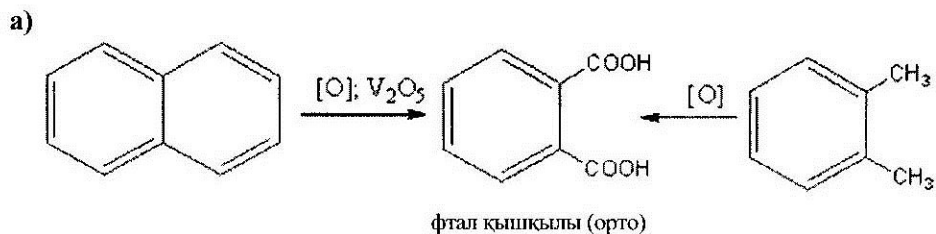


4) Карбоксил тобы II текті орынбасар болғандықтан электрофильді орын басу *m*-орынға және қиын жүреді:

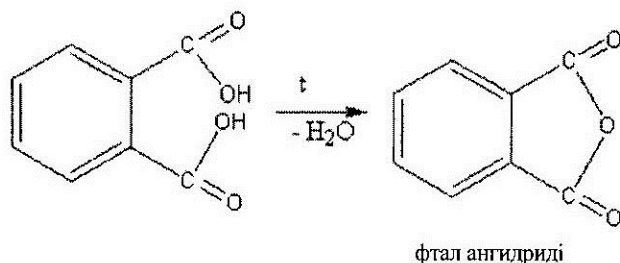


Бензой қышқылы антисептик ретінде, төмен концентрацияларда натрий бензоаты консервілсуде қолданылады.

Фтал қышқылдары – екі негізді ароматты қышқылдар. Нафталинді немесе екі бүйірлік көмірсутек тізбегі бар бензолдың гомологтарын тотықтырғанда екі карбоксил тобы бар ароматты қышқылдар – фтал қышқылдары түзіледі:



Фтал қышқылдары кристалды заттар. *o*-Фтал қышқылы суды бөліп шығарып, ангидрид түзеді (янтар, глутар қышқылдары сияқты):



Фтал қышқылының *m*-, *n*-изомерлері мұндай ангидридтер бермейді. Терефтал қышқылы синтетикалық талшық өндіру үшін кеңінен пайдаланылады.

9. Қанықпаған қышқылдар

Көмірсутек радикалында бір немесе бірнеше қос байланысы бар қышқылдар. Бір қос байланысы бар бір негізді қышқылдарды $C_nH_{2n-1}COOH$ жалпы формуласымен сипаттауға болады.

Изомериясы көміртек қаңқасының құрылымына және қос байланыстың орнына байланысты.

Ең қарапайым өкілі – **акрил қышқылы** $CH_2=CH-COOH$, оның гомологы – C_3H_5COOH – үш түрлі изомері болуы мүмкін:

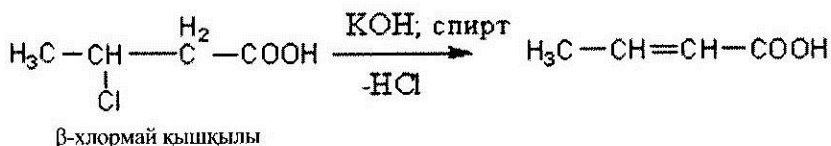
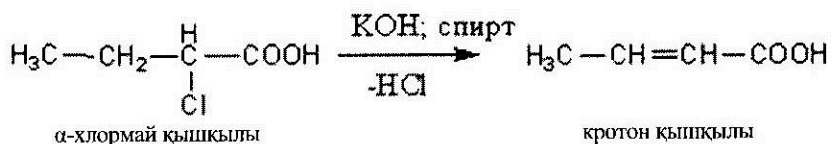


Сонымен бірге, басқа этилен көмірсутектері сияқты *цис-*, *транс-* изомерия болуы мүмкін:

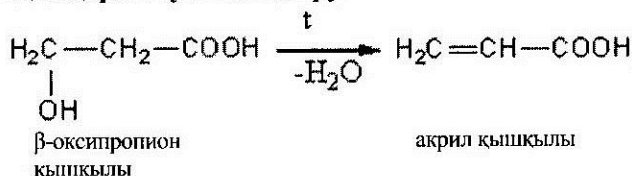


Алу жолдары

1) Қышқылдардың α, β -галоген туындыларынан:



2) Оксикышқылдарды сусыздандыру:

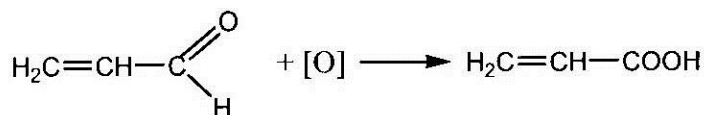


Маңызды өкілдері

Акрил қышқылы (пропен қышқылы), өткір иісті сұйықтық, $t_6=13^\circ\text{C}$, $t_k=140^\circ\text{C}$. Сумен барлық қатынаста араласады.

Өнеркәсіпте алу жолдары

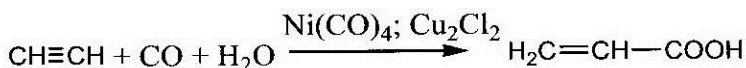
1) акролеинді тотықтыру:



2) акрилонитрилді гидролиздеу:



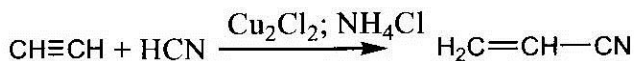
3) ацетиленді карбонильдеу (Реппе реакциясы):



Акрил қышқылы және оның туындылары оңай полимерленеді, сондықтан өндірісте әр түрлі полимерлер алу үшін қолданылады.

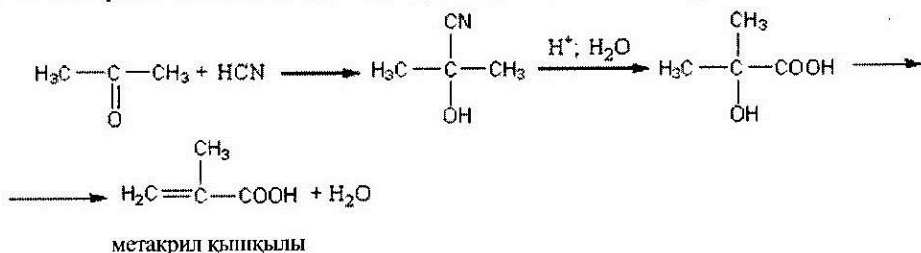
Акрил қышқылының метил эфирі (метилакрилат) мөлдір өнімдер түзе полимерленеді, үлдірлер, байланыстырғыш заттар және пластмассалар алу үшін қолданылады.

Акрилонитрил (акрил қышқылының нитрилі) өнеркәсіпте өте көп мөлшерде өндіріледі:

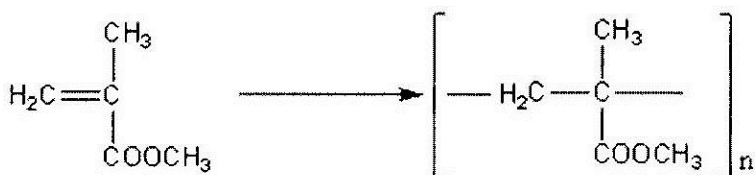


Акрилонитрилді полимерлеп (сополимерлеп) аса бағалы синтетикалық талшықтар (нитрон, орлон, акрилан), синтетикалық каучук, пластмассалар алады.

Метакрил қышқылы (2-метилпропен қышқылы) сұйықтық, $t_6=15^\circ\text{C}$, $t_k=160^\circ\text{C}$. Өндірісте ацетон мен цианды сутек қышқылынан алады:

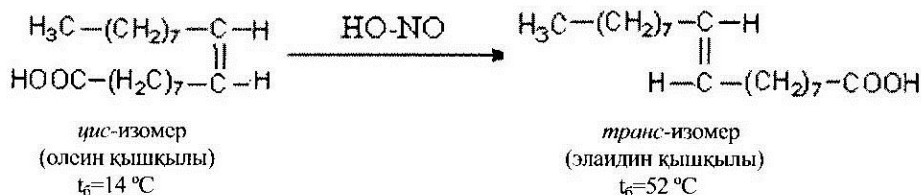


Метакрил қышқылы мен оның туындылары полимерлер өндірісінде кеңінен қолданылады. Мысалы, метакрил қышқылының метил эфирінен (метилметакрилат) органикалық шыны **плексиглас** алынады:



Олеин қышқылы $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ – аса маңызды жоғары май қышқылдарының бірі. Глицерин эфирі түрінде табиғи майлардың барлығының құрамында кездеседі. Түссіз сұйықтық, салқындағанда қатады ($t_6=14^\circ\text{C}$). Құрылымдық формуласы

$\text{H}_3\text{C---}(\text{CH}_2)_7\text{---CH=CH---}(\text{CH}_2)_7\text{---COOH}$. Олсин қышқылы *цис*-изомер. Оны азотты қышқылмен өңдесе, *транс*-изомер – элаидин қышқылы түзіледі:

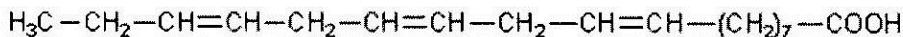


Линоль қышқылы $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$, **линолен қышқылы** $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ өсімдік (зығыр, кенеп) майларының құрамында кездеседі. Линоль қышқылында 2, линолен қышқылында 3 қос байланыс бар. Барлық қос байланыс бойынша *цис*-изомер күйінде.

Құрылымдық формулалары:



линоль қышқылы



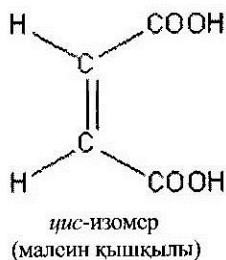
линолен қышқылы

Екеуі де гидрлегенде стеарин қышқылына айналады, ауаның оттегісімен оңай тотығады, галогендерді қосып алады, полимерленеді.

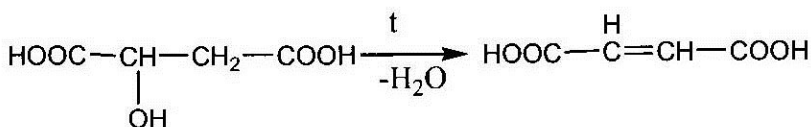
Сорбин қышқылы $\text{H}_3\text{C---}(\text{CH=CH})_2\text{---COOH}$ қосарланған қос

байланысы бар, *транс*-изомер. Кристалды зат, $t_6=134^\circ\text{C}$. Тамақтық заттар – көкөніс, жеміс, ірімшік, ет, балық, шарап өнімдерінің тамаша консерванты, ашып кетуден сақтайды.

Малени және фумар қышқылдары $\text{HOOC---CH=CH---COOH}$, кеңістіктік изомерлер:



Фумар қышқылы организмде көмірсулар алмасуында түзіледі, өсімдіктерде (саңырауқұлақтарда) кездеседі. Малеин қышқылы табиғатта кездеседі. Екеуін де алма қышқылын қыздырып алады:



Жайлап қыздырса, негізінен, фумар қышқылы түзіледі, қатты қыздырып, алма қышқылын айдаса малеин қышқылы алынады.

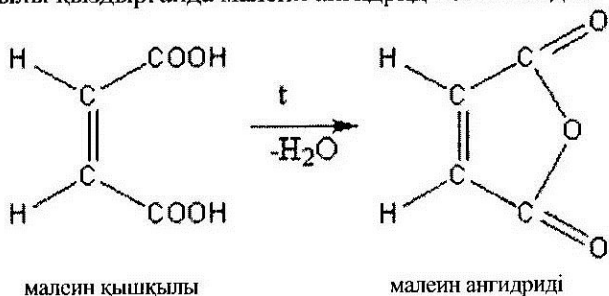
Физикалық қасиеттері өте алшақ (19-кесте).

19-кесте

Фумар және малеин қышқылдарының физика-химиялық қасиеттері

Қышқылдың аты	$t_6, ^\circ\text{C}$	Суда ерігіштігі, г/л	pK_{a1}	pK_{a2}	Физиологиялық әсері
Малеин қышқылы	130	500	2,0	5,6	Улы
Фумар қышқылы	297	7	3,0	4,5	Усыз

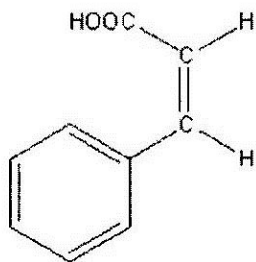
Екеуі де гидрленгенде янтар қышқылын, суды қосқанда алма қышқылын түзеді. Малеин қышқылы қыздырғанда малеин ангидридіне айналады:



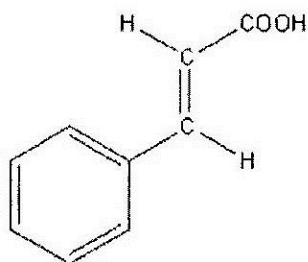
Фумар қышқылы малеин ангидридіне өте қиын айналады.

Малеин қышқылы фумар қышқылына қарағанда термодинамикалық тұрақсыз, йодпен, азотты қышқылмен катализдік әсер еткенде немесе жарықта жылу бөле фумар қышқылына айналады. Фумар қышқылы УК-сәулесінің әсерінен малеин қышқылына изомерленеді.

Қанықпаған ароматты қышқылдардың өкілі – **даршын қышқылы (β-фенилакрил қышқылы)**, екі түрлі кеңістіктік изомер түрінде болады.

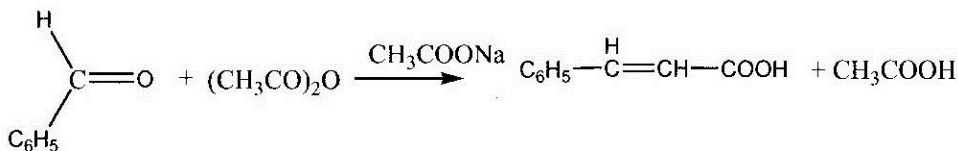


цис-даршын қышқылы ($t_f=57^\circ\text{C}$)

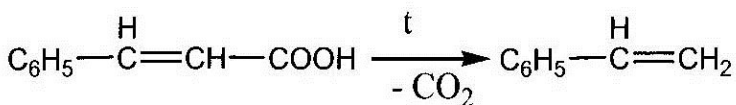


транс-даршын қышқылы ($t_f=133^\circ\text{C}$)

Даршын қышқылын бензальдегидті сірке ангидридімен сусыз натрий ацетаты қатысында конденсациялау арқылы алады (Перкин реакциясы):



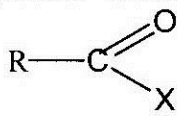
Даршын қышқылы хош иісті бальзам шайыры – стиракстың құрамына кіреді. Даршын қышқылын декарбоксильдегенде техникалық маңызды өнім стирол түзіледі:



10. Карбон қышқылдарының галогенангидридтері

Карбоксил тобының гидроксилі галоген атомына орын басқан карбон

қышқылдарының туындылары ацилгалогенидтер деп аталады.

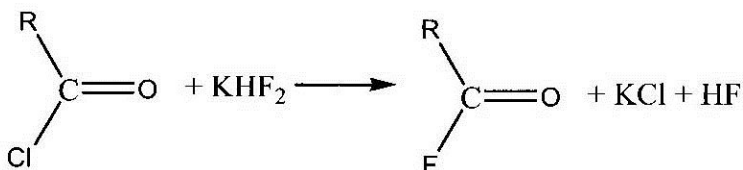


мұнда X - галоген атомы. Басқаша

Алу жолдары

1) Қышқылдарға фосфор галогенидтерімен немесе хлорлы тионилмен әсер ету («Бір негізді қышқылдар» қараңыз).

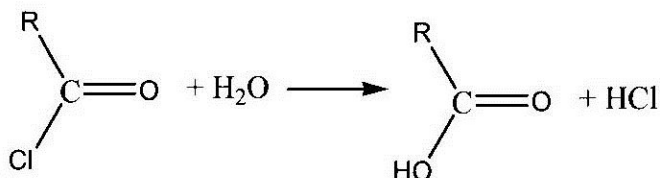
2) Фторангидридтерді хлорангидридтерден KHF_2 -мен алмасу реакциясы арқылы:



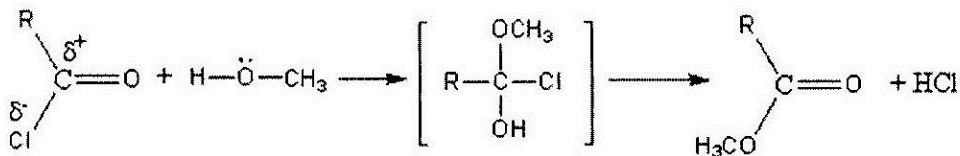
Йодангидридтер тұрақсыз. Ең маңыздылары – хлорангидридтер.

Қасиеттері

Төменгі қышқылдардың хлорангидридтері өткір иісті сұйықтықтар, жоғарыларыныкі – қатты заттар. Суда ерімейді, бірақ гидролизденеді. Көптеген хлорангидридтер ауада түтіндеп тұрады, ауаның ылғалымен әрекеттесіп, қышқыл тамшыларын түзеді:

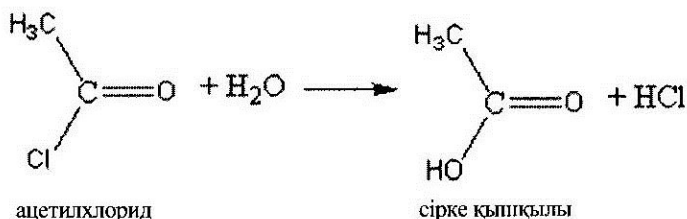


Оттек пен галогеннің әсерінен карбонильдік көміртектің оң заряды әжептеуір көп. Осыған байланысты, галогенангидридтер көптеген нуклеофильді реагенттермен әрекеттеседі. Бірінші сатыда қос байланыс бойынша нуклеофильді реагент қосылады, сосын галогенсутек бөлініп шығады. Мысалы, спирттермен:

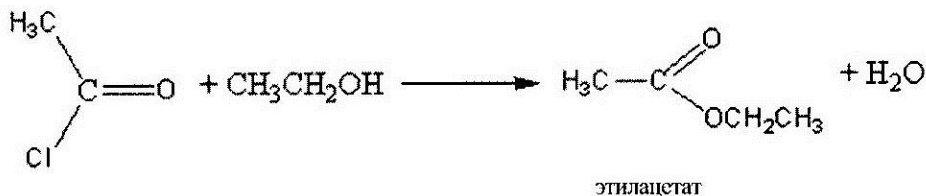


Нәтижесінде реагент молекуласына ацил тобы қосылады. Мұндай реакциялар ацильдеу деп аталады. Ал галогенангидридтер – ацильдеуші реагенттер болып табылады. Маңызды ацильдеу реакцияларын қарастырайық.

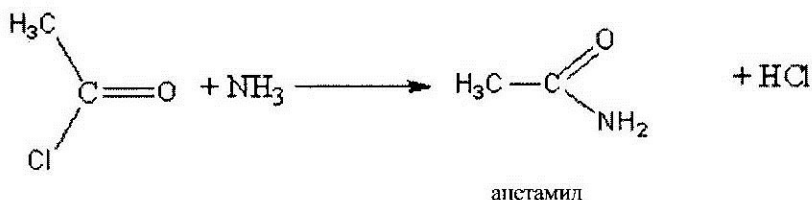
1) гидролиз – суды ацильдеу – қышқылдар түзіледі:



2) спиртті ацильдеу – алкоголиз – күрделі эфирлер түзіледі:



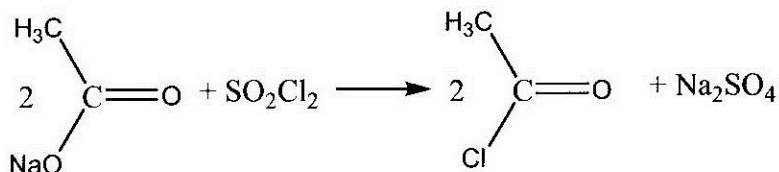
3) аммиакты ацильдеу – аммонолиз – қышқылдардың амидтері түзіледі:



4) ароматты көмірсутектерді ацильдеу – Фридель-Крафтс реакциясы бойынша кетондарды алу («Ароматты көмірсутектер» қараңыз).

Маңызды өкілдері

Хлорлы ацетил – сұйықтық, $t_6 = 51^\circ\text{C}$. Ауада түтіндеп тұрады, сумен шабыт әрекеттеседі. Өнеркәсіпте сусыз натрий ацетаты мен хлорлы сульфурильді әрекеттестіріп алады:

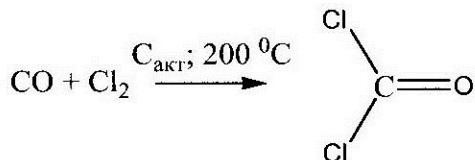


Ацтильдеуші реагент ретінде пайдаланылады.

Хлорлы бензил – иісі жағымсыз сұйықтық, $t_6 = 197^\circ\text{C}$. Бензой қышқылына PCl_5 -пен немесе бензальдегидке хлормен әсер ету арқылы алады.

Бензоильдеуші агент ретінде пайдаланылады.

Фосген COCl_2 – көмір қышқылының толық ангидридi, $t_6 = 8,3^\circ\text{C}$, жаңа шабылған пішenniң иісі сияқты иісі бар. Өнеркәсіпте көміртек (II) оксидімен хлорды әрекеттестіріп алады:

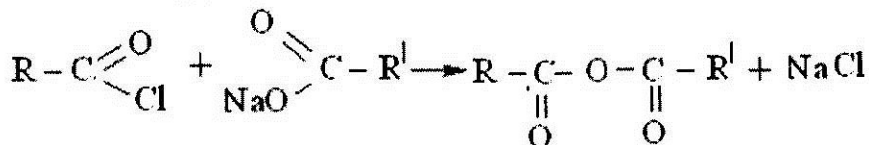


Бірінші дүниежүзілік соғыста фосген тұншықтырғыш улы зат ретінде қолданылған. Хлордан 10 сс улы, алғашқы екі сағатта улану белгілері байқалмайды. Улылығына қарамастан әр түрлі синтездерде жиі қолданылады.

11. Карбон қышқылдарының ангидридтері

Қышқылдардың молекулааралық дегидратациясы өнімдері деп қарастыруға болады. Алайда бұл жолмен тек кейбір екі негізді қышқылдардың ангидридтерін алуға болады.

Әдетте оларды қышқылдардың хлорангидридтерін карбон қышқылдарының тұздарымен әрекеттестіру арқылы алады:

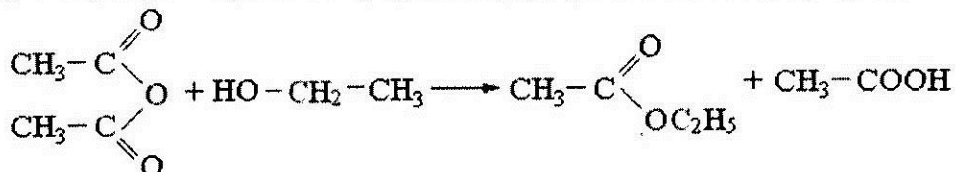


Қасиеттері

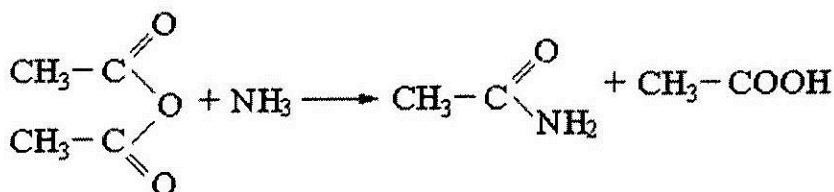
Төменгі қышқылдардың ангидридтері өткір иісті сұйықтықтар, суда ерімейді, жоғарғыларыныкі – иіссіз, кристалды заттар. Қайнау температуралары сәйкес қышқылдардыкінен жоғары.

Химиялық қасиеттері бойынша ангидридтер галогенангидридтерге ұқсас, себебі С–О байланысы өте полярлы. Бұлар да – ацильдеуші агенттер, нуклеофильді реагенттермен шабыт әрекеттеседі.

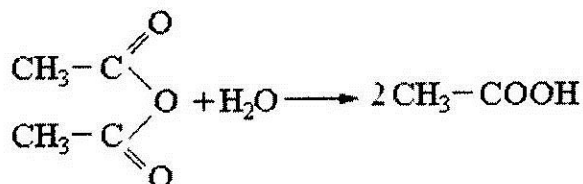
1) спирттермен әрекеттесіп, күрделі эфирлер және қышқылдар түзеді:



2) аммиакпен әрекеттесіп, амидтер түзеді:

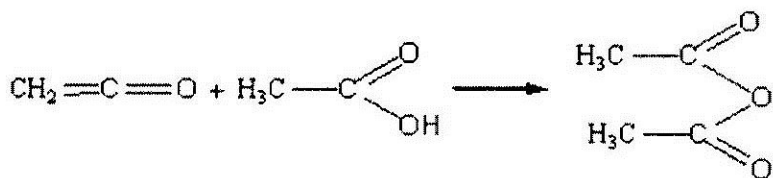


3) **гидролиз.** Ангидридтер сумен қышқылдарға дейін гидролизденеді, бірақ хлорангидридтерге қарағанда баяу:



Маңызды өкілдері

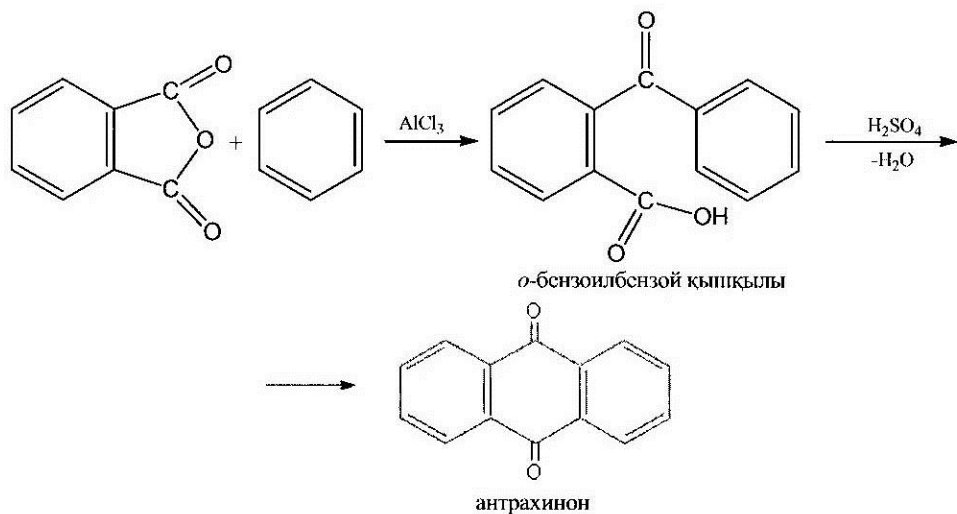
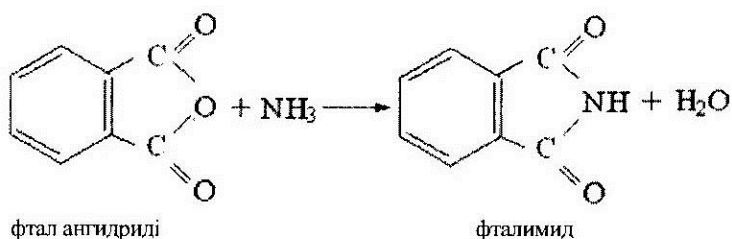
Сірке ангидриді – сұйықтық, суда ерімейді, суықта аздап сумен әрекеттеседі, $t_k=140$ °С. Өнеркәсіпте көп мөлшерде кетен мен сірке қышқылын әрекеттестіріп алады:



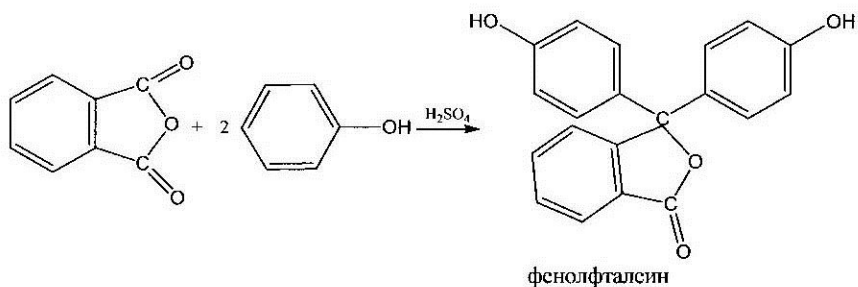
Негізінен жасанды ацетат талшығын алу үшін және ацетильдеуші реагент ретінде пайдаланылады.

Малеин ангидриді – кристалды зат, $t_6=128$ °C, $t_k=225$ °C. Өнеркәсіпте нафталинді тотықтырып алады.

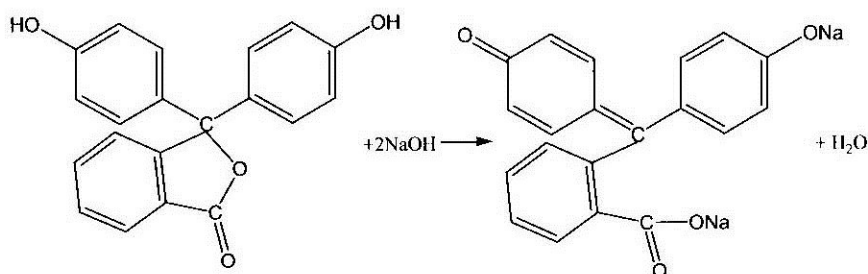
Аммиакпен әрекеттесіп фталимид, бензолмен конденсацияланып антрахинон түзеді:



Фтал ангидриді фенолдармен конденсацияланып, фталсиндер түзеді:



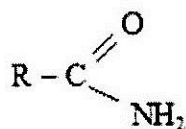
Фенолфталеин – спиртте жақсы еритін, ақ түсті кристалды зат. Сілтілердің әсерімен ашық таңқурай түсті тұзға айналады:



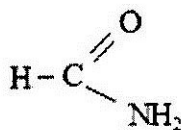
Индикатор, медицинада ішті айдайтын дәрі ретінде және алкид шайырларын алу үшін пайдаланылады.

11. Карбон қышқылдарының амидтері

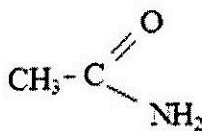
Карбоксил тобының гидроксиль амин тобына орын басқан органикалық қосылыстар. Жалпы формуласы:



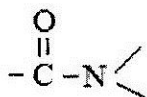
Мысалдар:



формаамид



ацетамид



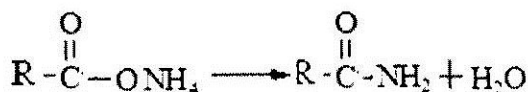
тобындағы C – N байланысты **амидтік байланыс** деп аталады.

-NH тобы екі ацилмен байланысқан болса, ондай қосылыстар **имидтер** деп аталады.

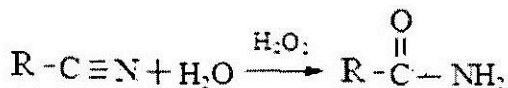
Алу жолдары

1) Аммиак немесе аминдерге ацильдеуші агенттермен (хлорангидридтер, ангидридтер, күрделі эфирлер) әсер ету арқылы («Галогенангидридтер», «ангидридтер» қараңыз).

2) Карбон қышқылдарының аммоний тұздарын қыздыру (күрғақ айдау):



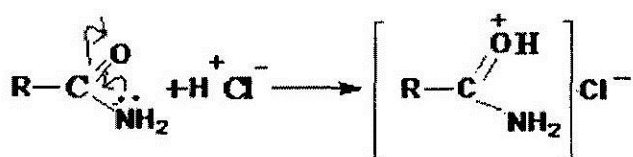
3) Нитрилдерді жартылай гидролиздеу – гидролизді әлсіз сілтілік ортада сутек пероксидін қосу арқылы тоқтатуға болады:



Қасиеттері

1) Қышқылдық-негіздік қасиеттері.

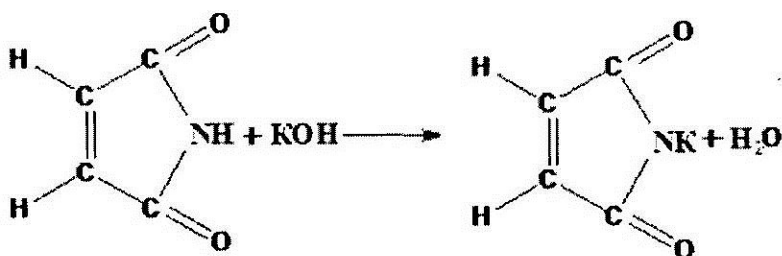
а) азот атомының бөлінбеген электрон жұбы қосарлануға түскендіктен (мезомерлік эффект) амидтерде негіздік қасиет мүлдем жоқ. Олар тек күшті қышқылдармен ғана тұздар береді:



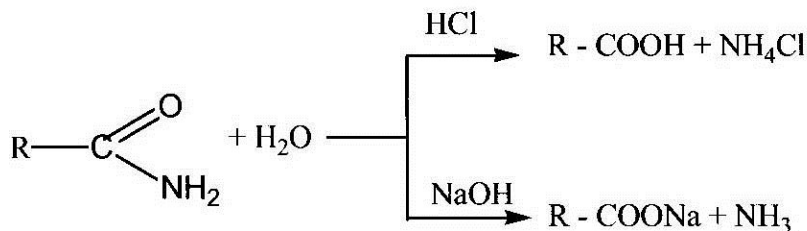
ә) амидтерге сұйық аммиақтағы металл натриймен әсер еткенде амидтердің металл туындылары түзіледі. Бұл жерде амидтердің қышқылдық сипаты байқалады:



Циклды амидтердің (имидтер) қышқылдық қасиеттері айқынырақ. Мысалы, фталиимид күйдіргіш калиймен әрекеттесіп, калий фталиимидін түзеді:



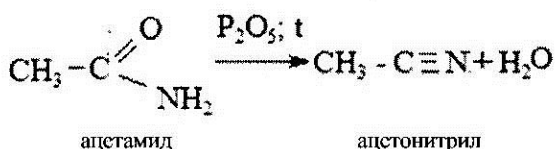
2) Гидролиз. Қышқылдық және негіздік орталарда гидролизденіп, қышқылдар түзеді:



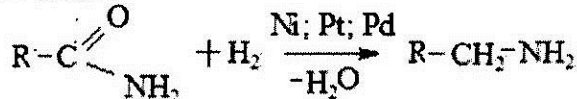
3) Азотты қышқылмен әрекеттесіп, қышқыл және азот түзіледі:



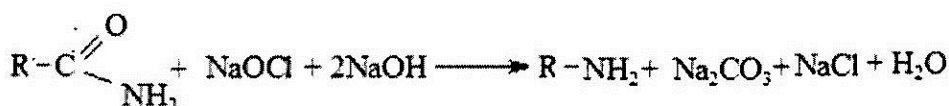
4) Су тартқыш агенттермен қыздырғанда нитрилдер түзеді:



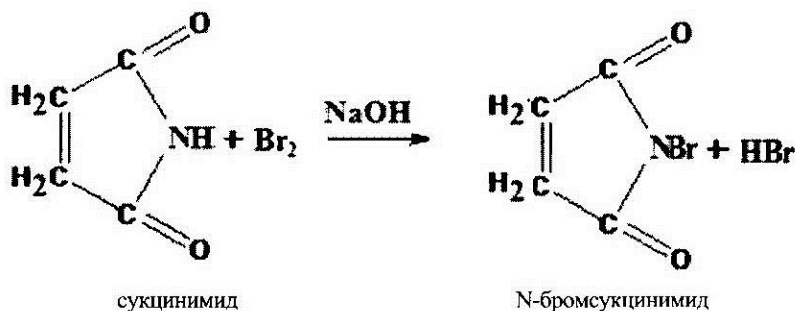
5) Тотықсыздану. Литийалюмогидридпен немесе катализдік гидрленгенде амидтер аминдерге айналады:



6) Гофман бойынша ыдырау. Амидтерге натрий гипохлоритімен немесе гипобромитімен сілтілік ортада әсер етсе, бастапқы амидтермен салыстырғанда бір көміртек атомы кем аминдер түзіледі:



7) Циклды иминдерді хлормен немесе броммен сілтілік ортада абайлап өңдегенде N-галогенидтер түзіледі:



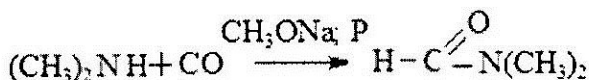
N-бромсукцинимид аллилдік орынға бромды енгізу үшін бромдаушы агент ретінде қолданылады.

Маңызды өкілдері

Форма́мид – сұйықтық, 10 мм с.б. $t_k = 193^\circ\text{C}$, $t_6 = 2,5^\circ\text{C}$.

Ацета́мид – қатты зат, $t_k = 222^\circ\text{C}$, $t_6 = 82^\circ\text{C}$. Екеуін де сәйкес қышқылдардың аммоний тұздарын құрғақ айдау арқылы алады.

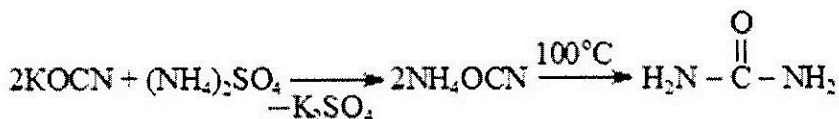
Диметилформа́мид $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ – сұйықтық, $t_k = 150^\circ\text{C}$, сумен, эфирмен, бензолмен араласады. Димстиламин мен көміртек (II) оксидін қысымда натрий метилаты қатысында әрекеттестіріп алады:



Форма́мид пен диметилформа́мид лабораторияда еріткіш ретінде және синтетикалық талшықтар иіруде қолданылады. Сонымен қатар, диметилформа́мид ацетиленді газдар қоспаларын бөліп алу үшін қолданылады – диметилформа́мидтің I көлемінде ацетиленнің 31 көлемі сриді.

Карба́мид (моче́вина) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – кристалды зат, $t_6 = 133^\circ\text{C}$, суда жақсы ериді, спиртте нашар ериді, эфирде, көмірсутектерде жақсы сриді.

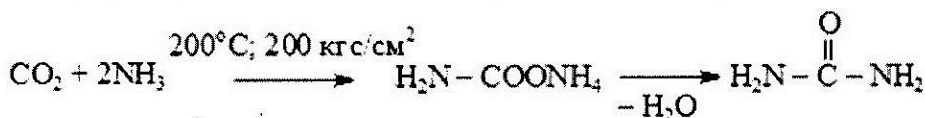
Карба́мидті алғаш рет Велер 1828 жылы цианқышқыл калий мен алюминий сульфатын қыздыру арқылы алған:



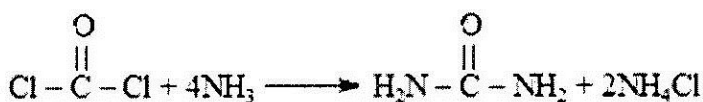
Карба́мид сүт қоректілердің зат алмасу өнімі. Ақуыз ыдырағанда бүкіл азоттың 80% -ы карба́мид түрінде бөлінді. Адам зәріндегі мөлшері 2%-дай.

Өнеркәсіптік алу жолдары

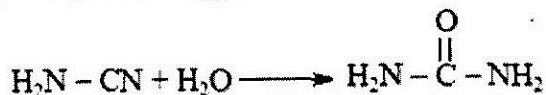
1) Көмір қышқыл газы мен аммиакты қысымда қыздыру:



2) Фосген мен аммиакты әрекеттестіру:

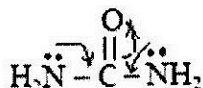


3) Цианамидті сумен әрекеттестіру:



Қасиеттері

1) Карбамид әлсіз негіздік қасиет көрсетеді, себебі азот атомдарының бөлінбеген электрон жұбы қосарлануға түседі:

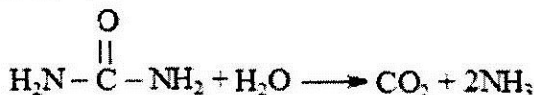


Қышқылдармен тұздар түзеді:



Бұл тұз суда ерімейді, карбамидті ерітіндіден бөліп алу үшін қолданылады.

2) Гидролиз. Амид ретінде қыздырғанда қышқылдық, сілтілік орталарда, тіпті судың өзінде де гидролизденеді:

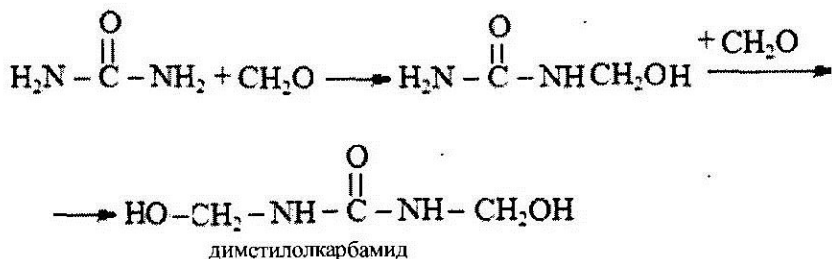


3) Ацильдеуші реагенттермен әрекеттесіп, уреидтер түзеді:



Кейбір урсидтер ұйқы шакыратын дәрілер ретінде пайдаланылады.

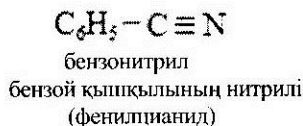
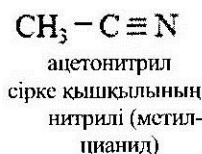
4) Формальдегидпен конденсацияланып, моно-, диметилкарбамид түзеді:



Қатты сілтілік немесе қышқылдық ортада бұл заттар сусызданып, полимерленеді – аминопласттарға айналады.

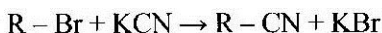
Карбамидті полимерлер, дәрілер, гербицидтер алу үшін, сонымен бірге, азотты тыңайтқыш ретінде пайдаланылады.

13. Қышқылдардың нитрилдері – гидролизденгенде карбон қышқылдарына айналатын органикалық қосылыстар. Яғни, гидролизденгенде нитрил тобы $-C \equiv N$ карбоксильге айналады. Сондықтан, оларды карбон қышқылдарының туындылары ретінде қарастыруға болады. Мысалдар:

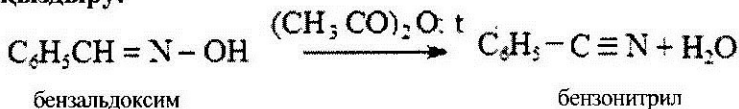


Алу жолдары

1) Галогентуындыларды көгертікші қышқылдың тұздарымен әрекеттестіру:



2) Қышқылдардың амидтерін немесе альдоксимдерді су тартқыш заттар қатысында қыздыру:

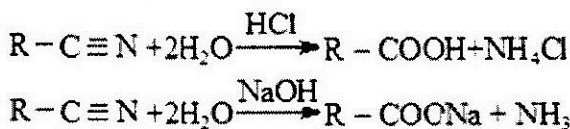


Қасиеттері

Нитрилдер амидтерден де әлсіз негіздер.

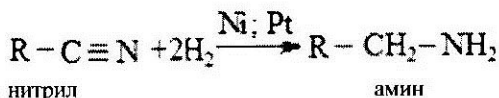
Ең маңызды химиялық қасиеті – нәтижесінде карбон қышқылдары түзілетін гидролизденуі.

1) Гидролиз. Қышқылдық ортада да, негіздік ортада да жүреді:



Абайлап гидролиздегенде процесс сатылы түрде жүреді: бірінші амидтер, сосын қышқылдар түзіледі.

2) Тотықсыздану (гидрлеу):



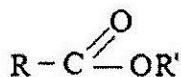
Маңызды өкілдері

Ацетонитрил – сұйықтық, $t_k = 82^\circ\text{C}$, суда шексіз ериді. Бейорганикалық тұздардың жақсы еріткіші. Ацетонитрилді ацетамидтен су тартқыш заттармен әсер етіп алады. («Карбон қышқылдарының амидтері» қараңыз).

Өнеркәсіпте еріткіш ретінде, мысалы, мұнай көмірсутектерінен шайырлар мен фенолдарды кетіру үшін қолданылады. Улы екенін ескеру керек.

Акрилонитрил – сұйықтық, $t_k = 78\text{ }^\circ\text{C}$, суда ерігіш. Алынуы, қолданылуы жоғарыда қарастырылды («Қанықпаған қышқылдар» қараңыз).

14. Карбон қышқылдарының күрделі эфирлері – карбоксильдік гидроксил тобы спирттің алкокси-тобына – OR орын басқан органикалық қосылыстар. Жалпы формуласы:



Күрделі эфирлер табиғатта кең тараған. Көптеген гүлдердің, жеміс-жидектердің хош иісі оларда күрделі эфирлердің болуына байланысты. Сонымен бірге, аса маңызды табиғи қосылыстар – майлар – күрделі эфирлерге жатады (глицерин мен жоғары май қышқылдарының күрделі эфирлері).

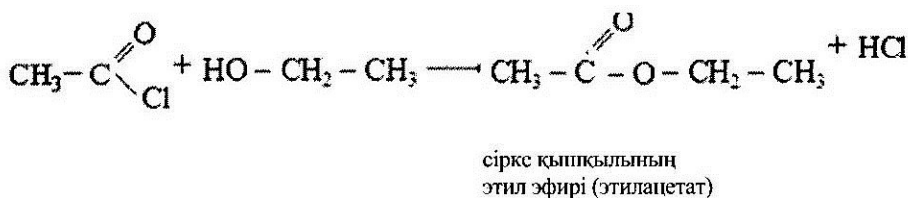
Алу жолдары

1) Аса маңызды алу жолы – этирификация реакциясы – карбон қышқылдары мен спирттердің әрекеттесуі:

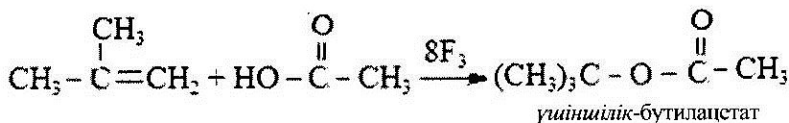


Реакция қайтымды, сондықтан реакцияны спирт немесе қышқылдың артық мөлшерімен жүргізген жөн. Сонымен бірге, реакция ортасынан суды әкетіп тұру керек.

2) Спирттерді ангидридтермен немесе хлорангидридтермен ацильдеу. Реакция этирификациядан да жеңіл жүреді:



3) Карбон қышқылдарының алкендерге қосылуы:



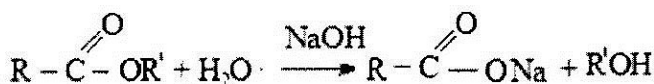
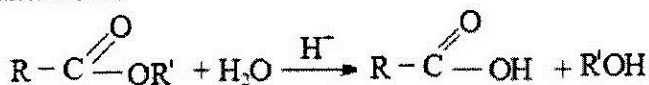
4) Карбон қышқылдарының ацетиленге қосылуы («Алкиндер» қараңыз). Осы әдіспен, мысалы, виуилацетат алынады.

Қасиеттері

Төменгі бір атомды спирттер мен төменгі қышқылдардың эфирлері гүлдің немесе жемістің иісіндей сүйкімді иісі бар, ұшқыш сұйықтықтар. Хош иісіне байланысты күрделі эфирлер парфюмерияда және тамақ өнеркәсібінде жеміс эссенциялары ретінде қолданылады. Суда нашар ериді, органикалық еріткіштерде сриді. Өздері жақсы еріткіштер. Қайнау температуралары сәйкес қышқылдардыкіне қарағанда төмен, себебі бұлардың молекулалары ассоциацияланбайды. Мысалы, сірке қышқылының $t_k = 118^\circ\text{C}$, ал этилацетаттыкі 72°C .

Күрделі эфирлерге келесі химиялық реакциялар тән.

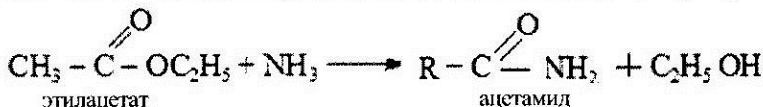
1) Гидролиз. Қышқылдық немесе негіздік орта реакцияның жүруін жылдамдатады. Ескеретін жәйт, қышқылдық ортада реакцияда қайтымды, ал сілтілік ортада қайтымсыз:



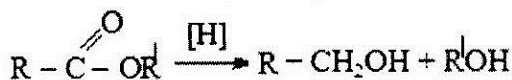
2) Қайта эфирлену. Бейорганикалық қышқылдар немесе алкоголят қатысында спирттермен қыздырғанда алкокси-топтар алмасады. Реакция қайтымды:



3) Аммонолиз. Аммиакпен әсер еткенде қышқыл амиді мен спирт түзіледі:



4) Тотықсыздану. Күрделі эфирлер қышқылдарға қарағанда оңай тотықсызданады. Нәтижесінде күрделі эфирдегі қышқылға сәйкес біріншілік спирт түзеді. Тотықсыздандырғыш ретінде мыс-хром катализаторы қатысында сутек, литийалюмогидрид немесе қайнаған спирттегі сутек қолданылады:



5) Тотығу. Күрделі эфирлер тотықтырғыштардың әсеріне тұрақты. Олардың бұл қасиеті спирт және фенол топтарын тотығудан қорғау үшін қолданылады.

15. Майлар және май тәріздес заттар (липидтер)

Анықтамасы, қызметі, классификациясы

Адам, мал және өсімдіктердің барлық ұлпалары мен жасушалары құрамына, ақуыздар мен көмірсулармен қатар, майлар және май тәріздес заттар кіреді. Оларды жалпы **липидтер** деген атпен біріктіреді. Липидтер суда іс жүзінде ерімейді, бірақ органикалық еріткіштерде (хлороформ, эфир, ыстық этанол, CS_2) сриді. Липид – гректің «lipos» – май деген сөзінен шыққан.

Майлар ақуыздар мен көмірсулармен қатар сүт қоректілердің негізгі қоректік заттарының бірі. Майлар организмде тотыға ыдырау кезінде тіршілікке қажетті энергия бөлініп шығады: бір грамм май организмде тотыққанда 9,3 ккал энергия бөлінеді (салыстыру үшін, 1 г көмірсу тотыққанда 4,3, ал 1 г ақуыз тотыққанда 4,1 ккал энергия бөлінеді). Липидтер, сонымен бірге, жасуша мембраналарының қызметінде аса маңызды рөл атқарады. Барлық жасуша мембраналары құрамында 20-75% шамасында липидтер – фосфолипидтер, сфинголипидтер, холестерол, май қышқылдары болады. Липидтер бимолекулалы қабат (мембрана құрамында) түзуге қатысады, бұл қабат мембрананың су, иондар, бейэлектролиттерді өткізгіштігіне әсер етіп, жасушаларда зат алмасуын реттейді.

Липидтердің мұндай химиялық және биологиялық қасиеттері олардың құрамында полярлы $-COOH$, $-OH$, NH_2 , т.б., және гидрофобты көмірсутек радикалдарының болуына байланысты. Осының арқасында олар беттік активтілік көрсетеді, жасуша мембранасының өткізгіштігіне әсер етеді, органикалық еріткіштерде еріп, өздері көптеген органикалық қосылыстарды (мысалы, витаминдерді) еріту қабілетіне ие болады.

Химиялық табиғаты мен құрылымы бойынша липидтер екі класқа бөлінеді:

1) Қарапайым липидтер – майлар немесе бейтарап майлар. Бұларға триглицеридтер (триацилглицериндер) жатады.

2) Күрделі липидтер – май тәріздес заттар немесе липоидтар. Бұларға фосфолипидтер, балауыз, сфинголипидтер, стеролдар және стеридтер жатады. Майларды қарастырайық.

Құрамы, құрылымы және физикалық қасиеттері

Табиғи жануар және өсімдік майлары негізінен триглицеридтер қоспасынан тұрады. **Триглицерид** – глицерин мен органикалық қышқылдардың $C_{10}-C_{18}$ күрделі эфирлері. Май құрамында негізінен 2-3 қышқыл, ал басқалары аз мөлшерде болады.

Майлардың құрамына кіретін табиғи май қышқылдары, әдетте ашық тізбекті (ациклды), қаныққан және қанықпаған болып келеді. Олар төмендегілер:

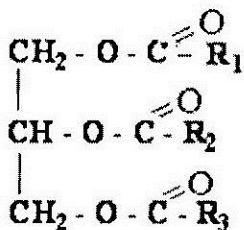
Қаныққан май қышқылдары: Қанықпаған май қышқылдары:

$C_5H_{11}COOH$	капрон	$C_{17}H_{33}COOH$	олеин
$C_7H_{15}COOH$	каприл	$C_{17}H_{31}COOH$	линоль
$C_9H_{17}COOH$	каприн	$C_{17}H_{29}COOH$	линолен
$C_{11}H_{23}COOH$	лаурин	$C_{19}H_{31}COOH$	арахидон
$C_{13}H_{27}COOH$	миристин		
$C_{15}H_{31}COOH$	пальмитин		
$C_{17}H_{35}COOH$	стсарин		
$C_{19}H_{39}COOH$	арахин		

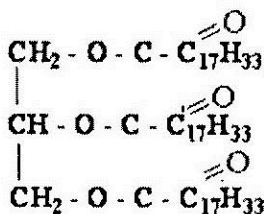
Қаныққан май қышқылдарының ішінде майлардың құрамында ең көп кездесетіндері: пальмитин қышқылы – барлық майларда болады (майлар құрамындағы барлық қышқылдардың 15-50%-ы), одан кейін стеарин, миристин қышқылдары. Ал қанықпаған май қышқылдарының ішінде ең көп тарағаны – олеин қышқылы (майлар құрамындағы барлық қышқылдардың 15-50%-ы), одан кейінгі жерде линоль және линолен қышқылдары.

Құрамында қаныққан қышқылдары көп майлар қатты болып келеді, бұларға жануар майлары жатады. Ал қанықпаған қышқылдары көп майлар – сұйық, бұларға, негізінен, өсімдік майлары жатады. Алайда, кейбір жануар тектес майлар, мысалы, қаздың майы, балықтың майы, жылқының майы, құрамы бойынша соңғыларға жақын. Майлардың балқу температуралары олардың құрамына, атап айтқанда, май қышқылдарының табиғатына байланысты. Майдың құрамында қаныққан май қышқылдары көбейген сайын балқу температуралары да артады.

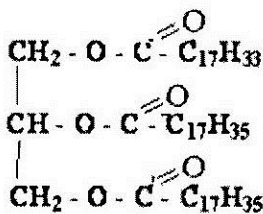
Енді құрылымын жазайық:



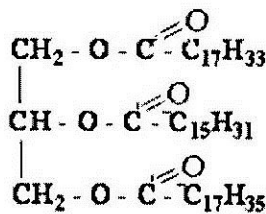
Мұнда, R_1 , R_2 , R_3 – май қышқылдарының көмірсутек радикалдары. Ол үшеуі бірдей және әр түрлі болуы мүмкін. Аттары құрамындағы қышқылдардың аттарына байланысты. Мысалы:



триолсин



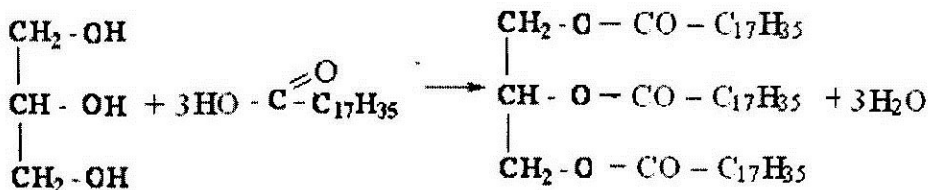
олеодистеарин



олеопальмитостеарин

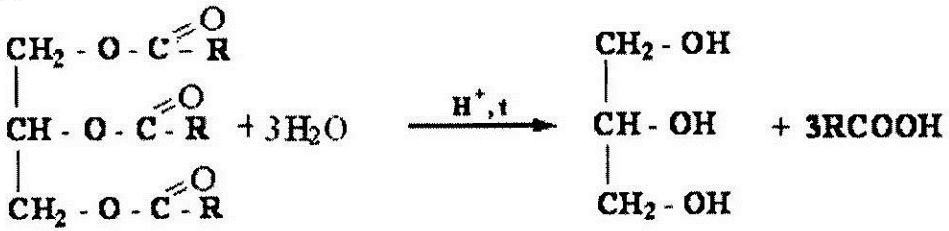
Триолсинде бір қышқылдың, олеодистеаринде екі түрлі қышқылдың қалдығы, ал олеопальмитостеарин – үш түрлі қышқыл қалдығы бар триглицерид.

Майлардың химиялық табиғатын алғаш анықтаған Шеврель (XIX ғасырдың басында). Ал Бертелло глицеринді стеарин қышқылымен қыздыра отырып, тұңғыш рет майды синтездеп алды (1854 ж.):



Химиялық қасиеттері

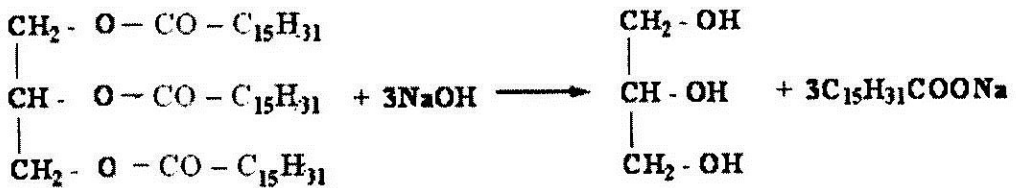
1) **Гидролиз.** Бұл реакцияның маңызы аса жоғары, қышқылдық, сілтілік ортада жүреді:



Гидролиз, әдетте, сатылап жүреді:

Тристеарин → дистеарин → моностеарин → глицерин + стеарин қышқылы.

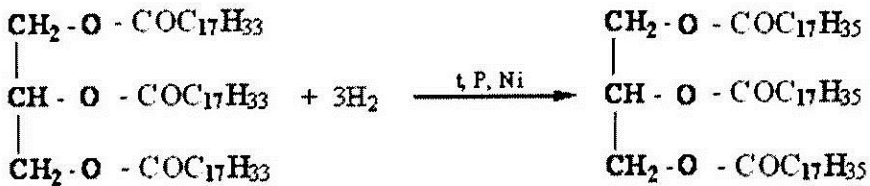
Гидролиз сілті қатысында жүргізілсе – **сабындану** деп аталады:



Организмде майлардың гидролизі ферменттердің (липаза) әсерімен жүреді.

2) **Қосылу реакциялары.** Құрамында қанықпаған қышқылдары бар майлар қосылу реакцияларына түседі.

а) **гидрлеу.** Гидрлеудің тәжірибелік маңызы зор. Гидрлеу нәтижесінде сұйық майлардан техникада аса қажетті қатты майлар алынады:

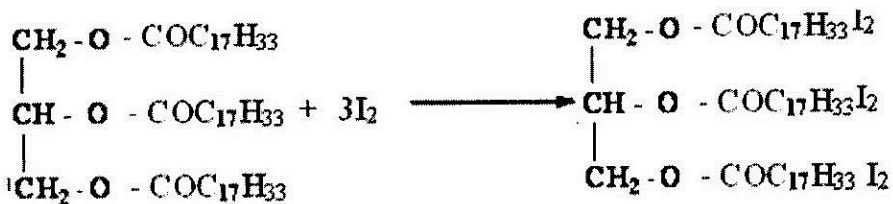


триолеин

тристеарин (салолин)

Өсімдік майларын гидрлеу арқылы қатты тамақтық майлар - маргарин алынады. Маргарин – гидрленген өсімдік майының сүттегі эмульсиясы.

ә) **галогендеу.** Йодты қосып алу реакциясының практикалық маңызы бар:

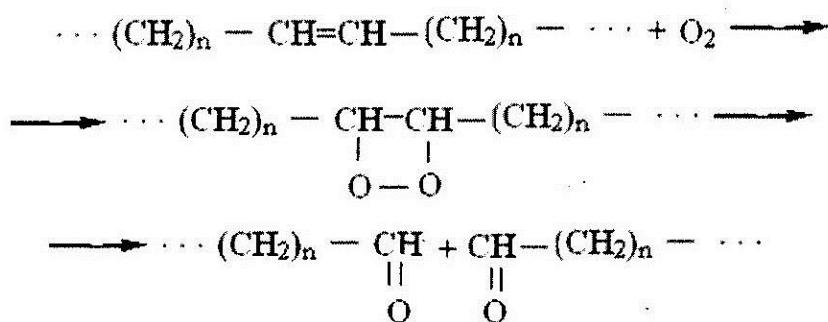


Осы реакцияның көмегімен майлардағы қанықпаған қышқылдардың мөлшерін анықтайды. **Йод саны** – 100 г майға қосылатын йодтың г мөлшері. Мысалы, сары майдың йод саны – 30, зығыр майыныкі – 170.

3) Майлардың ашуы (татуы). Майлардың көпшілігі ауада сақтағанда ашиды (татып кетеді) – жағымсыз иіс пен дәм пайда болады. Ашудың екі түрі бар: а) гидролиздік ашу; ә) тотыға ашу.

Гидролиздік ашу ферменттер мен микроорганизмдердің әсерінен болады және оның нәтижесінде бос май қышқылдары түзіледі. Егер төменгі май қышқылдары, мысалы, май қышқылы түзілсе, олар майға ашыған дәм мен иіс береді. Бұлайша ашу, әдетте, сары майға тән.

Тотыға ашу кең тараған, ол ауаның оттегісі әсерінен болады. Жарық, ылғал және жоғары температура процесі тездетеді. Қанықпаған қышқылдар қос байланыс бойынша тотығады: алдымен пероксидтік қосылыстар, сосын олар ыдырап, альдегидтер мен кетондар түзіледі:



Майдың ашып бұзылуының алдын алу үшін оларды арнайы материалдармен орайды, тотығуды тежсітін антиоксиданттар – полифенолдар, хинондар, катехиндер қосады.

4) Майлардың полимерленуі. Өсімдік майларына аутототығу және полимерлену тән. Мұның нәтижесінде майлар ауада мөлдір, берік, эластикалық жұқа қабат түзе кебеді. Майлардың бұл қасиеттері өнеркәсіпте олифалар, лактар және бояулар алу үшін қолданылады. Мұндай қасиеттері бар майлар **кебетін майлар** деп аталады. Оларға зығыр, кенеп, күнбағыс майлары жатады. Кебу барысында майлар қос байланыстар бойынша тотыға полимерленеді. Ксбуди жылдамдату үшін олифаның құрамына сиккативтер (кобальт, марганец, қорғасын оксидтері немесе тұздары) қосады.

Күрделі липидтер

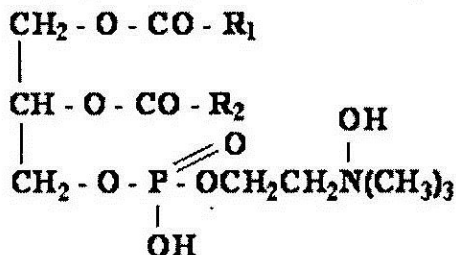
Бұларды басқаша май тәріздес заттар – липоидтар деп атайды. Маңызды өкілдері: фосфолипидтер, (фосфатидтер), стеролдар, стеридтер, балауыздар.

Фосфолипидтер – ми, жүйке ұлпаларында (құрғақ массасының 26-30%-ы), бауырда (~16%), бүйректе (~11%), жүректе (~10%), жасуша мембранасының құрамына кіреді.

Фосфолипидтер – глицерин, май қышқылдары, фосфор қышқылы және азотты негіздің қалдықтарынан құралған күрделі эфирлер.

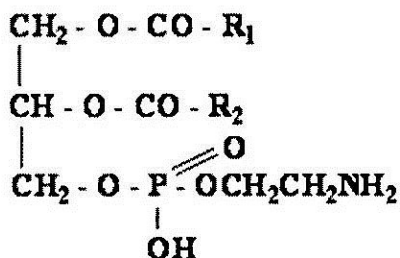
Құрамындағы азотты негіздің түріне қарай бұлар әр түрлі болады:

1) **Лецитиндер (холинфосфатидтер)**, азотты негіздің рөлін – холин атқарады:



Лецитиндер алғаш рет жұмыртқаның сары уызынан табылған, аты осыған байланысты (lekithos – сары уыз, грек). Организмде ацетилхолиннің синтезіне қатысады.

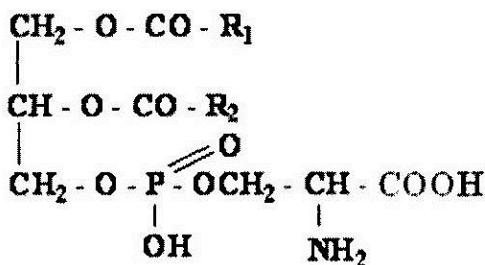
2) **Кефалиндер (коламинфосфатидтер)**, азотты негіздің рөлін – коламин (этанолламин) атқарады:



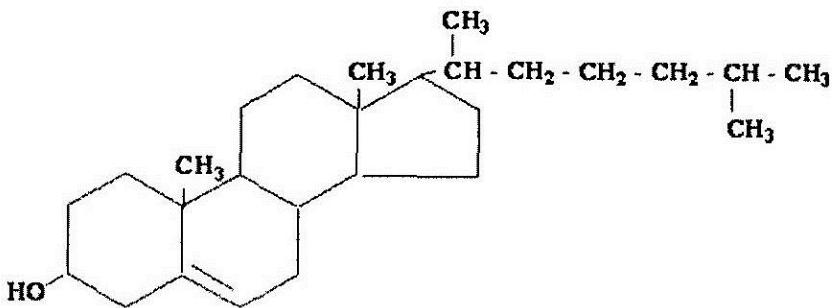
R_1, R_2 – пальмитин, стсарин, олеин қышқылдарының қалдықтары.

Кефалиндер мидың ұлпаларының құрамынан бөлініп алынған (kerphale – бас, грек). Лецитиндер мен кефалиндер жұлында, мида, жұмыртқаның сары уызында, өкпеде, миокардыда, бүйректе көп. Өсімдіктерде күнбағыста, зығырда, мақта шитісінде, лобияда көп болады.

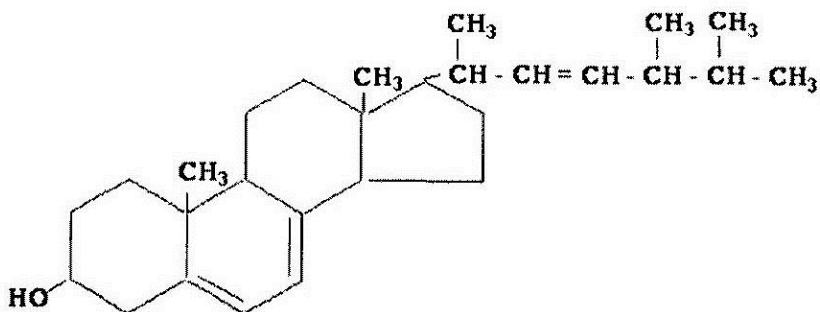
3) **Серинфосфатидтер**, азотты негіздің рөлін – серин амин қышқылы атқарады:



Стероидар – біріккен сақиналы қосылыс – циклопентанпергидрофенантреннің туындылары. Маңыздылары – холестерол мен эргостерол (D_2 витаминінің алғызаты), 7-дсгидрохолестерол (D_3 витаминінің алғызаты):



хлестерол



эргостерол

Физиологиялық активті заттар – D витаминдері, стероидты гормондар (жыныс гормондары, бүйрек үсті безінің гормондары), өт қышқылдарының құрамына кіреді.

Стеридтер – стеролдар мен жоғарғы май қышқылдарының (көбінесе пальмитин қышқылы) күрделі эфирлері.

Балауыздар – бір атомды жоғарғы спирттер мен жоғарғы май қышқылдарының (C_{16} - C_{30}) эфирлерінен тұратын липидтер тобы. Сонымен қатар, табиғи балауыздардың құрамына, әдетте, бос май қышқылдары мен спирттер, көмірсутектер (C_{27} - C_{33}) және хош иісті заттар кіреді. Балауыздар жануар (ара балауызы, спермацет) және өсімдік балауызы болып бөлінеді.

Ара балауызының құрамында жоғарғы қышқылдармен этерленген спирттер C_{24} - C_{34} (мысалы, пальмитин қышқылының мирицил эфирі $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$), көмірсутектер (12-17%) және церотин қышқылы $C_{25}H_{21}COOH$, т.б. болады.

Спермацет – кашалоттың миынан алынатын шайыр, негізінен, пальмитин қышқылының цетил эфирінен $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$ тұрады.

Өсімдік балауыздары, негізінен, қорғаныс қызметін атқарады: балауыз қабаты өсімдіктерді әр түрлі зиянкестерден, аурулардан, кеуіп кетуден сақтайды.