

## XV тарау ГАЛОГЕНОРЫНБАСҚАН КАРБОН ҚЫШҚЫЛДАРЫ. ОКСИ- ЖӘНЕ ОКСОҚЫШҚЫЛДАР

### 1. Галогенорынбасқан карбон қышқылдары

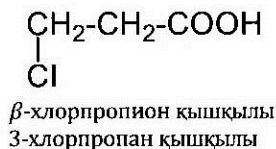
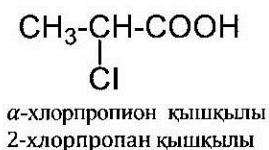
#### Анықтамасы, изомериясы, номенклатурасы

Галогенорынбасқан қышқылдар деп бір мезгілде әрі карбоксил тобы, әрі галоген атомы (атомдары) болатын органикалық қосылыстарды айтады. Галоген де, карбоксил де біреу немесе бірнеше болуы мүмкін.

Галогенорынбасқан қышқылдардың изомериясы екі факторға: 1) көміртек қанқасының құрылымы; 2) галоген атомының орнына байланысты.

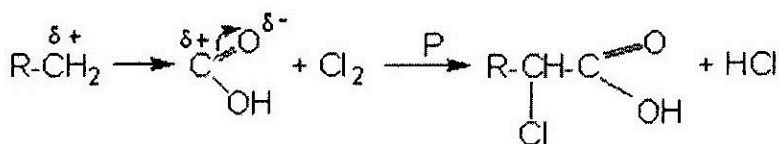
Тривиалды номенклатура бойынша галоген атомы мен карбоксил тобының өзара орналасуы грек альфавитінің әріптерімен:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - т.с.с. көрсетіледі.

ИЮПАК бойынша галогенқышқылды сәйкес карбон қышқылының атымен галогеннің орнын цифрмен көрсетіп атайды. Мысалы:

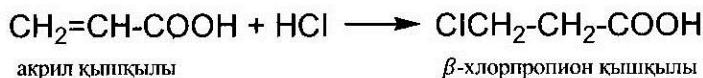


#### Алу жолдары

1) Карбон қышқылдарын фосфордың сілемдері қатысында тікелей галогендеу. Карбонил тобының теріс индуктивті эффектісі нәтижесінде  $\alpha$ -сутек атомдары қозғалғыш келеді және оңай орын басады:



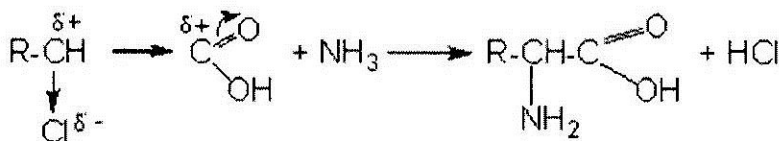
2)  $\beta$ -орынбасқан галогенқышқылдарды алу үшін  $\alpha$ ,  $\beta$ -қанықпаған қышқылдарға галогенсутектерді қосу. Галогенсутектер Марковников срезесіне қарсы қосылады:



#### Қасиеттері

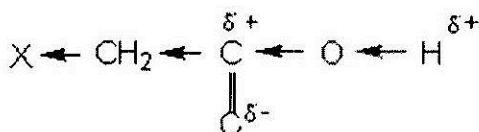
Галогенорынбасқан қышқылдарда галоген атомдары мен карбоксил тобы, негізінен, өздеріне тән қасиеттерді көрсетеді. Айталық, галоген атомдары нуклеофильді орын басу реакцияларына түседі. Ал карбоксил тобы қышқылдық

қасиеттер көрсетеді, қышқылдарға тән туындылар береді. Сонымен бірге, галоген атомдары мен карбоксил тобы бір-біріне әсер етеді, бұл әсер, әсіресе, галоген  $\alpha$ -орында болса айқын байқалады.  $\alpha$ -Орынбасқан галоген атомдары өте қозғалғыш келеді, яғни олар нуклеофильді орын басу реакциясына оңай түседі:



Оның себебі, галоген мен карбонил тобы C=O скі жақтан электронды өздеріне тартыш (-I), ортадағы көміртектің оң зарядын айтарлықтай көбейтеді, сөйтіп нуклеофильді реагенттің шабуылына жағдай тудырады. Бұл әсер галоген атомы алыстаған сайын әлсірейді, мысалы,  $\beta$ -галоген атомдарының қозғалғыштығы қаныққан көмірсутектердің галогентуындыларындағыдай.

Өз кезегінде галоген атомдары да карбоксил тобына теріс индуктивті әсер етіп, оның қышқылдығын арттырады:



Бұл әсердің шамасын қышқылдардың күші бойынша ( $\text{pK}_\alpha$ ) бағалауға болады:

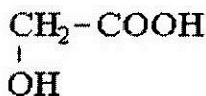
Қышқыл	$\text{pK}_\alpha$	Қышқыл	$\text{pK}_\alpha$
Сірке	4,7	Май	4,8
Монохлорсірке	2,8	$\alpha$ -Хлормай	2,9
Дихлорсірке	1,6	$\beta$ -Хлормай	4,1
Трихлорсірке	0,7	$\gamma$ -Хлормай	4,6

Айта кету керек, теріс индуктивті эффект көрсететін басқа орынбасарлар да карбоксильге осылайша әсер етеді.

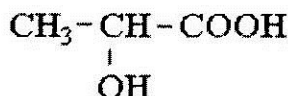
## 2. Оксикышқылдар

### Анықтамасы, номенклатурасы, изомериясы

Құрамында әрі спирттік гидроксил, әрі карбоксил топтары бар органикалық қосылыстарды **оксикышқылдар** (гидроксикышқылдар) деп атайды. Мысалы:



$\alpha$ -оксисірке қышқылы  
гликоль қышқылы

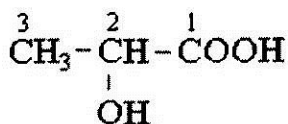


$\alpha$ -оксипропион қышқылы  
сүт қышқылы

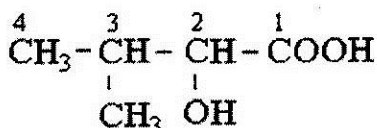
Қышқылдығын карбоксил –COOH, ал атомдығын гидроксил –OH топтары анықтайды. Мысалы, сүт қышқылы 1 негізді, 2 атомды қышқыл.

Тривиалды номенклатура бойынша оксикышқылдардың көпшілігінің аттары өздері алынған табиғи өнімдерден пайда болады. Мысалы, сүт, алма, лимон қышқылдары. Сондай-ақ, сәйкес карбон қышқылдарының атымен, гидроксильдің орнын грек әріптерімен (α, β, γ) белгілеп, көрсетеді.

ИЮПАК бойынша қышқылдардың атына окси- (гидрокси-) сөз алды жұрнағы (префикс) жалғанады. Ескеретін жәйт, халықаралық химиялық әдебиетте жұрнақ гидрокси- болғанымен, орысша химиялық әдебиетте окси- жұрнағы қалыптасып кеткен. Мысалы:



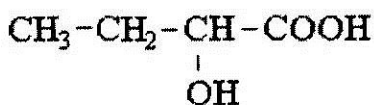
2-оксипропан қышқылы



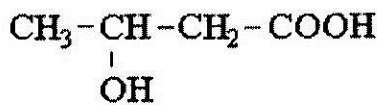
3-метил-2-оксипропан қышқылы

**Изомериясы** бірнеше факторға байланысты:

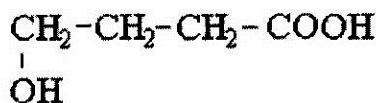
- 1) Көміртек қаңқасының құрылымы;
- 2) –OH тобының орны:



α-оксимаи қышқылы



β-оксимаи қышқылы



γ-оксимаи қышқылы

3) Оптикалық (айна) изомерия. Бұл изомерияға тақырыптың соңына таман тоқталамыз.

**Алу әдістері**

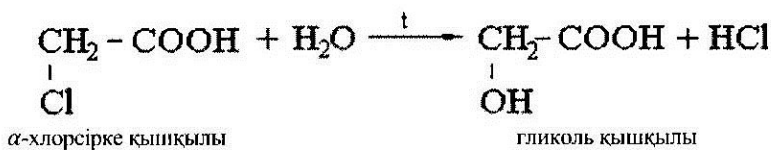
1) Гликольдерді тотықтыру:



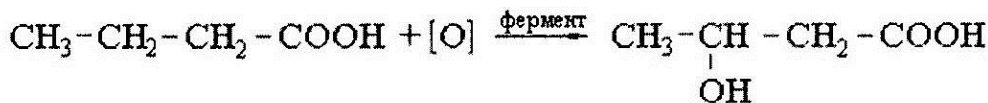
этиленгликоль

гликоль қышқылы

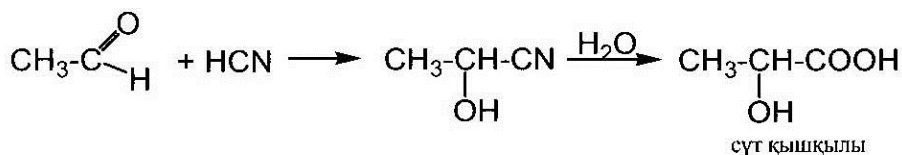
2) Қышқылдардың α-галогентуындыларындағы галогенді гидроксил тобына ауыстыру. Реакция сумен немесе сілтімен қыздырғанда жылдамдайды:



3) Қаныққан қышқылдарды ферменттік  $\beta$ -тотықтыру арқылы:



4) Альдегидтер мен кетондардан циангидриндер (оксинитрилдер) арқылы:



5) Табиғи өнімдердің құрамында кездеседі. Солардан микроорганизмдер қатысында биосинтездеу арқылы (сүт, алма, т.с.с.).

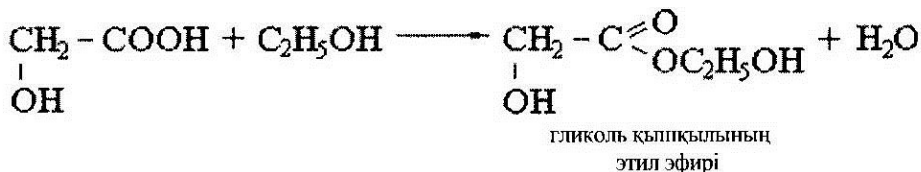
### Физикалық қасиеттері

Оксиқышқылдар суда жақсы еритін кристалды заттар. Сәйкес қышқылдарға карағанда балқу температурасы жоғары, суда жақсырақ ериді және қышқылдық қасиеттері басым. Полярсыз органикалық еріткіштерде (бензол, эфир) нашар ериді.

### Химиялық қасиеттері

Химиялық қасиеттеріне келсек, оксиқышқылдар спирттерге тән реакцияларға да, қышқылдарға тән реакцияларға да түседі. Қышқылдар ретінде күрделі эфирлер, тұз, ангидридтер, галогенангидридтер, амидтер түзеді. Солардың кейбірін қарастырайық:

1) Күрделі эфир түзу:

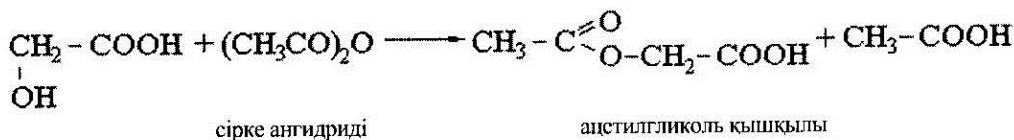


2) Тұз түзу:

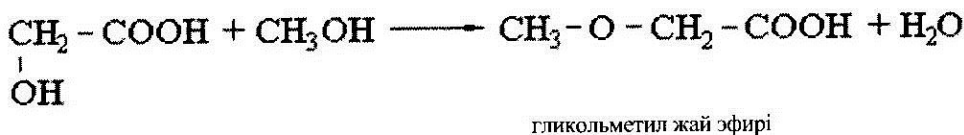


Оксиқышқылдар спирттер ретінде күрделі эфирлер, жай эфирлер, галогендерге орын басу, т.б. реакцияларға түседі. Солардың кейбірін қарастырайық:

### 3) Күрделі эфир түзу:

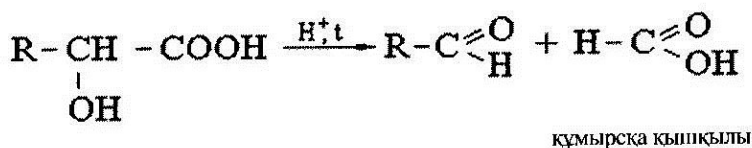


### 4) Жай эфир түзу:

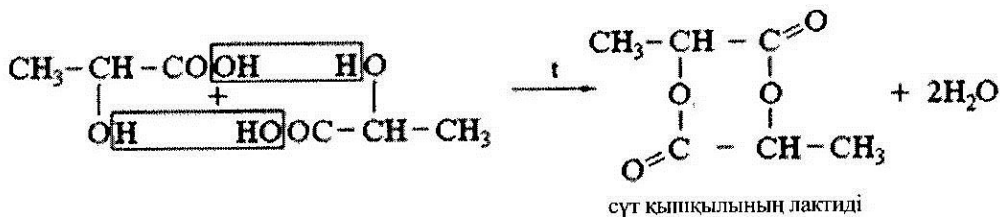


Сонымен бірге, оксиқышқылдардың тек өздеріне тән реакциялары бар. Бұл реакцияларға бір мезгілде гидроксил де, карбоксил де қатысады. Осындай реакцияларға оксиқышқылдарды қыздырғанда жүретін реакциялар жатады. Реакция шарттарына және гидроксил тобының орнына байланысты әр түрлі өнімдер түзіледі.

1) Сұйытылған  $\text{H}_2\text{SO}_4$  қатысында қыздырғанда  $\alpha$ -оксиқышқылдар альдегидтер мен құмырсқа қышқылын түзеді:



2)  $\alpha$ -оксиқышқылдар қыздырғанда суды жеңіл бөліп, циклды күрделі эфирлер – лактидтер түзеді. Реакцияға оксиқышқылдың екі молекуласы қатысады:

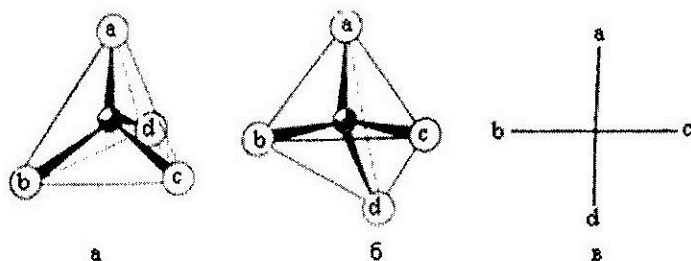


3)  $\beta$ -оксиқышқылдар қыздырғанда суды бөліп, қанықпаған қышқылдар түзеді:



жазықтығын бұруында: бірі оңға (d), екіншісі солға бұрады (l), бірақ бірдей бұрышқа бұрады. Қосылыстың құрамында осы екі изомер бірдей мөлшерде болса, онда ол қоспа оптикалық активсіз, оны **рацемат** деп атайды.

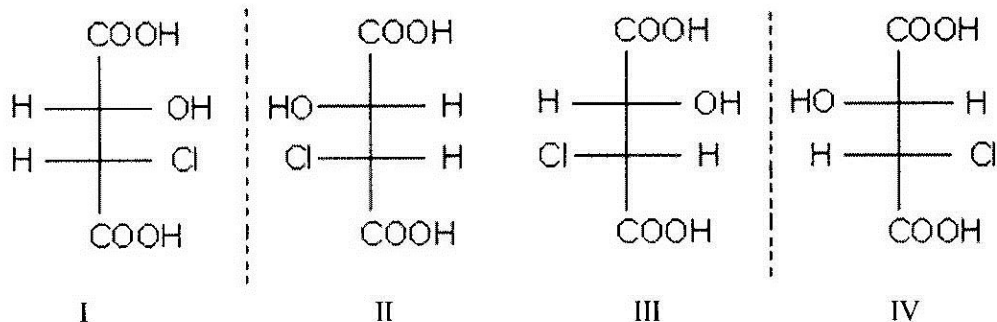
Оптикалық изомерлердің кеңістіктік құрылымын Фишердің проекциялық формулаларымен бейнелеген қолайлы. Ол үшін молекуланың тетраэдрлік моделін (20а-сурет) асимметриялық көміртек атомы сызба жазықтығында жататындай, ал  $C^*$ -b және  $C^*$ -c байланыстары горизонталь жазықтықта сызбадан бізге қарай шығып тұратындай,  $C^*$ -a және  $C^*$ -d байланыстары вертикаль жазықтықта сызба жазықтығынан ары қарай бағытталадындай етіп орналастырады (20б-сурет). Осылайша орналасқан суретті вертикаль жазықтыққа проекциялап түсіреді (20в-сурет). проекциялық формулалардан кері қарай осыған керісінше амалдар арқылы өтуге болады, яғни формуланың үстіндегі және астындағы орынбасарлар сызба жазықтығының ар жағында, ал екі жағындағы орынбасарлар сызба жазықтығының бер жағында орналасқан деп есептеу керек. Формуланың ортасында сызықтардың қиылысу нүктесінде асимметриялық көміртек атомы бар деп түсіну керек, бірақ жазылмайды.



**20-сурет.** Фишердің проекциялық формуласы. а – тетраэдрлік модель; б - проекциялауға дайындалған тетраэдрлік модель; в - проекциялық формула

Егер молекулада бірнеше асимметриялық көміртек атомы болса, оптикалық изомердің саны асимметриялық көміртек атомының санына байланысты, Фишер формуласы  $N = 2^n$  бойынша анықталады, мұнда  $N$  – оптикалық изомер саны;  $n$  – асимметриялық көміртек атомының саны. Бұл изомерлердің жартысы полярланған жарық жазықтығын оңға, екінші жартысы – солға бұрады. Бірақ молекулада симметрия элементтері болса, изомер саны азырақ болуы мүмкін. Бұлардың ішінде бір-бірінің айнадағы бейнесі сияқты және тек бұру бұрышының таңбасы бойынша ғана айырмашылығы барлары, жоғарыда айтқанымыздай, оптикалық антиподтар (**энантиомерлер**), ал қалғандары **диастереомерлер** деп аталады. Соңғыларының энантиомерлерден ерекшелігі – бір-бірінен физикалық және химиялық қасиеттері бойынша да айырмашылықтары бар, себебі бұл изомерлердің молекулаларында атомдар мен атомдар топтарының арақашықтықтары әр түрлі, сондықтан бір-біріне әсері де өзгеше.

Мысалы, хлоралма қышқылы үшін  $HOOC-CHCl-CH(OH)-COOH$  төрт түрлі стереоизомер болуы мүмкін:

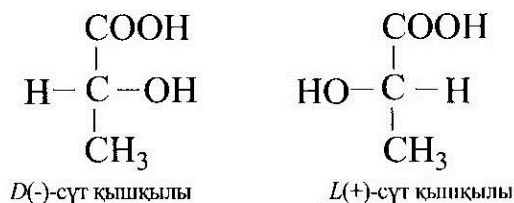


I және II, III және IV молекулалар – энантиомерлер, ал I-III, I-IV, II-III, II-IV жұптары – диастереомерлер болып табылады.

Оптикалық изомерияға қатысты тағы бір ұғыммен танысайық – ол **стереохимиялық қатарлар**. Құрылысы әр түрлі, бірақ асимметриялық орталығының конфигурациялары ұқсас қосылыстар бір стереохимиялық қатарға – *D*-немесе *L*-қатар – жатады. *D* (оң) және *L* (сол) белгілері бұру бұрышының таңбасына қатысты емес. *D*(+), *D*(-), *L*(+), *L*(-) конфигурациялары болуы мүмкін. Мұндағы «+», «-» таңбалары бұру бұрышының таңбасын көрсетеді.

Енді оптикалық изомерияны оксикышқылдардың (сүт қышқылының) мысалында қарастырайық. Сүт қышқылы ең қарапайым оптикалық активті қосылыс, үш түрлі формада болады.

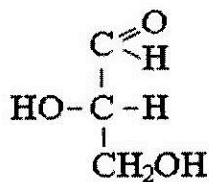
*D*-сүт қышқылы бұлшық етте, *L*-сүт қышқылы қанттың ашыған өнімінде болады, ал сүтте – рацемат.



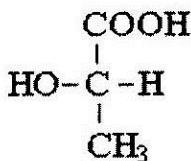
*D*- немесе *L*-қатардың қайсысына жататынын глицерин альдегидінің формасымен салыстырып анықтайды. Карбонил тобынан ең қашық орналасқан асимметриялық көміртек атомында орынбасарлардың орналасуы *D*(+)-глицерин альдегидінікімен сәйкес болса – *D*-қатарға, ал *L*(-)-глицерин альдегидінікімен сәйкес болса *L*-қатарға жатқызады.







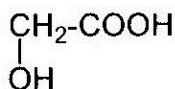
*L*(-)-глицерин альдегиді



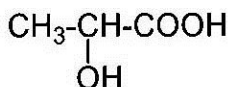
*L*-сүт қышқылы

## Маңызды өкілдері

**Гликоль қышқылы** алғаш піспеген жүзімнен бөлініп алынды, қоймалжың сұйықтық, кристалданады:

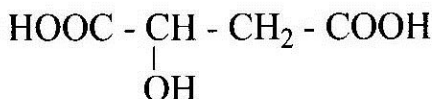


**Сүт қышқылы** ( $\alpha$ -оксипропион қышқылы) 1780 жылы швед ғалымы Шеселе ашыған сүттен тапқан:



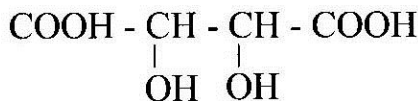
Көкөністер, жемістерді ашытқанда пайда болады, ірімшікте де болатыны анықталды. Бұлшық еттерден бірінші рет 1832 жылы Либих бөліп алып, ет-сүт қышқылы деп атады. Кейін бұлардың оптикалық изомерлер екені анықталды.

**Алма қышқылы** ( $\alpha$ -оксиянтар қышқылы), ақ түсті кристалды зат:



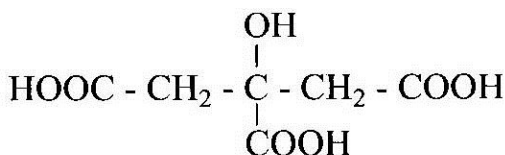
Піспеген алмада, жеміс шырындарында кездеседі.

**Шарап қышқылы** ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -диоксиянтар қышқылы), қатты кристалды зат.



Екі асимметриялық көміртек атомы бар, сондықтан төрт түрлі стереоизомері болады.

**Лимон қышқылы** ақ түсті кристалды зат:

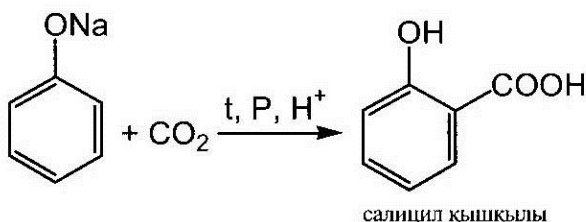


Көптеген өсімдіктерде кездеседі, лимон шырынында 7%-ға дейін болады. Зат алмасуда (көмірсулар алмасуында) маңызы үлкен.

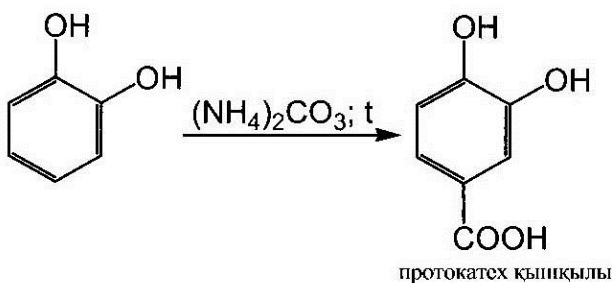
### 3. Ароматты оксикышқылдар (фенол қышқылдары)

Фенол қышқылдары табиғатта кең таралған – тері илегіш заттар, лигнин, гликозидтер, т.б. негізін құрайды. Фенол қышқылдарын алудың жалпы әдісі Кольте синтезі: фенолдардың тұздарын көмір қышқыл газы қатысында, қысымда қыздырғанда фенол қышқылдары түзіледі. Мысалы:

а)

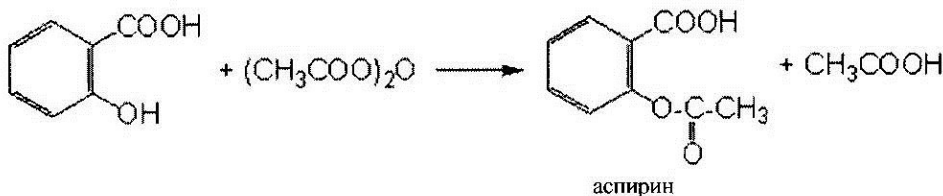


ә)

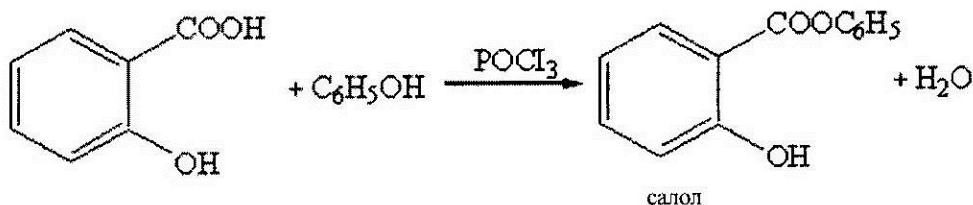


Фенол қышқылдарының аса маңызды өкілдерінің бірі – **салицил қышқылы (оксибензой қышқылы)**, түссіз кристалды зат,  $t_6=159^\circ\text{C}$ . Суда аздап ериді. Антисептиктік қасиеті бар, жеміс-көкөністерді консервілеуде қолданылады.

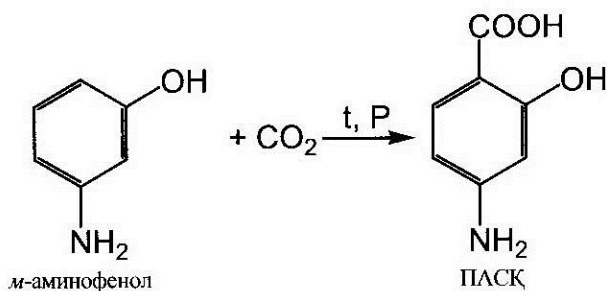
Салицил қышқылының көптеген туындылары дәрілік препараттар болып табылады. Олардың ішінде әсіресе кең тарағаны **ацетилсалицил қышқылы (аспирин)** – аса бағалы ыстықты және ауруды басатын дәрі. Оны салицил қышқылына сірке ангидридi немесе хлорлы ацетилмен әсер етіп алады:



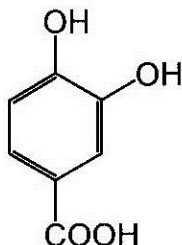
Салицил қышқылы негізіндегі тағы бір дәрілік препарат – **салол** іш ауруларына қарсы қолданылады:



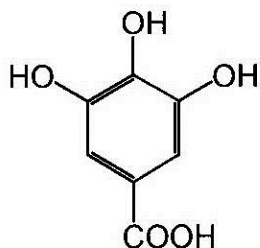
*m*-Амин салицил қышқылы (ПАСҚ), туберкулезге қарсы бағалы препарат, алынуы:



Протокатех қышқылы (3,4-диоксибензой қышқылы),  $t_6=199\text{ }^\circ\text{C}$ , тері илегіш заттарды сілтілермен қыздырғанда түзіледі:



Галл қышқылы (3,4,5-триоксибензой қышқылы),  $t_6=222\text{ }^\circ\text{C}$  (гидрат), кристалды зат, суық суда нашар, ыстық суда жақсы ериді:

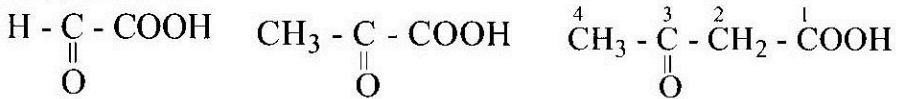


Сия жаңғақтың, емен қабығының, шайдың құрамында кездеседі. Күшті тотықсыздандырғыш, ауадан оттекті сіңіріп, қоңыр түске боялады. Галл қышқылы мен оның туындылары тамақтық өнімдердің (майлар, сабындар, сүт өнімдері, балық) консерванттары ретінде кеңінен қолданылады.

## 4. Оксоқышқылдар

### Анықтамасы

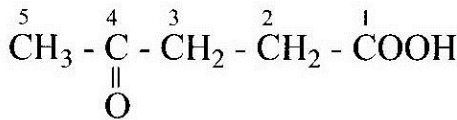
Молекула құрамында оксо- (альдегидтік немесе кетондық карбонил тобы) және карбоксил топтары бар қосылыстар оксоқышқылдар деп аталады. Олардың аттары сәйкес карбон қышқылдарының аттарымен оксо- топтың орны көрсетіліп айтылады. Мысалы:



глиоксил қышқылы  
(2-оксосірке қышқылы)

пирожүзім қышқылы  
(2-оксопропион қышқылы)

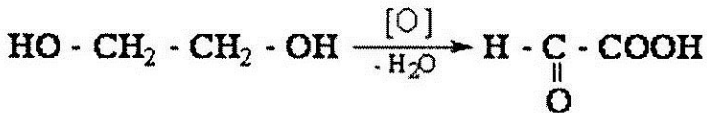
ацетосірке қышқылы  
(3-оксомай қышқылы)



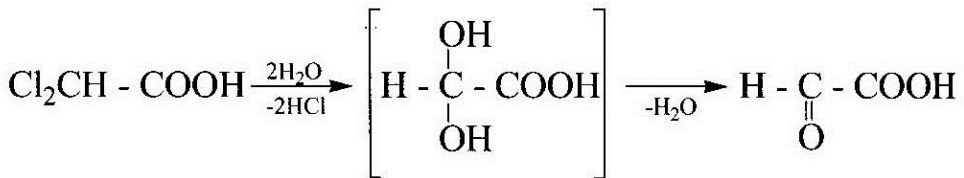
4-оксвалериан қышқылы

### Алу жолдары

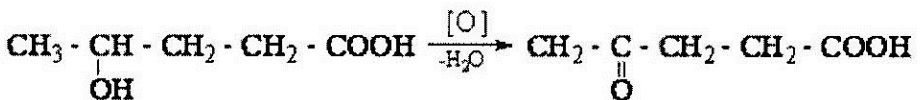
#### 1) Гликольдерді тотықтыру:



#### 2) Қышқылдардың дигалогентуындыларын гидролиздеу:



#### 3) Оксикқышқылдарды тотықтыру:

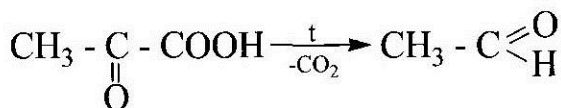


## Маңызды өкілдері

Ең қарапайымы –  $\alpha$ -оксопропион қышқылы (пирожүзім қышқылы). Аты – алыну әдісін білдіреді (жүзім қышқылын пиролиздеу арқылы алынады):

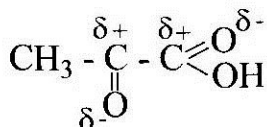


Пирожүзім қышқылы – өзіне тән иісі бар сұйықтық. Одан ары қыздырғанда көмір қышқыл газы мен сірке альдегидіне ыдырайды:



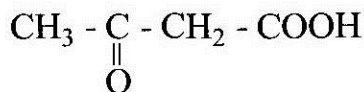
Осындай қасиет басқа да  $\alpha$ -оксоқышқылдарға тән.

Пирожүзім қышқылының карбоксил тобы – тұздар, эфирлер, амидтер түзу, т.с.с. карбоксил тобына тән реакциялардың бәріне түседі. Кето-топ та оксимдер, гидразондар, фенилгидразондар, бисульфит туындылар, оксинитрилдер түзу, т.с.с. карбонил тобына тән реакциялардың бәріне түседі. Және де бұл реакциялар жеңіл жүреді, оның себебі – карбоксил тобының әсерімен карбонильдік көміртектің оң зарядының күшеюі:



Сондай-ақ, карбонил тобы да карбоксил тобына әсер етіп, оның қышқылдығын күшейтеді: мысалы, пирожүзім қышқылы пропион қышқылынан 500 есе күшті.

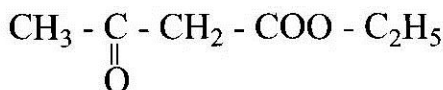
Ең қарапайым  $\beta$ -кетоқышқыл – **ацетосірке қышқылы**:



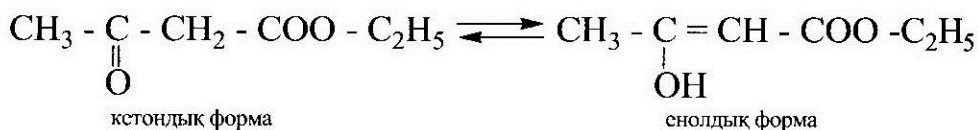
Басқа  $\beta$ -кетоқышқылдар сияқты ол да тұрақсыз, қыздырғанда көмір қышқыл газы мен ацетонға ыдырайды:



Бірақ тұздары, эфирлері, т.б. туындылары тұрақты. Сондай маңызды туындыларының бірі – **ацетосірке қышқылының этил эфирі**:



Ацетосірке қышқылының этил эфирі (ацетосірке эфирі) екі түрлі қасиет - кетондық және енолдық қасиет көрсетеді. Оның себебі **кето-енолдық таутомерия** (изомерлердің жылжымалы тепе-теңдікте тұруы):

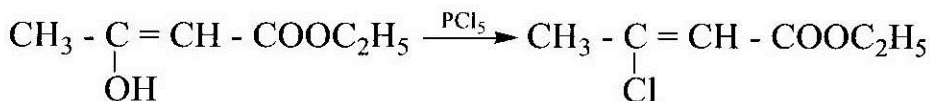


Зерттеулер ацетосірке эфирі 92,5% кетондық және 7,5% енолдық формадан тұратынын көрсетті.

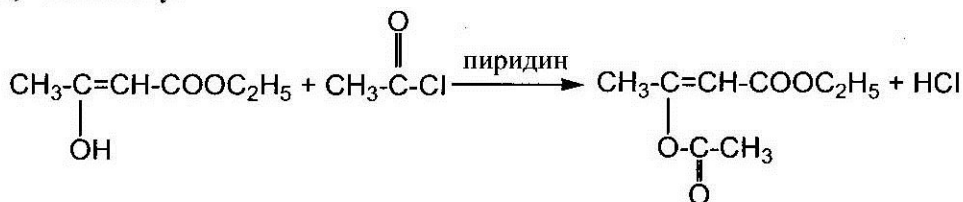
Ацетосірке эфирінің кетондық түрі оксимдер, гидразондар, фенилгидразондар, бисульфит туындылар, оксинитрилдер түзу, т.с.с. карбонил тобына тән реакциялардың бәріне түседі.

Енол формасына келесі химиялық реакциялар тән:

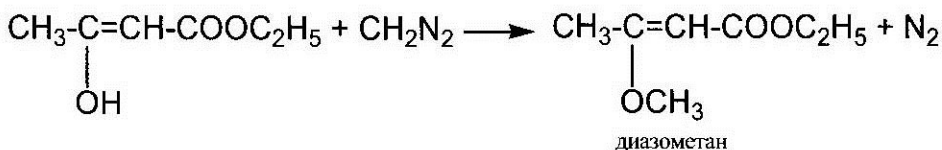
1) Галогендеу:



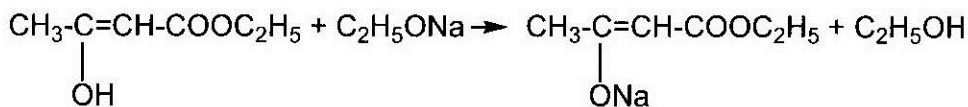
2) Ацильдеу:



3) Алкильдеу:



4) **Металл натриймен, натрий алкогольатымен немесе сілтімен әрекеттесу.** Нәтижесінде натрийацетосірке эфирі (β-оксикротон эфирінің алкогольаты) түзіледі:



Натрийацетосірке эфирі әр түрлі органикалық қосылыстарды синтездеуде аса маңызды рөл атқарады.