

КӘСІБИ БІЛІМ БЕРУ

Т.Н.ЗАХАРОВА, Н.А. ГОЛОВЛЕВА

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

ОҚУЛЫҚ

*«Білім беруді дамытудың федералдық институты»
Федералды мемлекеттік мекемесімен «Химиялық және биотехнологиялар» мамандықтар тобы,
«Органикалық химия» ОПД үшін орташа кәсіби білім беру бағдарламаларын жүзеге асыратын
білім беру мекемелерінің оқу үрдісінде қолдануға арналған оқу құралы ретінде*

ҰСЫНЫЛҒАН

Пікірдің тіркеу нөмірі 108

ФМAM «ФИРО» 2 наурыздан 2012 жыл

2-ші басылым, стереотиптік

ACADEMA

**«Академия» баспа орталығы
Мәскеу
2014**

ӘОЖ 547(075.32) КБЖ
24.2я723 3-382

Бұл кітап Қазақстан Республикасының Білім және ғылым министрлігі және «Кәсіпкор» холдингі» КЕАҚ арасында жасалған шартқа сәйкес «ТЖКБ жүйесі үшін шетел әдебиетін сатып алуды және аударуды ұйымдастыру жөніндегі қызметтер» мемлекеттік тапсырмасын орындау аясында қазақ тіліне аударылды. Аталған кітаптың орыс тіліндегі нұсқасы Ресей Федерациясының білім беру үдерісіне қойылатын талаптардың ескерілуімен жасалды. Қазақстан Республикасының техникалық және кәсіптік білім беру жүйесіндегі білім беру ұйымдарының осы жағдайды ескеруі және оқу үдерісінде мазмұнды бөлімді (технология, материалдар және қажетті ақпарат) қолдануы қажет.

Аударманы «Delta Consulting Group» ЖШС жүзеге асырды, заңды мекенжайы: Астана қ., Иманов көш., 19, «Алма-Ата» БО, 809С, телефоны: 8 (7172) 78 79 29, эл. поштасы: info@dcg.kz

Пікір беруші

Н. М. Бенкина – № 10 қызмет көрсету саласы колледжінің оқытушысы

Захарова Т. Н.

3-382 Органикалық химия : орта кәсіби білім беру мекемелерінің студенттеріне арналған оқулық / Т.Н.Захарова, Н.А.Головлева. – 2-ші басылым, стер. – М. : «Академия» баспа орталығы, 2014. – 258 б.

ISBN 978-601-333-394-6 (каз.)

ISBN 978-5-4468-1402-2 (рус.)

Оқу құралы орта кәсіби білім берудің Федералды мемлекеттік білім беру стандартына сәйкес «Химиялық технологиялар» мамандықтар тобы бойынша жасалды.

Орта кәсіби білім беру мекемелерінің химиялық және химиялық-технологиялық мамандықтарына арналған бағдарламаға сәйкес органикалық химия курсы берілді. Материал органикалық қосылыстар кластары бойынша жүйеленген. Түрлі реакциялар мен олардың механизмдері қарастырылған. Халық шаруашылығының түрлі салаларындағы ең маңызды қосылыстар суреттелген. Өнеркәсіптік органикалық синтездің маңызды процестерінің негізін құрайтын заттар мен реакциялар келтірілген.

Орта кәсіби білім беру мекемелерінің студенттеріне арналған

ӘОЖ 547(075.32) КБЖ

24.2я723

ISBN 978-601-333-394-6 (каз.)

ISBN 978-5-4468-1402-2 (рус.)

© Захарова Т. Н., Головлева Н. А., 2012 © «Академия» Білім беру-баспа орталығы, 2012 © Рәсімдеу. «Академия» баспа орталығы, 2012

Кіріспе

Органикалық химия – бұл көмірсутектер мен олардың туындыларының химиясы. *Көмірсутекті* деп құрамына тек екі элемент - көмірсутек пен сутек атомдары кіретін органикалық заттарды айтады. *Туынды көмірсутектер* – көмірсутектердегі сутек атомдарын басқа элементтердің атомдарына немесе атомдардың күрделі топтамаларына алмастыру арқылы алына алатын күрделі заттар.

Химиялық өнеркәсіптің көптеген салалары (мысалы, органикалық синтез, оның ішінде нефтехимиялық өнеркәсіп, улы химикаттар (пестицидтер) және органикалық тыңайтқыштар, синтетикалық шайырлар мен пластмассалар өндіру, синтетикалық каучук өнеркәсібі, эластомерлер өндіру, оның ішінде резина мен резинотехникалық бұйымдар, химиялық талшықтар, фармацевтік және лак-бояу өнеркәсібі, химиялық реактивтерді және тазалығы жоғары заттарды өндіру және т.б.) органикалық химия жетістіктерін қолданады. Химиялық өндірістердің мамандары, оның ішінде технологтар, талдаушылар қолданылатын химиялық заттардың қасиеттерін, оларды алу тәсілдерін білу керек, өндірісте қолданылатын органикалық заттардың адам ағзасына және қоршаған ортаға әсері туралы түсінігі болу керек. Өнімнің сапасын бақылау саласында, сондай-ақ стандарттау және сертификаттау саласында жұмыс істейтін мамандарға ерекше талаптар қойылады.

Ұсынылып отырған оқулықта органикалық химияның жалпы заңдылықтары баяндалған (1, 2 тараулар), түрлі органикалық заттар, олардың қасиеттері мен қолданылуы туралы түсінік берілген (3 – 22 тараулар), көптеген шынайы деректер келтірілген. Кітаптың мазмұны органикалық қосылыстардың кластары бойынша жүйеленген, жіктеу негізіне органикалық заттардың химиялық әрекетін анықтайтын функционалдық топтардың табиғаты салынған. 3-8 тарауларда әртүрлі көміртектер түрлері, 9 -20 тарауларда – түрлі функционалдық топтары бар органикалық қосылыстар қарастырылған. 21 тарау гетерофункционалдық қосылыстарға, 22 тарау – құрылысы әртүрлі жоғары молекулалық қосылыстарға арналған.

Авторлар осы оқу құралын дайындауға қатысқандардың барлығына алғысын білдіреді.

1

Бөлім

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯНЫҢ ТЕОРИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ

Органикалық қосылыстар органикалық емес заттардың қасиеттерінен ерекшеленетін нақты қасиеттермен сипатталады. Мысалы, органикалық қосылыстардың басым бөлігі – аз балқитын қатты заттар немесе сұйықтықтар. Органикалық заттардың реакциялары органикалық емес заттардың қатысуымен жүретін реакциялардан баяу өтеді, және де түрлендірулер бірнеше бағыттарда бір уақытта жиі өтеді. Органикалық қосылыстар жоғары температураларда ыдырайды, олардың көбі ауада біртіндеп тотығады. Осы және басқа қасиеттер органикалық заттар молекулаларындағы химиялық байланыстардың ерекше сипатымен түсіндіріледі.

ОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАРДЫҢ ЭЛЕМЕНТТІК ТАЛДАУЫ

1.1. ОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАРДЫ БӨЛУ ЖӘНЕ ТАЗАРТУ ӘДІСТЕРІ

Кез келген затты зерттеу оны таза түрінде алудан басталады. Заттарды тазалау үшін бірқатар әдістер қолданылады.

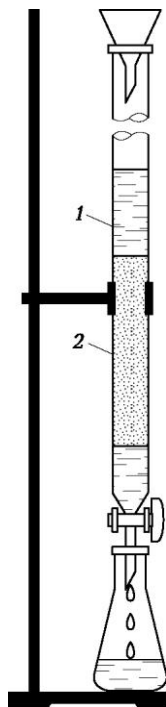
Қайта кристаллдану. Қайта кристаллдану әдісі мақсатты заттың және еріткіштегі қоспалардың түрлі ерігіштігіне негізделген. Бұл ретте мақсатты зат кристалдар түрінде бөлінеді. Кристалды заттың тазалық дәлелі қайта кристалдану кезінде оның балқу температурасының тұрақтылығы болып табылады.

Айдау. Айдау жиі органикалық заттарды тазалау үшін қолданылады. Қарапайым айдауды да, атмосфералық қысым шамамен 100 – 200 °С кезінде айдаумен салыстырғанда қайнау температурасын төмендетуге мүмкіндік беретін вакуумдағы айдауды да қолданады. Тазалаудың жақсы тәсілі - су буымен айдау.

Айналдыру. Айналдырумен тазалау кезінде бірқатар заттардың қатты күйден сұйыққа өтпей, бу тәріздес күйге ауысу мүмкіндігін қолданады. Айналдыру – затты тазалаудың аса тиімді тәсілі.

Экстракция. Экстракция әдісі олардың араласпайтын еріткіштер арасында үлестіру жолымен заттарды бөлуге негізделген. Қарапайым жағдайда экстракция органикалық заттың су ерітіндісін бөлгіш воронкада еріткішпен сілкіту, мысалы, диэтил спиртімен және т.б. арқылы жүргізеді. Бұл ретте органикалық зат сулы қабаттан органикалық еріткіштің қабатына ауысады.

Хроматография. Бұл әдіс заттардың адсорбциялық қасиеттерінің ерекшеліктеріне негізделген. Әдістің негіздерін орыс ғалымы М.С.Цветов 1903 жылы салған.



1.1-сурет. Хроматографиялық баған: 1 – ерігінді; 2 – адсорбент

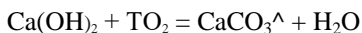
Барлық хроматографиялық әдістердің жалпы принципі мынада: бөлгіш қоспаны *адсорбент* – бөлінетін қоспаның компоненттерінің өз бетінде әртүрлі сіңіруге болатын зат арқылы өткізеді. Және де көбірек адсорбцияланатын заттар өз қозғалысында әлсіз адсорбцияланатын заттардан қалыс қалады; осылайша олардың бөлінуі өтеді. Ең көрнекі түрде бұл процесс хроматографиялық бағандарда өтеді (1.1-сурет). Осындай принципке күрделі автоматты аспаптар - сұйықтықты хроматографтар негізделген.

Барлық қарастырылған тазалау әдістері зертханаларда ғана емес, өнеркәсіпте де қолданылады. **Органикалық заттардың сипаттамалары.** Органикалық заттардың сипаттамасы үшін келесі параметрлер қолданылады:

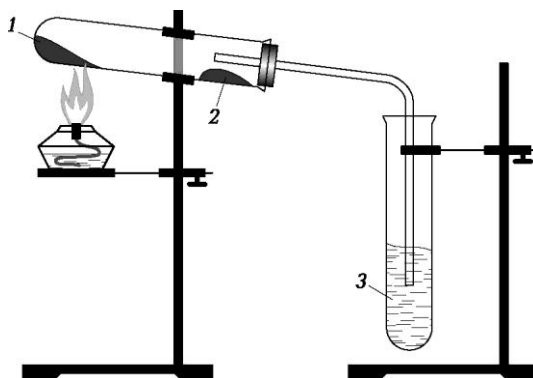
- *балқу температурасы* ($t_{пл}$) – зат неғұрлым таза болса, балқудың температуралық интервалы соғұрлым қысқа болады; әдетте ол 0,5 – 1,0 °C құрайды; қоспалар әрқашан балқу температурасын төмендетеді;
- *қайнау температурасы* ($t_{кип}$) – ректификациялық бағандарда айдау арқылы алынған таза заттардың температуралық қайнау интервалы градустың ондық бірліктерін құрайды;
- *салыстырмалы тығыздық* (df^0) – нақты температурада (әдетте 20 °C) зат массасының 4°C температурада алынған су массасының сол көлеміне қатынасымен сипатталады;
- *сыну көрсеткіші* (nD) – сұйық органикалық заттар кезінде оны анықтау үшін рефрактометр қолданылады; сыну көрсеткіші заттың табиғатына, сондай-ақ оның тазалығына байланысты; әдетте, сыну көрсеткішінің nD мәндерін t температура кезінде натрийдің сары сызығы үшін (толқын ұзындығы 589 нм) келтіреді.

Сапалы элементтік талдау. Көміртек пен сутектің сапалы анықтамасы органикалық заттардың тотығуына негізделген. Затты мыс оксидімен (II) CuO араластырады және ізбес суына Ca(OH)_2 түсірілген газ шығаратын түтікшесі бар пробиркада қыздырады (1.2-сурет).

Органикалық заттың құрамына кіретін көміртек атомдары тотығу кезінде кальций карбонатының түзілген тұнбасы бойынша анықтауға болатын көмірқышқыл газына айналады:

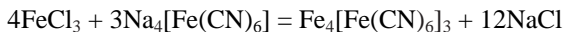
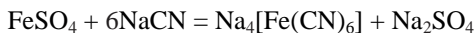


Сутек атомдарынан су түзіледі, оның тамшыларын пробирканың жоғарғы бөлігінен көруге, сондай-ақ пробирканың жоғарғы бөлігінде орналасқан сусыздандырылған мыс сульфатының (II) CuSO_4 көк түске енуі бойынша анықтауға болады. Көп жағдайда органикалық қосылыстардың құрамына кіретін оттегіге сапалы реакциялар жоқ. Органикалық заттардың құрамындағы азот атомдарын затты металл натриймен балқыту арқылы анықтауға болады. Бұл жағдайда ол натрий цианидіне NaCN ауысады; соңғысын темір (II) және темір (III) тұздарын қосқан соң көк түске боялу пайда болғаны арқылы анықтайды:

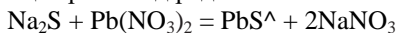


1.2-сурет. Органикалық заттағы көміртек және сутек болуын сапалы анықтау:

1 – органикалық заттың мыс оксидімен (II) қоспасы; 2 – сусыздандырылған мыс сульфаты CuSO_4 ; 3 – кальций гидроксидінің ерітіндісі Ca(OH)_2

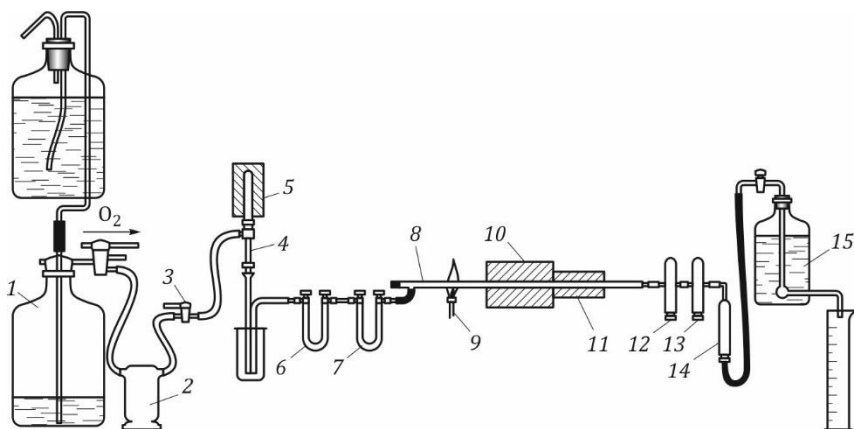


Органикалық заттардың металл гатриймен балқыту кезінде күкірт атомдары натрий сульфидін Na_2S түзеді, оны қорғасын нитраты (II) арқылы анықтайды: қорғасын сульфидінің (II) түзілетін қара тұнбасы органикалық затта күкірттің барын білдіреді:



Галогендер атомдары күмістің нитрат ерітіндісімен тұнба беретін сәйкес тұздарға ауысады. Галогендерді сондай-ақ Бейльштейн сынамасының көмегімен анықтауға болады – құрамында галогені бар мыс сым енгізілген жалынның жасыл түсі бойынша.

Сандық элементтік талдау. Органикалық заттардың сандық элементтік талдауын жүргізу үшін заттардың жану өнімдерін сандық түрде ұстауға мүмкіндік беретін аспаптар қолданылады. Егер заттың құрамында тең төрт элемент болса: көміртек, сутек, оттегі және азот, онда жану кезінде түзілген көмірқышқыл газын және суды ұстайды және өлшейді (азот бос түрде бөлінеді).



1.3-сурет. М.О.Коршун әдісі бойынша элементтік талдауға арналған қондырғы:

1 – газометр; 2 – кептіргіш ыдыс; 3 – кран; 4 – оттегі тазалауға арналған аспап; 5, 10, 11 – электр пештері; 6, 7 – оттегі тазалаудан кейін түзілетін сәйкесінше H_2O және CO_2 аппараттары; 8 – жану түтігі; 9 – газ жанғыш; 12, 13 – сынаманы жаққан соң түзілетін сәйкесінше H_2O және CO_2 аппараттары; 14 – оқшаулағыш түтік; 15 – аспиратор

Егер заттың құрамында күкірт, галогендер және басқа элементтердің атомдары болса, осы элементтердің қосылыстарын ұстау үшін аспапқа қосымша сіңіргіш түтіктер жалғайды. М.О.Коршун әдісі бойынша элементтік талдау жүргізуге арналған қондырғыны пайдалануға болады (1.3-сурет).

Заттың салыстырмалы молекулалық массасын нақты алгоритм бойынша табуға болады.

1. Заттың формуласын молекуладағы элементтер саны бойынша x , y , z , ... индекстердің көмегімен белгілейді. Егер жану реакциясының өнімдері көмірқышқыл газы және су болса, заттың құрамында үш элемент болуы мүмкін ($C_xH_yO^z$).

2. Жану реакциясының коэффициенттерсіз теңдеуін құрады.

3. Жану реакциясы өнімдерінің зат мөлшерін табады.

4. Көміртегі және сутегі затының мөлшерін есептейді.

5. Егер жанатын зат - көмірсутек екені анықталмаса, жану реакциясы өнімдеріндегі көміртек және сутек массасын есептейді. Бастапқы заттың массасын заттағы көміртегі массасы мен есептелген көміртегі мен сутегі массаларының сомасының айырмасы бойынша анықтайды.

6. $x : y : z$ индекстердің арақатынасын табады, ол бүтін сандар қатынасына келтірілген $l(C) : l(H) : l(O)$ заттардың мөлшерінің қатынасына тең. Ең қарапайым формула шығарады.

7. Қажет болған жағдайда есеп тапсырмасындағы қосымша деректер бойынша алынған қарапайым формуланы шынайы түрге келтіреді.

Мысал. Сутек бойынша булар тығыздығы $D_{H_2} = 15$ көмірсутектің құрамында 80% көміртек бар ($\omega(C) = 80\%$). Көмірсутектің молекулалық формуласын табыңыз.

Шешімі. 1. Көміртегі формуласын C_xH_y белгілейміз.

2. Қосылыстағы сутегінің массалық үлесін есептейміз $\omega(H)$:

$$\omega(H) = 100 - \omega(C) = 100 - 80 = 20 \%$$

3. $x : y$ индекстердің қатынасын табамыз:

$$x \div y = \frac{\omega(C)}{A_r(C)} \div \frac{\omega(H)}{A_r(H)} = \frac{80}{12} \div \frac{20}{1} = 6,67 \div 20,0 = \frac{6,67}{6,67} \div \frac{20,0}{6,67} = 1 \div 3, \quad (1.1)$$

мұндағы $A_r(C) = 12$, $A_r(H) = 1$ – элементтердің салыстырмалы атом массалары. Қосылыстың ең қарапайым формуласы – CH_3 .

4. Көмірсутегінің салыстырмалы молекулалық массасын $M_r(C_xH_y)$ есептейміз:

$$M_r(C_xH_y) = M^{\wedge} \cdot D_{H_2} = 2 \cdot 15 = 30,$$

где $M_r(H_2) = 2$ – H_2 сутектің салыстырмалы молекулалық массасы.

Табылған мәнді $M_r(C_xH_y)$ қосылыстың қарапайым формуласы бойынша есептелген салыстырмалы молекулалық массамен – CH_3 салыстырамыз:

6. Заттағы оттегі массасын анықтаймыз $m(O)$:

$$m(O) = m(C_xH_yO_z) - (n(C) + n(H)) = 0,46 - (0,24 + 0,06) = 0,16 \text{ г.}$$

7. Көміртегі $n(O)$ атомдарының зат мөлшерін табамыз:
мұндағы $M(O)$ – оттегі атомдарының молярлық массасы.

$$n(O) = \frac{m(O)}{M(O)} = \frac{0,16}{16 \text{ г/моль}} = 0,01 \text{ моль,}$$

8. $x : y$ индекстердің қатынасын табамыз: z :

$$x : y : z = n(C) : n(H) : n(O) = 0,02 : 0,06 : 0,01 = 2 : 6 : 1.$$

Заттың қарапайым формуласы – C_2H_6O .

9. Есептің қосымша шарты бойынша заттың шынайы формуласын анықтаймыз.
Қарапайым формула бойынша салыстырмалы молекулалық масса:

$$M_r(C_2H_6O) = 12 \cdot 2 + 1 \cdot 6 + 16 \cdot 1 = 46.$$

Заттың шынайы молекулалық массасын сүтегі бойынша оның тығыздығы бойынша есептейміз:

$$M_r(C_xH_yO_z) = M_r(H_2) \cdot D_{H_2} = 2 \cdot 23 = 46.$$

Осылайша, заттың табылған қарапайым формуласы шынайы болып табылады.

Жауабы. Заттың молекулалық формуласы – C_2H_6O .

БАҚЫЛАУ ТАПСЫРМАЛАРЫ

1. Органикалық химияның зерттеу объектісі не болып табылады? Органикалық химияның дамуы барысында есептер қалай өзгерді?
2. Таза органикалық заттарды алудың қиындығы неде? Зертханада және өнеркәсіпте органикалық заттарды тазалаудың қандай әдістері қолданылады?
3. Органикалық заттардың құрамына кіретін қандай элементтерді сапалы элементтік талдау әдістерімен анықтауға болады?
4. Ауа бойынша булардың салыстырмалы тығыздығы 2,69 тең, массасы 3,9 г органикалық зат жанған кезде көлемі 6,72 л (н.у.) көміртек оксиді (M) және массасы 2,7 г су түзіледі. Заттың формуласы қандай?
5. Көмірсутек жанған кезде 22,0 г көмірқышқыл газы және 4,5 г су түзілді. Көмірсутектің құрамында 2 көміртек атомы бар екенін біле тұра, оның молекулалық формуласын анықтаңыз.

ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРЫЛЫСЫНЫҢ ТЕОРИЯСЫ

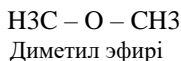
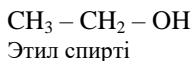
2.1. А.М.БУТЛЕРОВТЫҢ ОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАРДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРЫЛЫСЫНЫҢ ТЕОРИЯСЫ

ХІХ ғ. 60-шы жж. ұлы орыс химигі А.М.Бутлеров (1828 – 1886 жж.) *органикалық қосылыстардың химиялық құрылысынң теориясын* жасады. Осы теорияның негізгі ережелерін келтірейік.

1.Молекулалардағы атомдар олардың валенттілігіне қарай нақты ретпен қосылады. Органикалық қосылыстардағы көміртек атомы әрдайым төрт валентті. Молекуладағы атомдардың байланыс тәртібін *химиялық құрылысы* деп атайды.

2.Заттардың қасиеттері молекулалардағы атомдардың өзара әсеріне тәуелді.

Органикалық заттардың химиялық құрылысының теориясы изомерия құбылысын түсіндіруге мүмкіндік береді. Мысалы, C_2H_6O молекулалық формулаға құрылысы жағынан екі түрлі зат жауап береді – этил спирті және диметил эфирі:



Яғни, этил спирті және диметил эфирі - изомерлер.

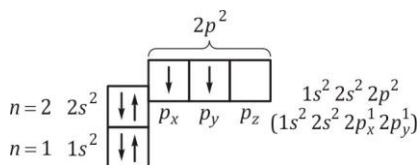
1874 ж. голланд ғалымы Я.Вант-Гофф және француз химигі Ж. А.Ле Бель бір-біріне тәуелсіз идея шығарды, оған сәйкес көміртек атомының төрт «валенттілігі» кеңістікте тетраэдрдің төрт бұрышына бағытталған. Осылайша, А.М.Бутлеровтың химиялық құрылыс теориясы молекуладағы атомдардың кеңістіктік орналасуы туралы теориямен толықтырылды, ол кейін стереохимия ғылымының негізіне салды.

ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР МОЛЕКУЛАЛАРЫНДАҒЫ БАЙЛАНЫСТАР ТАБИҒАТЫ

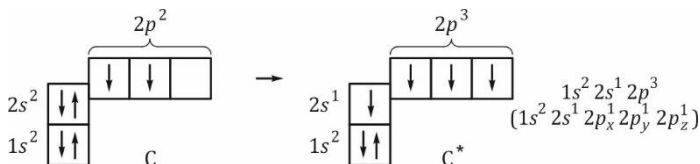
2.2.1. Гибридтену және оның түрлері

Көміртек Элементтердің периодикалық жүйесінің IV тобының бірінші элементі. Оның екі электроны ішкі бірінші $n=1$ -деңгейде орналасқан, сыртқы екінші деңгейде – төрт электрон орналасқан: $2s^2$ және $2p^2$.

Негізгі күйінде көміртек атомының ішкі ($n = 1$) және сыртқы ($n = 2$) электрондық деңгейлерінің құрылысы мынадай:



Химиялық реакция кезінде көміртек атомы қозады. Бұл ретте $2s$ -электрондар буланады және олардың біреуі бос $2p_z$ -орбитальға ауысады:

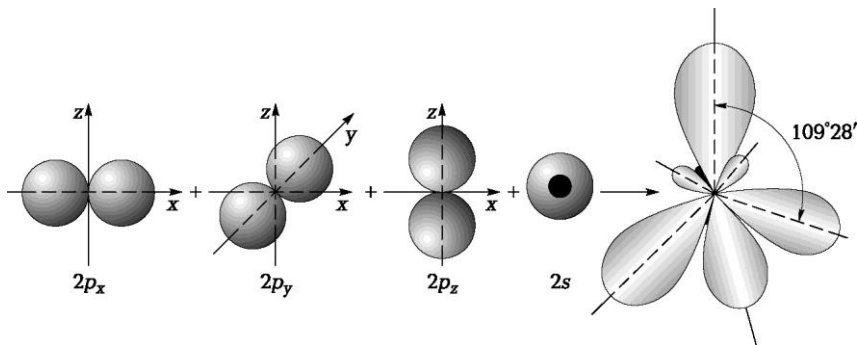


Осындай ауысудың нәтижесінде төрт электрон түзіледі: бір $2s$ және үш $2p$.

Экспериментік деректерге сәйкес симметриялы құрылған көрімтегі қосылыстардың барлық байланыстары (метан CH_4 , тетрахлорметан CO_4 және бсқалары) айтарлықтай бірдей. Осы фактіні түсінуге *орбитальдердің гибридтелуі* туралы түсінік көмектеседі (Л.Полинг, Ж.Слейтер, 1931 ж.). Молекулалардағы электрондар, әдетте, «чистых» s - және p -орбитальдерде емес, «аралас» – гибридті орбитальдерде орналасады. Осындай орбитальдер басқа атомдардың орбитальдерімен толық қабаттасып, берік байланыстар түзеді. Осыған гибридті орбитальдердің пішіні көмектеседі.

Көміртек атомы үшін гибридтену түрлері әртүрлі үш күй болуы мүмкін.

sp^3 -Гибридтену. sp^3 -гибридтену кезінде бір $2s$ - және үш $2p$ -орбитальдер өзара әрекеттеседі. Нәтижесінде бірдей төрт sp^3 -гибридті орбитальдер түзіледі, олар кеңістікте қатаң бағдарланған,

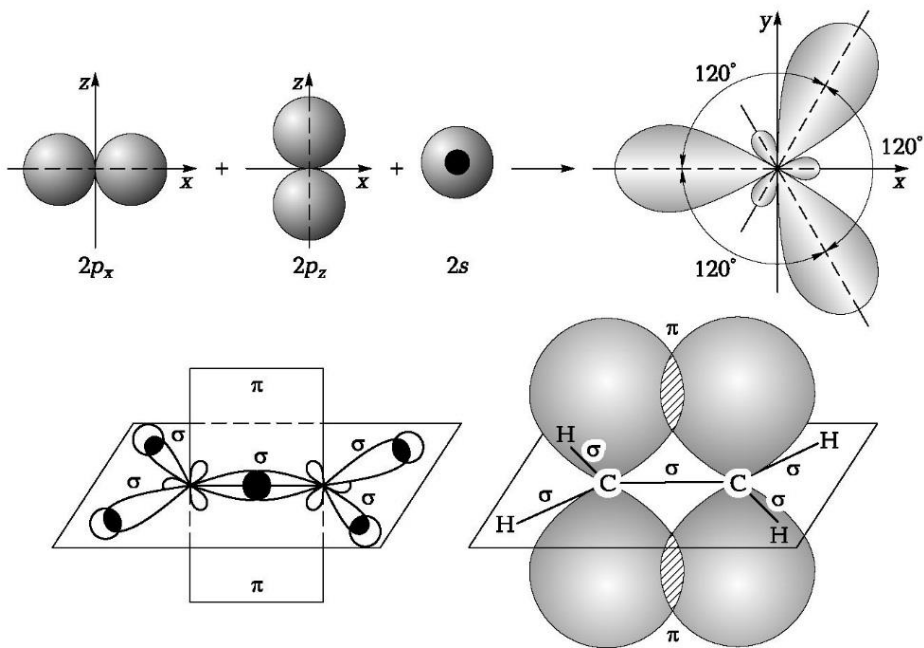


2.1-сурет. Көміртегі атомының sp^3 -гибридтенуі

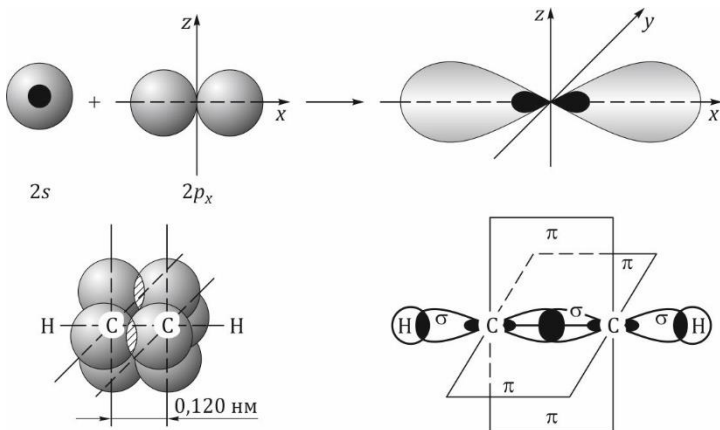
бір-біріне қатысты $109^\circ 28'$ бұрышпен орналасқан (2.1-сурет), геометриялық фигура – тетраэдр құрады.

sp^3 -гибридті орбитальдері бар көміртегі атомының күйі шекті көмірсутектер үшін тән.

sp^2 -Гибридтену. Бір $2s$ - және екі $2p$ -орбитальдердің өзара әрекеттесу нәтижесі sp^2 -гибридтелу болып табылады. Бұл ретте үш



2.2-сурет. Көміртегі атомының sp^2 -гибридтенуі



2.3-сурет. Көміртегі атомының sp-гибридтенуі

гибридті sp^2 -орбитальдер түзіледі, олар бір жазықтықта бір-біріне 120° бұрышпен орналасқан. Гибридтенуге қатыспайтын үшінші $2p$ -орбиталь, гибридті орбитальдер жазықтығына перпендикуляр жазықтықта орналасады (2.2-сурет).

sp^2 -орбитальдері бар көміртегі атомының күйі қос байланыспен байланысқан көміртегі атомдары үшін тән.

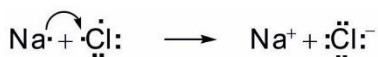
sp-Гибридтену. Бір $2s$ - және бір $2p$ -орбитальдер өзара әрекеттескен кезде бір түзу сызық бойынша орналасқан екі гибридті sp -орбитальдер түзіледі. Гибридтенуге қатыспайтын басқа екі $2p$ -орбитальдер өзара перпендикуляр жазықтықтарда орналасқан (2.3-сурет).

Гибридтенудің осындай түрі үштік байланыспен байланысқан көміртегі атомдары үшін тән.

2.2.2. Химиялық байланыстың табиғаты және түрлері

Химиялық байланыстың негізгі түрлері - иондық және коваленттік.

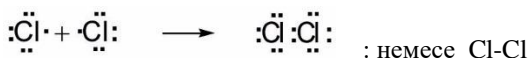
Иондық байланыс. Иондық байланыстың көмегімен көптеген органикалық емес қосылыстар құрылған. Бұл байланыс электр терістіктері қатты ерекшеленетін атомдар арасында туындайды, мысалы, натрий хлоридіндегі $NaCl$ натрий атомы мен хлор атомы. Иондық байланыстың түзілу үрдісі электронды бір атомнан екіншісіне аударудан тұрады. Электростатикалық өзара әрекеттесу күштерімен байланысты қарама-қарсы зарядталған екі ион түзіледі, мысалы:



Иондық байланыс айтарлықтай полярлықпен ерекшеленеді, ал осындай байланысы бар заттар жоғары балқу және қайнау температураларымен,

полярлық еріткіштердегі жақсы ерігіштігімен, реакциялардың тез өту жылдамдығымен және олардың ерітінділерінің электр өтімділігімен сипатталады.

Коваленттік байланыс. Электр терістіліктері тең немесе сәл ерекшеленетін атомдар арасында коваленттік байланыс түзіледі, бұл кезде электрондарды тасымалдау болмайды. Байланыс химиялық байланыс түзілгенге дейін екі атомға тиесілі электрондардың жалпыландыру нәтижесінде түзіледі (В.Кос- сель, Г.Льюис, 1916 ж.). Осы электрондық жұптардың әрқайсысы тек бір ғана коваленттік Байланыс түзеді:

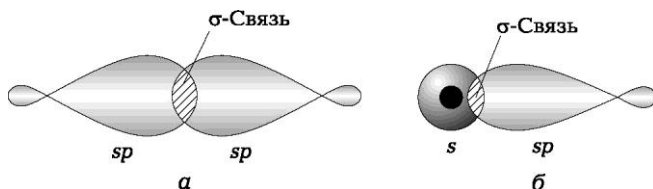


Коваленттік байланыс бір реттік, екі реттік және үш реттік болуы мүмкін.

Электрондардың бір жұбы есебінен жүргізілетін атомдар арасындағы байланысты *бірлік байланыс*, немесе *a (сигма)-байланыс* деп атайды. Осындай байланыс әрі *s*-, әрі *p*-орбитальдерді жабу кезінде, сондай-ақ sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридтену күйінде орналасқан орбитальдерді жабу кезінде түзілуі мүмкін. Екі $2p$ -орбитальдерді жабу кезінде олар «бүйірлерімен» емес, «маңдайларымен» қабаттасқан жағдайда, *a*-байланыс түзіледі (2.4-сурет).

Шеткі көмірсутектер молекулаларында көміртегі атомы sp^3 -гибридтену күйінде орналасады, және молекулаларда *a*-байланыс қана түзіледі.

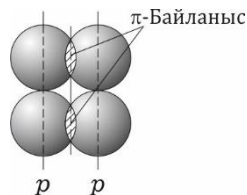
Егер коваленттік байланыстың түзілуіне екі немесе үш электрондық жұптар қатысса, осындай химиялық байланыс



2.4-сурет. Жабу кезінде *a*-байланыстың түзілуі

a – көміртегі атомының екі гибридтелген sp -орбитальдері; *б* – көміртегі атомының s -орбитальдері және көміртегі атомының гибридтенген sp -орбитальдері

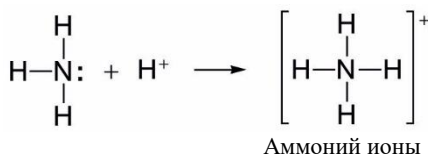
2.5-сурет. Гибридтелмеген p-орбитальдерді жабу кезінде п-байланыстың түзілуі $\text{Na}^- + \text{-Cl:} \quad \text{--} \text{Na}^+ + \text{:Cl}\overline{\text{}}\overline{\text{}}$



еселік деп аталады. Ол *қос* (екі жұп электрон қатысқан жағдайда) немесе *үштік* (үш жұп электрон қатысқан жағдайда) болуы мүмкін. Еселі байланыстар бір және бір ст-байланыстан және бір немесе екі п(пи)-байланыстан тұрады. Бұл жағдайда ст-байланыс sp^2 -гибридтелген орбитальдердің қабаттасуы нәтижесінде, ал п-байланыс – гибридтелген 2p -орбитальдердің қабаттасуы нәтижесінде пайда болады (2.5-сурет).

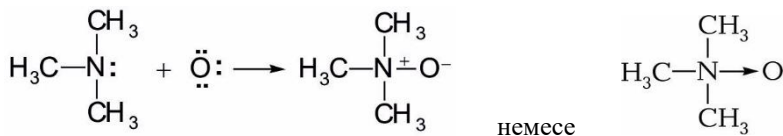
Өзара әрекеттесетін атомдардың электр терістігі бірдей болған жағдайда, ковалентті байланыс *полярлы емес* деп есептеледі. Егер электрондық тығыздық атомдардың біріне қарай ығысса, онда осындай байланыс *полярлы* болады.

Координациялық байланыс. Бұл ковалентті байланыстың дара жағдайы. Бір атомның бөлінбеген электронды жұбы болса, ал басқа атом оны қабылдауға дайын болса, координациялық байланыс туындайды, себебі оның оттегіге дейін екі немесе одан да көп электроны жетпейді. Бұл жағдайда электрондардың қоғамдастыруы орын алады:



Электрондардың бөлінбеген жұбына ие және оларды химиялық байланыс түзу үшін ұсынатын атом *донор*; электрондар жұбын қабылдайтын атом *акцептор* деп аталады. Сондықтан осындай байланысты жиі *донорлық-акцепторлық* деп атайды.

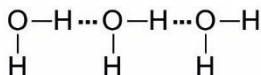
Координациялық байланысының бір түрі *жетіполярлы байланыс* болып табылады. Соңғысы атомдардың біреуінің бөлінбеген электрондар жұбының арқасында жүзеге асады. Осы жұпты байланыс түзу үшін бере отырып, атом оң заряд алады, ал осы электрондар жұбын қабылдаған басқа атомда теріс заряд пайда болады. Жаңа (жетіполярлы) байланысты екі байланыс түрінің бір мезгілде көрінуі ретінде қарастыруға болады: коваленттік және иондық; мысалы:



Сутекті байланыс. Осындай байланыс еркін электрондар жұбы бар атом (мысалы, оттегі, азот, күкірт және т.б. атомы) мен басқа атоммен полярлық

коваленттік байланыспен байланысқан сутегі атомы арасында пайда болады, мысалы, О-Н. Бұл жағдайда сутегі атомы өте жоғары қозғалғыштыққа ие, салдарынан ерекше байланыс түрі түзіледі, оның энергиясы небәрі 12,5 - 21,0 кДж/моль құрайды.

Су молекулалары арасындағы сутекті байланыстың пайда болуын былай сипаттауға болады:



Сутегі байланысы тірі табиғатта ерекше маңызды рөл атқарады.

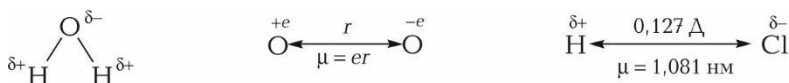
2.2.3. Коваленттік байланыстардың сипаттамалары

Байланыстың ұзындығы – байланыстырылған атомдардың центрлері арасындағы қашықтық.

Валенттік бұрышы – атоммен түзілетін байланыстардың бағыттары арасындағы бұрыш.

Байланыс энергиясы – байланыстың беріктігін сипаттайтын шама; бір мольге килоджоульмен өлшенеді (кДж/моль). Байланыс энергиясы неғұрлым көп болса, соғұрлым бұл байланыс берік болады, соғұрлым оны ажырату қиын болады.

Байланыс полярлығы (μ) – байланысқан атомдар арасында электрондардың бөліну сипатын көрсететін шама; өлшем бірлігі - дебай (Д). Атомдардың электр терістілігіне сәйкес молекуланың бір бөлігі оң заряд, ал екіншісі - теріс заряд алады. Туындаған зарядтарды $5+$ және $5-$ символдармен белгілеу қабылданған. Қарапайым мысал су молекуласы болып табылады:



Полярлану – байланыстың сыртқы электромагниттік өріс әсерінен полярлығын өзгерту (ұлғайту) қабілеттігі.

2.1-кестеде кейбір коваленттік байланыстардың сипаттамалары келтірілген.

2.1 - кесте. Кейбір коваленттік байланыстардың ұзындығы, энергиясы, полярлығы және полярлануының мәндері

Байланыс	Байланыс ұзындығы, нм	Байланыс энергиясы, кДж/моль	Байланыс полярлығы, Д	Байланыс полярлануы, см ³
C – C	0,154	348	0	13,0
C=C	0,133	620	0	4,2
C≡C	0,120	810	0	6,2
C – N	0,147	290	0,5	1,6
C≡N	0,115	880	3,1	4,8
C – O	0,143	340	0,7	1,5
C=O	0,121	710	2,4	3,3
C – F	0,140	485	1,4	1,4
C – Cl	0,176	330	1,5	6,5
C – Br	0,191	280	1,4	9,4
C – I	0,212	240	1,3	14,6
H – C	0,109	415	0,4	1,7
H – o	0,096	465	1,5	1,7
N – O	0,137	200	1,0	2,4
N=O	0,122	400	3,0	4,0

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯДАҒЫ РЕАКЦИЯЛАР

2.3.

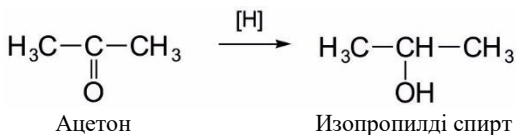
2.3.1. Органикалық қосылыстардың құрылымдық формулалары

Құрылымдық формулалар деп химиялық байланыстарды белгілеу үшін элементтер мен сызықшалар үшін символдардың көмегімен заттардың молекулаларын бейнелеуді айтады, мысалы:

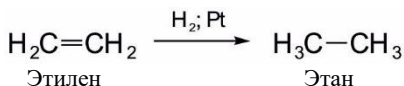
реакциялары. Бұл жағдайда екі (немесе бірнеше) молекуладан жаңа заттың бір молекуласы түзіледі:)



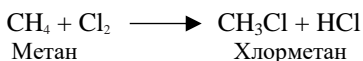
Қосылу реакцияларына қалпына келтіру реакцияларын да жатқызуға болады (қалпына келтіруші реагентті [H] символымен белгілейміз):



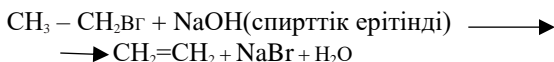
Қалпына келтіру реакциясының дара жағдайы гидрирлеу реакциясы болып табылады:



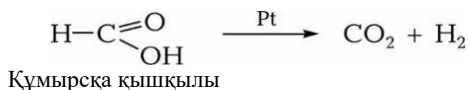
Ауыстыру реакциялары. Молекулада бір атом (немесе атомдар тобы) басқа бір атомға (немесе атомдар тобына) ауыстырылады, нәтижесінде жаңа қосылыстар пайда болады:



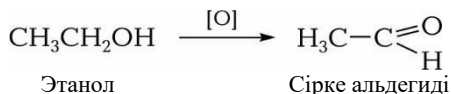
Ыдырау (элиминирлеу) реакциялары. Осындай реакциялардың нәтижесінде еселік байланысы бар жаңа зат пайда болады:



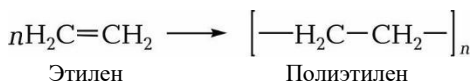
Ыдырау реакциялары. Бұл реакциялар құрылымы қарапайымдау жаңа заттардың түзілуіне әкеледі:



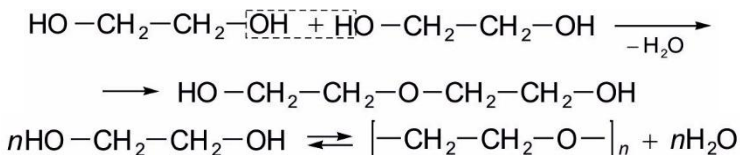
Тотығу реакциялары. Бастапқы қосылыс тотыққан кезде катализаторлар немесе оксиданттардың қатысуымен ауа оттегісімен (тотықтырғыш реагентті [O] символымен белгілейміз) жаңа зат түзіледі:



Полимерлену реакциялары. Молекуласында еселік байланысы бар қарапайым заттардың (*мономерлердің*) көп мөлшері бір-біріне қосылу нәтижесінде үлкен молекулалық массасы (*полимер*) бар күрделі құрылымды зат түзіледі:



Конденсация және поликонденсация реакциялары. Осындай реакциялардың - қарапайым молекулалардың (су, аммиак және т.б.) бөлінуімен жүретін бірнеше молекулалардың қосылу реакцияларының нәтижесінде күрделі зат түзіледі:



Химиялық реакциялардың механизмдері. Химиялық реакция механизмі деп қолданыстағы химиялық байланыстың үзілуіне және жаңа байланыстың түзілуіне әкелетін жолды айтады.

Ковалентті байланыстың гомолитикалық (радикалды) үзілуі кезінде байланысқан электронды жұп үзіледі, және де түзілетін еркін радикалдардың әрқайсысы электр бейтарап бөлшек болып қалып, жұпталмаған бір электронды сақтайды:

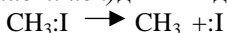


Полярлы емес (C – C, N – N) немесе аз полярлы (C – H) байланыстар жоғары температурада, ультракүлгін (УК) немесе радиациялық белсенді сәулелену әсерінен әдетте радикалды үзілістерге ұшырайды.

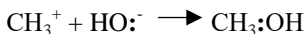
Радикалдар және еркін атомдар тұрақты түпкі өнімдерге айналып, әрі қарай түрлендіруге ұшырайды; мысалы:



Коваленттік байланыстың гетеролиттік (иондық) үзілуі кезінде байланыстыратын электрондық жұп үзілмейді, және де анионға айналатын электр терістілігі көбірек атомға қарай толығымен ығысады. Екінші бөлшек электроннан айырылып, катионға айналады. Көміртек атомындағы оң заряды бар бөлшекті *карб- катион (карбенидті ион)* деп атайды:



Қатты полярлық және оңай полярланатын байланыстар гетеролиттік жарылысқа бейім. Карбокатиондар тұрақсыз, олар теріс заряды бар бөлшектермен, сондай-ақ еркін электрондық жұптары бар бөлшектермен оңай реакцияланады:

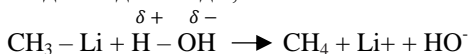


Мұндай бөлшектер *нуклеофилді* деп аталады.

Коваленттік байланыстың гетеролитикалық үзілуі органикалық аниондардың (*карбаниондардың*) түзілуіне әкелуі мүмкін, мысалы:



Карбаниондарды тұрақтандыру олардың *электрофильді* реагенттермен реакциялары нәтижесінде пайда болады; мысалы:

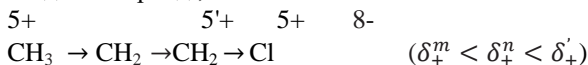


2.3.3. Молекуладағы атомдардың өзара әсері

Молекуладағы атомдардың өзара әсері электрондық тығыздығын қайта бөлумен байланысты. Бұл қайта бөлу екі электрондық эффект арқылы жүзеге асырылуы мүмкін - индуктивтік және мезомерлік (түйісу эффектісі).

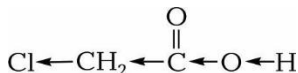
Индуктивтік эффект. Реагенттердің әсерінен молекулаларда электрондық бұлттардың ішінара ығысуы пайда болады, ст-байланыс поляризацияланады. Бұл әсіресе симметриялы емес құрылымды молекулалар кезінде байқалады (мысалы, R – CH=CH₂). Электрондық тығыздықты ст-байланыстардың бойымен табиғаты бойынша әртүрлі атомдардың немесе топтардың электрондық әсерінен ығыстырумен байланысты эффект *индуктивті эффект (I-эффект)* деп аталады.

Электрондық тығыздықтың ығысуына әкелетін атомнан (немесе атомдар тобынан) алыстау болған сайын, қаныққан жүйелердегі индуктивті эффектінің әсері жылдам әлсірейді, мысалы:



Егер электрондық тығыздықтың ығысуы тізбек бойымен алмастырғыш жаққа қарай жүрсе (мысалы, хлор атомына), онда осындай эффект *теріс(-I-эффект)* деп аталады. Атом (немесе атомдар тобы) электрондық тығыздықты тізбек жаққа қарай (өзінен) ығыстырса, индуктивтік эффект *оң (+I-эффект)* болады.

Теріс индуктивті эффект радикалдағы сутегі атомын галоген атомына ауыстыру кезінде қышқыл күшінің арттыруға алып келуі мүмкін:



Мезомерлік эффект. Электрондық-донорлық немесе электрондық-акцепторлық алмастырғыштары бар қос байланыстармен түйіскен молекулаларда п-электрондық бұлттың жүйе бойымен ығысуы жүреді. Осындай жүйенің қарама-қарсы ұштарында белгісі бойынша әртүрлі, бірақ шамасы бойынша тең бөлшек зарядтары пайда болады. Электрондық әсердің бұл түрі *мезомерлік эффект (M-эффект), немесе түйісу эффектісі* деп аталады.

П-электрондық тығыздықты жүйеге қарай ығыстыратын топтар *оң мезомерлік эффект (+ M-эффект)* көрсетеді. Осындай өзіне қарай ығыстыруға әкелетін топтар *теріс мезомерлік эффектіге (-M эффект)* ие.

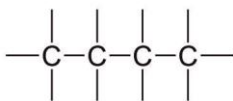
Реакцияланбайтын молекуладағы байланыстардың түйісуі *статикалық түйісу әсері* деп аталады. Түйіскен байланыстар жүйесі бар молекула реагентпен өзара әрекеттескен жағдайда, электрондық тығыздықтың қайта бөлінуі жүреді. Бұл жағдайда *динамикалық түйісу эффектісі* түзіледі, мысалы, акролеиннің бромсутекпен реакциясы кезінде:

Мезомерлік эффект индуктивтік эффектіге қарағанда әлсіреусіз (сөнүсіз) түйіскен байланыстар тізбегі бойымен тасымалданады.

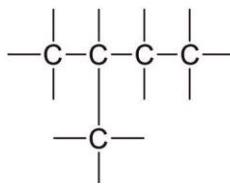
2.4. ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ЖІКТЕЛУІ

Барлық органикалық қосылыстар көміртекті тізбегінің (көміртекті қаңқаның) құрылымына байланысты белгілі бір түрде жіктеледі.

1. *Ациклдік қосылыстар* - көміртегі атомының (сызықты немесе тармақталған) ашық (тұйықталмаған) тізбекпен қосылуы:..



Сызықтық тізбек



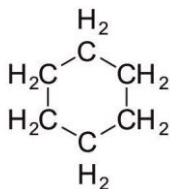
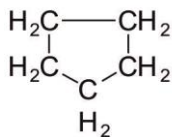
Тармақталған тізбек

Осындай қосылыстар сондай-ақ *алифатикалық* деп аталады..

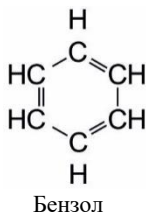
2. *Циклдік қосылыстар* – көміртегі атомдары тұйық тізбекті (циклдар) құрайтын қосылыстар. Өз кезегінде, циклдік қосылыстар бөлінеді:

1) *карбоциклдік* – циклі тек көміртегі атомдарымен түзілетін қосылыстар; карбоциклдік қосылыстар бола алады:

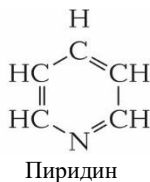
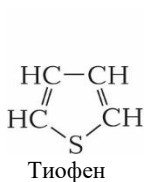
■ *алициклдік*



■ хош иісті



2) *гетероциклдік* – циклі әрі көміртек атомдарымен, әрі басқа атомдармен (азот, оттегі) – гетероатомдармен түзілген қосылыстар:



Көмірсутектердегі сутегі атомдарын басқа атомдармен немесе атомдар топтарымен (*функционалдық топтармен*) ауыстыру кезінде көптеген органикалық қосылыстар түзіледі (2.2-кесте).

2.2 - кесте. Органикалық қосылыстар кластары

Класс	Жалпы формула	Класс	Жалпы формула
Көмірсутектер	$R - H$	Жай эфирлер	$\begin{array}{c} \\ O \\ \end{array}$
Көмірсутектердің галогендік туындылары	$R - X$ ($X = F, Cl, Br, I$)	Күрделі эфирлер	$R - C^{\wedge O}$ OR'
Спирттер	$R - OH$	Нитроқосылыстар	$R - NO_2$
Альдегидтер	$\begin{array}{c} \\ \text{H} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{X} \end{array}$	Аминқосылыстар	$R - NH_2$
Кетондар	$R - C - R' \text{ II}$ O	Сульфокышқылдар	$R - SO_3H$
Карбондық қышқылдар	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Металл органикалық қосылыстар	$R - M \text{ R} - M - X$ ($X = Cl, Br, I$)

Көмірсутектердегі сутегі атомдарын басқа атомдармен немесе атомдар топтарымен (*функционалдық топтармен*) ауыстыру кезінде көптеген органикалық қосылыстар түзіледі (2.2-кесте).

БАҚЫЛАУ ТАПСЫРМАЛАРЫ

- Органикалық қосылыстардың химиялық құрылымы теориясының көмегімен изомерия құбылысын қалай түсіндіруге болады?
- Заттар молекулаларындағы әр көміртегі атомының гибридтену түрін анықтаңыз, олардың формулалары:
 - $CH_3 - CH_2 - CH_3$; б) $CH_3 - CH = CH - CH_3$; в) $CH_3 - C \equiv CH$.
 Заттардың электрондық құрылымын суреттеңіз, байланыс сипаттамаларын көрсетіңіз.
- Келесі формулаларға ие заттар қандай кластарға жататынын анықтаңыз:
 - C_6H_{14} ; б) C_4H_{10} ; в) $C_2H_5NO_2$; г) $CH_2 = CH_2$; д) C_6H_5COOH .
- Келесі органикалық реакциялардың түрін анықтаңыз:
 - $CH_3 - CH = CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_3$;
 - $CH_3 - CH_2 - CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3 - CHCl - CH_3 + HCl$;
 - $2CH_3Cl + 2Na \rightarrow 2NaCl + CH_3 - CH_3$;
 - $CH_3 - CH_2 - CH_2OH \rightarrow CH_3 - CH = CH_2 + H_2O$;
 - $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$.
- Коваленттік байланыстың гетеролиттік үзілуі нәтижесінде қандай бөлшектер түзілетінін көрсетіңіз?

III

БӨЛІМ

КӨМІРСУКТЕР

Көмірсутектер – құрамына тек көміртегі мен сутегі атомдары кіретін ең қарапайым органикалық қосылыстар. Осындай қосылыстар сызықтық, тармақталған және циклге тұйықталған (көмірсутектері) болуы мүмкін көміртекті тізбектің құрылымымен ерекшеленеді. Барлық алифаттық көмірсутектер көміртек атомдары арасындағы байланыстардың көмірсутектерді көміртегі атомдарының байланысы бойынша екі үлкен топқа бөлуге болады: қаныққан (шекті) және қанықпаған (шекті емес) көмірсуте

АЛКАНДАР (ҚАНЫҚҚАН КӨМІРСУТЕКТЕР)

3.1. ГОМОЛОГИЯЛЫҚ ҚАТАР, ҚҰРЫЛЫСЫ, АЛКАНДАР ИЗОМЕРЛЕРІ

Алкандардың гомологиялық қатары. Алкандардың ең қарапайым өкілі – метан CH_4 . Метанға ұқсас бірқатар көмірсутектерді келтірейік:

CH_4 метан	C_9H_{20} нонан
C_2H_6 этан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ декан
C_3H_8 пропан	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ ундекан
C_4H_{10} бутан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ додекан
C_5H_{12} пентан	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ тридекан
C_6H_{14} гексан	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ тетрадекан
C_7H_{16} гептан	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ пентадекан
C_8H_{18} октан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ эйкозан

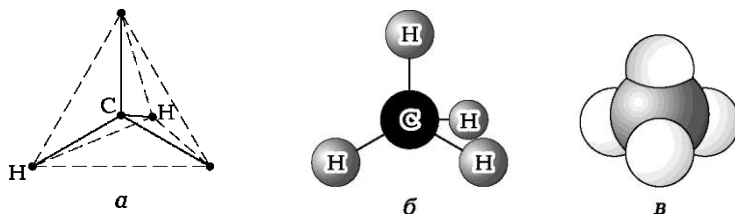
Химиялық құрылымы ұқсас, қасиеттері ұқсас және құрамы бойынша бір немесе бірнеше – OT_2 – топтарға ерекшеленетін қосылыстар қатары *гомологиялық қатар* деп аталады. Осы қатардың мүшелері *гомологтар* деп аталады, ал – CH_2 – тобы *гомологиялық айырма* деп аталады.

Алкандардың жалпы формуласы: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Алкандардың құрылысы. Метан молекуласының құрылымын құрылымдық немесе электрондық формуламен ұсынуға болады:



Барлық алкандар үшін көміртегі атомдарының sp^3 -гибридтенуі тән. Метан молекуласындағы атомдардың кеңістіктік орналасуы тетраэдрлік және шарөзекті үлгілер көмегімен көрсетуге болады (3.1, а, б-сурет). Әсіресе Бриглеб үлгілері көрнекі (3.1, в-сурет).

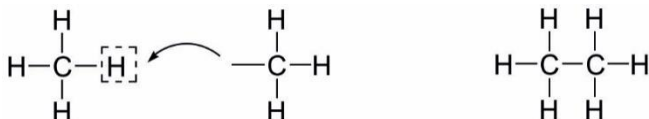


3.1-сурет. Метан CH_4 молекуласының кеңістіктік құрылым үлгілері
 а – тетраэдрлік; б – шарөзекті; в – Бриглеб бойынша

Метан молекуласындағы сутегі атомын метил тобымен – CH_3 алмастырып, метаннан кейінгі көмірсутек – этанның C_2H_6 құрылымдық

Н

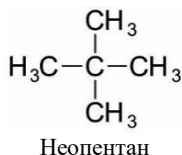
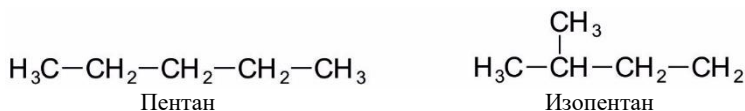
формуласын алуға болады:



Тағы бір метил тобын қосып, этаннан кейінгі көмірсутек пропан: C_3H_8 аламыз

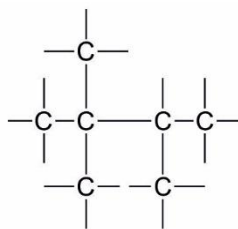
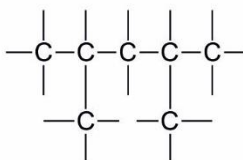
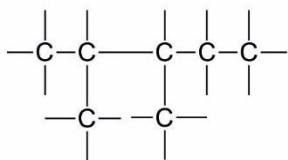
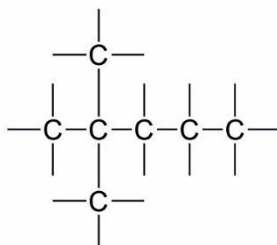
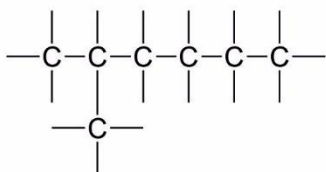
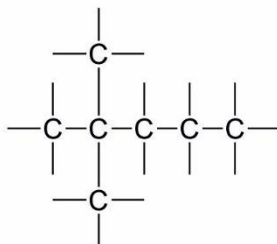
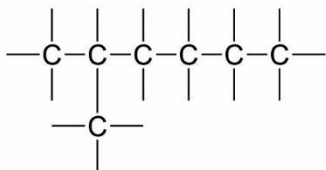
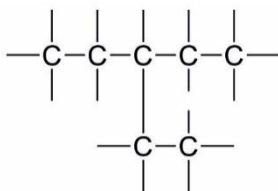
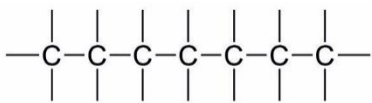


Алкандар изомерлері. Алкандардың гомологиялық тобының алғашқы мүшелерінің: метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 – изомерлері жоқ. Бутан C_4H_{10} үшін екі изомер, пентан C_5H_{12} үшін үш изомер белгілі:



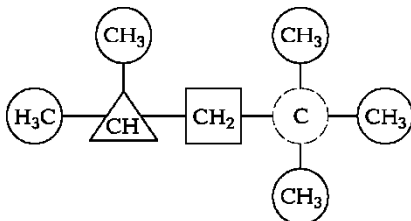
Изомердің формулаларын жасаған кезде, негізгі тізбекті бірте-бірте қысқартады және осы тізбектен шығарылған бүйір тізбектер түріндегі көміртегі

атомдарын барлық ықтимал позицияларда орналастырады. Мысалы, изомерлік гептандардың C_7H_{16} көміртекті қаңқасы келесі түрде құрастырылуы мүмкін:



Көміртекті тізбектің орналасуына қарай көміртегі атомы *бастапқы* (егер ол бір көміртегі атомымен байланысқан болса), *екінші* (егер екі көміртегі атомымен байланысқан болса), *үштік* (егер үш көміртегі атомымен байланысқан болса) және *төрттік* (егер төрт көміртегі атомымен байланысқан болса).

Атылғанды 2,2,4-триметилпентан мысалында көрсетейік:



Мұнда бастапқы көміртегі атомдары шеңберге, екінші атом квадратқа, үшінші атом үшбұрышқа және төрттік атом нүктелі шеңберге орналастырылған.

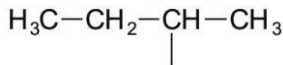
Радикалдар. Алканнан сутегі атомы алынған кезде пайда болатын бірвалентті қалдықтар *радикалдар* немесе *алкилдер* деп аталады. Алкилдердің атаулары тиісті көмірсутектердің атауларынан шығарылады, олардың -анжалғаулары *-ил* деп ауыстырылады. Алкилдердің жалпы формуласы – C_nH_{2n+1} , оларды жиі қысқаша R – (АЖ –) деп белгілейді.

Метан және этан молекулалары бір радикал бойынша (метил $CH_3 -$ и этил $C_2H_5 -$) бойынша түзіледі. Пропан молекуласынан $CH_3 - CH_2 - CH_3$ сутегі атомын екі жолмен алып тастауға болады: біріншікөміртек атомынан *пропил* радикалын $CH_3 - CH_2 - CH_2 -$ түзіп, және екінші көміртек атомынан *изопропил* радикалын $(CH_3)_2CH -$ түзіп.

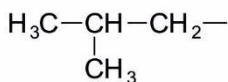
Бутан және изобутан молекулала ры әрқайсысы екі радикалдан құра алады:



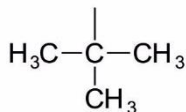
n-Бутил



втор-Бутил



Изобутил

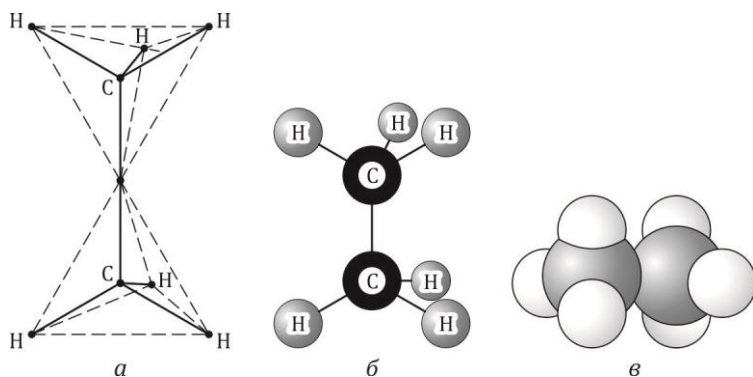


трет-Бутил

Бұл мысалдардан көрінетіндей, алкилдер бастапқы, екінші немесе үшінші бола алады.

3.2. АЛКАНДАР КОНФОРМАЦИЯЛАРЫ

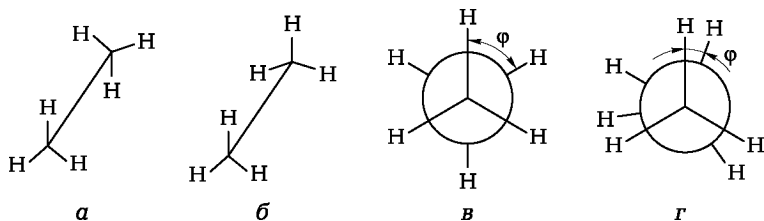
Этан молекуласының үлгісін қарастырайық (3.2-сурет). $CH_3 -$ топтарының



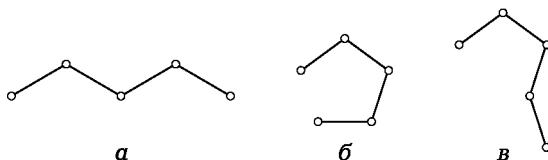
3.2-сурет. Этан C_2H_6 молекуласының кеңістіктік құрылымының үлгілері
 а – тетраэдрлік; б – шарөзекті; в – Бриглеб бойынша

кеңістікте орналасуын өзгерткен кезде осы топтардың өзара орналасуымен ерекшеленетін геометриялық пішіндер түзіледі (3.3, а, б-сурет). Бұл пішіндерді проекциялар түрінде көрсетуге болады (3.3, в, г-сурет). Бейнелеудің бұндай тәсілін Ньюмен формулалары деп атайды.

Бірлік байланыстар айналасында айналу арқылы бір-біріне өтетін молекуланың әртүрлі геометриялық пішіндері *конформациялар* немесе *айналмалы изомерлер* деп аталады..



3.3-сурет. Этан екі конформациялардың перспективалық формулалар (а, б) және Ньюмен формулалары (в, г) (в – тежелген, г – көлегейленген)



3.4-сурет. Бес көміртегі атомдар тізбегінің конформациялары: а – зигзаг тәріздес; б – қысқаш тәріздес; в – ретсіз

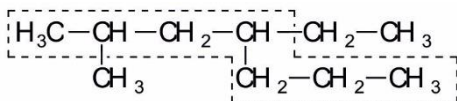
Неғұрлым күрделі молекулалар үшін көптеген келісімдер мүмкін. Бес көміртегі атомдарынан тұратын тізбек үшін бірнеше конформациялар 3.4-суретте көрсетілген. Көміртек атомдарының тізбегі қандай болмасын ақпаратты қабылдаса да, оның үш көршілес атомы ешқашан бір сызықта болмайды.

3.3. АЛКАНДАР НОМЕНКЛАТУРАСЫ

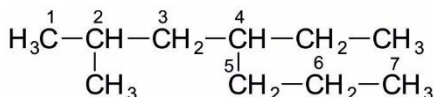
Алғашқы төрт алканның атаулары тривиалды: метан, этан, пропан бутан. Бесіншіден басталатын келесі гомологтардың атаулары грек сандары мен *-ан* суффиксінің комбинациясынан құралады.

Көбінесе ИЮПАК (IUPAC – Теориялық және қолданбалы химияның халықаралық одағы) органикалық қосылыстардың *жүйелік (халықаралық) номенклатурасын* қолданады. Көмірсутектердің атаулары белгілі бір алгоритммен анықталады.

1. *Басты тізбекті* – мысалы, ең ұзын тізбекті таңдайды:

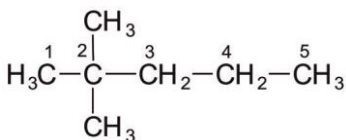


2. Басты тізбекті радикал – алмастырғыш ең жақын орналасқан соңынан бастап нөмірлейді. Егер радикалдар бірнешеу болса, онда тізбекті олардың қалпын көрсететін санда ең аз болатындай етіп нөмірлейді:



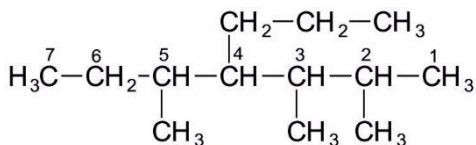
3. Сандармен ауыстырғыштардың орналасуын көрсетеді, содан кейін осы ауыстырғыштарды атау береді, ал соңында басты (ең ұзын) тізбекке атау береді: 2-метил-4-этилгептан.

Егер негізгі тізбекте бірнеше бірдей ауыстырғыштар бар болса, олардың саны радикалдың атына қойылған префикстермен (ди-, три-, тетра- және т.б.) белгіленеді және ауыстырғыштардың орны сандармен көрсетіледі; мысалы:

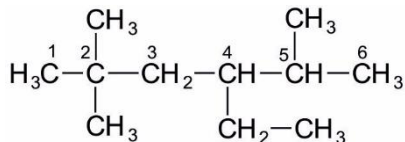


2,2-Диметилпентан

Егер негізгі тізбекті бірнеше тәсілмен таңдауға болса, онда ауыстырғыштардың саны көп тізбекті таңдайды:



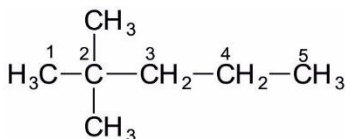
2,3,5-Триметил-4-пропилгептан



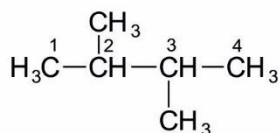
2,2,5-Триметил-4-этилгексан

Жүйелі номенклатураға сәйкес ауыстырғыштарды алфавиттік тәртіп бойынша санауға артықшылық беріледі.

Рационалды номенклатура бойынша нақты көмірсутекке (метан, этан, пропан және т.б.) сәйкес келетін көміртек атомдары тізбегі қолданылады. Өдетте алкандар метан туындылары деп саналады, молекуласында бір немесе бірнеше сутегі атомдары радикалдармен ауыстырылады. Радикалдар саны ең көп ие көміртегі атомын негіз ретінде таңдайды. Барлық ауыстырғыштарды өсу реті бойынша тізімдейді (егер олар бірдей болса, тиісті префикстер қолданылады) және «метан» сөзбен аяқтайды:



Диметилпентан,
триметилпропилметан



2,3-Диметилбутан,
диметилизопропилметан

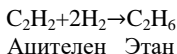
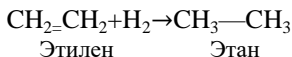
Рационалды номенклатура радикалдарының құрамында төрттен кем емес көміртек атомдары болатын қарапайым молекулалар үшін қолданылады.

3.4. АЛКАНДАРДЫ АЛУ ТӘСІЛДЕРІ

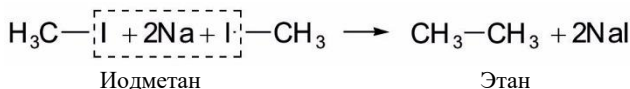
Табиғи көздер. Қаныққан көмірсутектер табиғатта кең таралған. Олар

табиғи жанғыш газдар, мұнай, көмір және т.б. бар. Мысалы, метан, этан, пропан және басқа алкандар табиғи жанғыш газдарда кездеседі немесе майда ерітіледі. Көмірсутектердің табиғи қоспасы тау-кен балауыз немесе қатты алкандардың қоспасы болып табылатын озокерит. Алкандарды ағаш, көмір, шымтезек және жанғыш сланецтерді құрғақ құрғақ айдау (ауаға қатынау мүмкін емес) арқылы алуға болады. **Синтетикалық әдістер.** Алкан өндіру үшін бірқатар синтетикалық әдістер өнеркәсіпте және зертханаларда қолданылады.

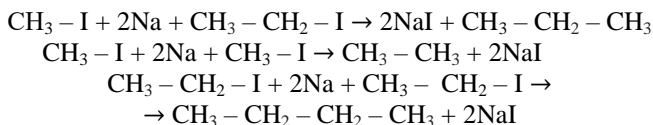
1. (Pt, Pd, Ni) катализаторлардың қатысуымен қанықпаған көмірсутектерді гидрирлеу:



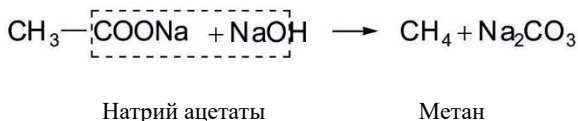
2. Вюрц реакциясы түпнұсқа қосылыстарға қарағанда тізбектегі көп көміртек атомдары бар алкандарды алуға мүмкіндік береді. Реакция алкил метал натрийдің алкилгалогенидтерге әсерінен тұрады:



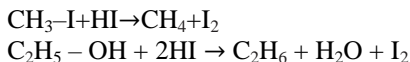
Егер реакцияға екі түрлі алкилгалогенид енгізілсе (мысалы, CH_3I және $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$), онда бір өнім емес, олардың қоспасы қажет:



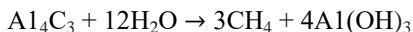
3. Карбон қышқылдарының сөлдерін сілтілермен балқыту, мысалы:



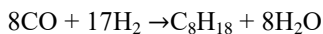
4. Туынды алкандарды ионсутекті қышқылмен қыздыру арқылы қалпына келтіру:



5. Алюминий карбидінен метан алу:



6. Қыздыру кезінде көміртегі тотығы (II) және сутектің синтезі. Катализатор ретінде никель немесе кобальт қолданылады:



Түзілген алкандар қоспасы *синтетикалық бензин* деп аталады.

3.5. АЛКАНДАРДЫҢ ФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Алкандардың гомологиялық қатарының алғашқы төрт мүшесі – газ тәрізді заттар, пентаннан бастап - сұйықтықтар; атомдар саны 16 және одан жоғары көмірсутектер - 20 °С температура кезінде қатты заттар (3.1-кесте);

3.1 - кесте. Алкандардың физикалық қасиеттері

Алкан	Формула	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	d_4^t	Мүмкін изомерлер саны
Метан	CH_4	-182,5	-161,5	0,4150 (-164)*	1
Этан	C_2H_6	-182,8	-88,6	0,5610 (-100)	1
Пропан	C_3H_8	-187,7	-42,0	0,5853 (-44,5)	1
Бутан	C_4H_{10}	-138,3	-0,5	0,6000 (0)	2
Пентан	C_5H_{12}	-129,7	36,1	0,6262 (20)	3
Гексан	C_6H_{14}	-95,3	68,7	0,6594 (20)	5
Гептан	C_7H_{16}	-90,6	98,4	0,6838 (20)	9
Октан	C_8H_{18}	-56,8	124,7	0,7025 (20)	18
Нонан	C_9H_{20}	-53,7	150,8	0,7176 (20)	35
Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-29,6	174,0	0,7300 (20)	75
Пентадекан	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	10,0	270,6	0,7683 (20)	4 347

* Жақшада заттың салыстырмалы тығыздығы есептелетін температура t (°С) көрсетіледі (судың температурасы 4 °С).

Тармақталған тізбегі бар алкандар қалыпты құрылымды алкандарға қарағанда төмен температурада қайнайды ал олардың балқу температурасы

жоғары.

Алкандар судан жеңіл және іс жүзінде суда ерімейді, бірақ көптеген органикалық еріткіштерде еруі мүмкін.

Метан және этан, сондай-ақ жоғары алкандардың иісі жоқ, бірақ басқа жеңіл ұшпа төменгі алкандар арасында әлсіз иісі бар қосылыстар кездеседі.

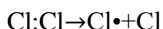
3.6. АЛКАНДАРДЫҢ ФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

C-H байланысын үзіп, сутектік атомды ауыстыру; әрі C-H байланыстарын, әрі C-C байланыстарын үзіп, молекуланың үзілу реакциясы.

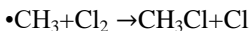
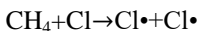
Ауыстыру реакциялары. Сутектік атомды ауыстыру үшінші көміртек атомына оңай, ал екінші атом үшін бастапқы көміртек атомы үшін ең қиын (АМ Зайцевтің ережесі). Бұл негізгі көміртек атомының C-H-нің байланыстырушы энергиясы 420 кДж / моль, екіншілік энергиясы 390 кДж / моль және үшінші дәрежелі - 370 кДж / моль болатындығы түсіндіріледі.

Галогенирлеу реакциялары. Галогенирлеу жеңіл (фотохимиялық галогендеу) немесе жылыту (300 ° C температурасында термалды хлорлау) арқылы жүзеге асырылады. Галогенирлеу реакциясы радикалды тізбектік сипатқа ие (химия академиясының академигі Н.Н.Семеновтың Нобель сыйлығының лауреаты).

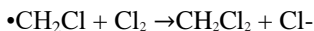
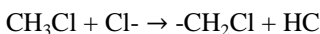
Процестің бірінші кезеңінде хлор молекуласы екі бос радикалға ыдырайды: *тізбектің туындауы (басталуы):*



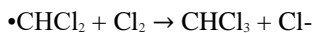
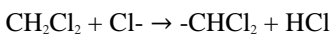
Содан кейін еркін радикалдың алкан молекуласымен өзара әрекеттесуімен байланысты *тізбектің өсуі* басталады



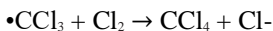
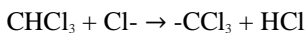
Хлорметан



Дихлорметан

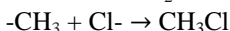
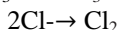


Трихлорметан (хлороформ)

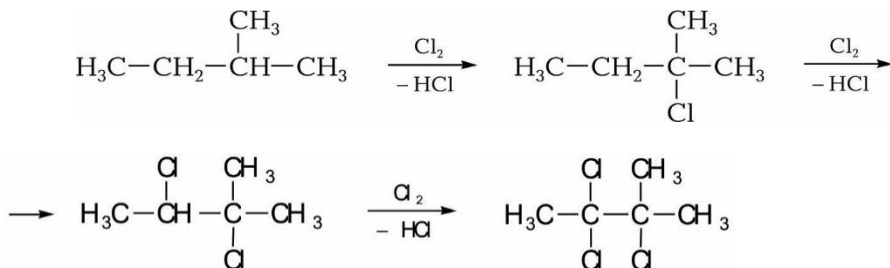


Тетрахлорметан

Реакция бос радикалдардың өзара әрекеттесуі нәтижесінде пайда болатын тізбектің үзілуімен аяқталады:



Метан сияқты хлорлау реакциясына басқа да алкандар кіріседі. Полиалоген алмастырылған қосылыстардың қалыптасуы кезінде галоген атомдары бірдей немесе көрші көміртегі атомдары сутегі атомдарын ауыстырады:



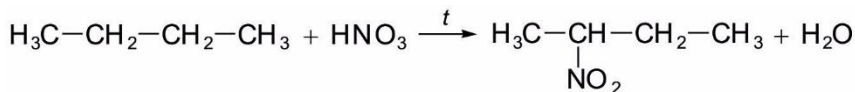
Ауыстырудың таңдауы галогеннің табиғатына және процестің орындалуына байланысты. Ең төмен температурада үшінші көміртегі атомының C-H-нің ең нашар байланыстары бұзылады. Температураның өсуімен селективті азаяды.

100 ° C температурада газ фазасындағы хлорлау кезінде -CH₃, -CH₂- және -CH = топтарынан сутегі атомының салыстырмалы жылдамдығы келесідей болуы мүмкін: 1: 4,3: 7, жарықтандыру кезінде хлорлау үшін, 1: 3,8 : 5, 300 ° C температурасында - 1: 3,3: 4,4. Бром үшін селективті хлорға қарағанда жоғары.

Осылайша, 127 ° C температура кезінде, сол топтардың салыстырмалы бромды жылдамдығы 1: 82: 1 600 қатынасында сипатталады.

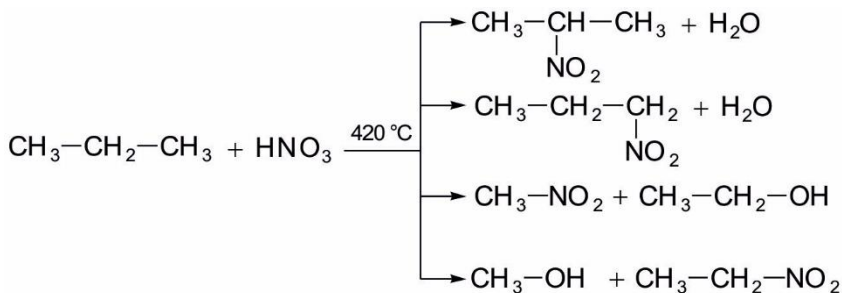
Түрлі изомерлердің кірістілігін есептеу кезінде бастапқы, екінші және үшінші көміртегі атомдарының саны есепке алынады. Мысалы, CH₃-CH (CH₃) -CH₂-CH₃ изопентанын хлорлау кезінде, сутегі атомының алмастыру жылдамдығы тиісті типтегі сутегі атомдарының санына көбейтіледі, яғни бастапқы 1-9 = 9, қайталама үшін - 3,8 • 2 = 7,6, үшінші саты бойынша - 5,0 • 1 = 5,0. Үшінші сутегі атомының жоғары реактивтілігіне қарамастан, бастапқы хлор тәрізді туындылардың шамамен 42% (9: (9 + 7,6 + 5) = 0,42), екінші хлорлы туындылардың 35% және үшінші ретті тек 23% алады.

Нитрлеу реакциялары. Алкандарға сұйылтылған (12 - 14%) азот қышқылы қыздыру кезінде (~ 140 ° C) әсер етеді (М.И.Коновалов реакциясы, 1888): 2-Нитробутан.

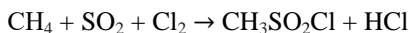


Нитрлеу процесі әрқашан органикалық заттардың ішінара бұзылуы - тотығу, көміртекті-көміртек байланыстарының жарылуы арқылы жүреді. Азот қышқылы оксидант ретінде алкандарда болғандықтан, құрамында nitro қосылыстарымен бірге оттегі құрамды қосылыстар (спирттер, альдегидтер, қышқылдар және т.б.) құрылуы мүмкін.

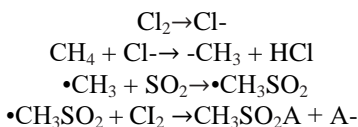
Пропан нитрлеуін мынадай түрде көрсетуге болады:



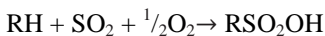
Сульфохлорлау реакциялары. Реакция алкандарға күкірт диоксиді мен хлор қоспасының әсерінен тұрады:



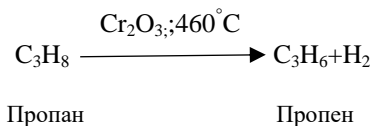
Катализатор ретінде органикалық пероксидтер немесе УК сәулелену қолданылады. Сульфохлорлаубос радикалды тізбекті процесс болып табылады:



Сульфототығу реакциялары. Алкандарға күкірт диоксиді және оттегі арқылы әсер етеді:

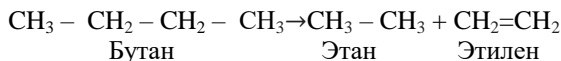


Бөліну реакциялары. *Дегидрлеу реакциялары* (сутектің бөлінуі). Хром оксидінің (III) Cr_2O_3 катализаторы болған жағдайда, алкандардан C-H байланысын үзу арқылы шексіз көмірсутектер (алкендер немесе алкиндер) алынуы мүмкін:

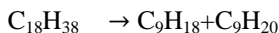


*Крекинг*1. 400-600 ° С дейін қыздыру кезінде көміртек-көміртекгі байланыстардың гемолитикалық үзілуі орын алады. Осындай жоғары қайнаған көмірсутектер молекулаларының қарапайым, төменгі қайнаған көмірсутектер молекулаларына бөліну процесі *крекинг* (ағыл. - бөліну) деп аталады.

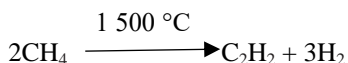
Алкандар крекингі кезінде молекуладағы көміртегі атомдарының саны аз (түпнұсқамен салыстырғанда) алкандар мен алкендер түзіледі, мысалы:



Крекинг арқылы қатты қайнатылған мұнай (мзут) фракциялары төменгі қайнатылған сұйық өнімдерге - бензин, керосин, сондай-ақ қарапайым газ тәріздес көмірсутектерге - органикалық синтезге арналған шикізатқа айналады:

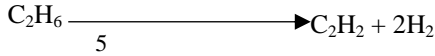


Метан және этан крекингі реакциялар бойынша өтеді

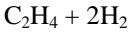


1 Крекинг механизмі 8.10 тарауда қарастырылған.

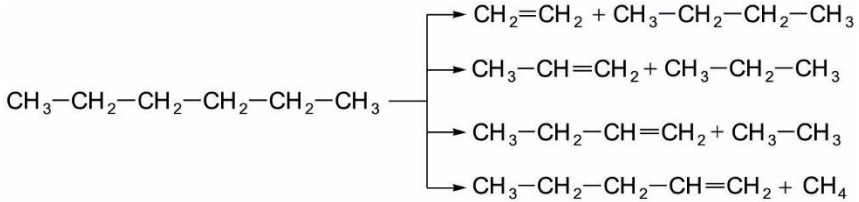
800 °C; катализатор



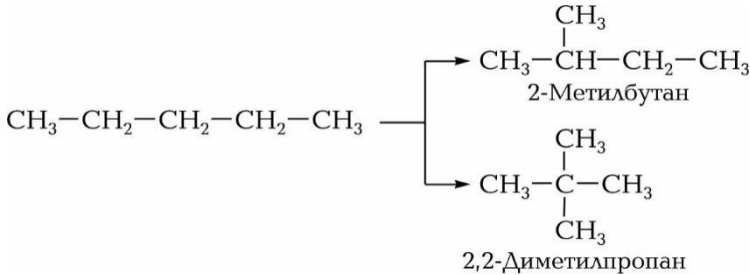
00°C;катализатор



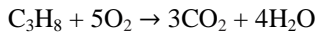
Жоғары алкандар крекингін келесі схема сипаттайды:



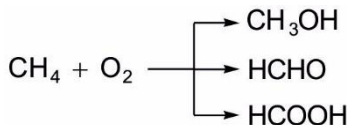
Изомерлеу реакциясы. Егер кем дегенде төрт көміртегі атомы бар алкандар катализатордың (АЮ₃) қатысуымен қыздырған кезде, тармақталмаған көміртекті тізбек тармақталған тізбекке айналады:



Тотығу реакциялары. Алкандар 20°C температурада ауа оттегінің және қалыпты тотықтырғыштардың әсеріне төзімді. Ауада жанған кезде алкандар тұтанады және жанады, көмірқышқыл газға және суға айналады (*толық тотығу*):



Толық емес тотығу, мысалы метанның, түрлі катализаторлардың қатысуымен, метил спиртінің, формальдегидтің, құмырсқа қышқылының түзілуіне әкеледі:

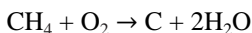


3.7. ТАБИҒАТТА ОРНАЛАСУЫ ЖӘНЕ АЛКАНДАРДЫ ҚОЛДАНУ

Еркін күйде алкандар табиғи жанғыш газдар түрінде немесе мұнайда ерітілген ілеспе мұнай газдары түрінде болады. Табиғи жанғыш газдарда 98% дейін метан бар, ал қоспалар - этан, пропан және т.б. Байланыстырылған мұнай газдары метанға (30-80%) қарағанда әлдеқайда кедергі келтіреді, бірақ оның гомологтары: этан (4-20%), пропан (5-22%), бутан (5-20%) және пентандар және т.б. Жоғары алкандар мұнайдың құрамына кіреді.

Метан CH_4 оның табиғатта орналасуын көрсететін әртүрлі атаулармен белгілі: батпақ газы, кенді газ.

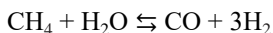
Метан негізінен арзан отын ретінде қолданылады. Одан сондай-ақ көптеген бағалы химиялық өнімдерді алады: ацетилен, галогенденген көмірсутектер, метил спирті, формальдегид және т.б. Метан газ күйесін өндіру үшін қолданылады:



Зертханалық жағдайларда метанды натрий ацетаты мен натрон қышқылының қоспасын тесу арқылы алады:



Катализатордың (Ni) қатысуымен 750-800 ° C температурасында метан синтез газын ($\text{CO} + \text{H}_2$ қоспасы) қалыптастыру үшін су буымен әрекеттеседі:



Синтез-газ - спирттер, альдегидтер, кетондар мен қышқылдарды алу үшін қолданылатын құнды шикізат.

Этан C_2H_6 құрамы 10-15% болатын ілеспе мұнай мен табиғи жанғыш газдардан алынады. Этан суда ерімейді, әлсіз жарқыраған жалынмен жанады, дегидрлеу кезінде этиленге айналады. Спирттер, эфирлер, синтетикалық каучук және т.б. синтезі үшін арзан шикізат болып табылады.

Пропан C_3H_8 табиғи жанғыш газдарда (5% дейін) және мұнай өңдеу газдарында болады. Дегидрлеу арқылы пропилен алынады. Пропан мен бутан қоспасы отын ретінде қолданылады (баллондармен тасымалданатын тұрмыстық газ).

Орташа алкандарды $\text{C}_7\text{H}_{16} - \text{C}_{17}\text{H}_{36}$ еріткіштер және мотор отыны ретінде қолданады,

Жоғары алкандар $\text{C}_{18}\text{H}_{38} - \text{C}_{44}\text{H}_{90}$ жоғары қышқылдар, синтетикалық майлар, майлау майлары, пластификаторлар, жоғары молекулалық, беттік белсенді заттар синтезінде пайдаланылатын қанықпаған қосылыстар және т.б. үшін қолданылады.

БАҚЫЛАУ ТАПСЫРМАЛАРЫ

1. Алканның формулаларын таңдап, оларға атаулар беріңіз: C_6H_{12} , C_4H_{10} , $C_2^{\wedge} C_{13}^{\wedge} C_6^{\wedge} C_9H_{20}$.
2. Көрсетілген көмірсутектердің қайсысының құрамында үштік көміртек атомы бар: этан, 2-метилбутан, 3,3-диметилпентан, 2,3-диметилгексан?
3. Гомологтардың жұптарын көрсетіңіз: а) этан и этилен; б) пропан және этан; в) бутан и изобутан; г) 2-метилпентан и 2-метилгексан; д) 2,2-диметилпентан және 2-метилгексан.
4. Гептанның барлық изомерлері үшін құрылымдық формулаларды құрастырыңыз және оларды ұтымды және жүйелі номенклатураға сәйкес атаңыз..
5. Мынадай өзгерістерді жасаңыз:
а) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COONa$ ^ $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ ^ ^ $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ ^
 $CH_2 - CH_2 - CH_3$ ^
^ $CH_3 - CH_2 - CH(CH_3) - CH(CH_3) - CH_2 - CH_3$;
1 этан ^ бромэтан ^ н-бутан ^ изобутан ^ көміртек оксиді(1У).
6. Этанның, бутанның және изобутанның нитрлеу реакциялары үшін теңдеулер жазыңыз. Қандай жағдайда өнімнің ең көп өнімділігі байқалады?

ЦИКЛОАЛКАНДАР (ЦИКЛДІК ҚАНЫҚҚАН КӨМІРСУТЕКТЕР)

4.1.

ЦИКЛОАЛКАНДАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ, НОМЕНКЛАТУРАСЫ, ИЗОМЕРИЯСЫ

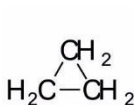
Молекулаларындағы көміртек тізбегі циклге тұйықталған органикалық заттардың үлкен тобы бар; мұндай қосылыстарды *циклдік* деп атайды. Олар карбоциклдік және гетероциклдік болып бөлінеді. *Карбоциклдік* деп молекулаларындағы цикл бір бірімен дара байланыстармен қосылған көміртек атомдарымен құрылған қосындыларды атайды. Карбоциклдік қосындыларды сондай-ақ *циклоалкандар*, *циклопарафиндер* немесе *нафтен* деп атайды, себебі циклопентан мен циклогексан туындылары мұнайдың кейбір сұрыптарының құрамында болады. *Гетероциклдік қосындылардың* молекулаларында (21 тар. қар.) цикл түзілуіне көміртек атомдарынан басқа оттегі, азот, күкірт және басқалардың гетероатомдары қатысады.

Алмастырылмаған циклоалкандар молекулалары циклге тұйықталған – CH_2 – топтарынан тұрады; $-\text{CH}_2$ – топ атауынан циклоалкандарды кейде *полиметилен көмірсутектер* деп атайды.

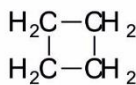
Құрылымы және номенклатурасы. Алкандар молекулаларындағыдай, циклоалкандар молекулаларындағы көміртек атомдары өзара ст-байланыстарымен байланысқан (я³-гибридтелу күйі).

Циклоалкандардың гомологиялық қатарының жалпы формуласы: C_nH_{2n} .

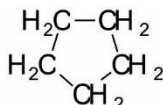
Циклді қосындылардың жалпы атауы сәйкес алифаттық көмірсутекке *цикло-* сөз алды қосымшасын қосу арқылы түзледі:



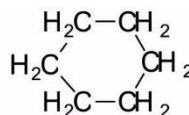
Циклопропан



Циклобутан

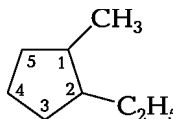


Циклопентан

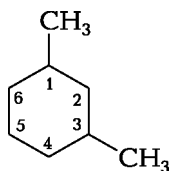


Циклогексан

Алмастырғыштар болған жағдайда циклде олардың күйлерін нөмірлер қосындысы ең аз болатындай етіп нөмірлейді:



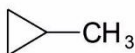
1-Метил-2-этилциклопентан



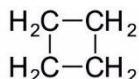
1,3-Диметилциклогексан

Изомерия. Гомологтар мен циклді көмірсутектердің туындылары үшін изомерияның келесі түрлері мүмкін:

1) цикл көлеміне байланысты изомерия:

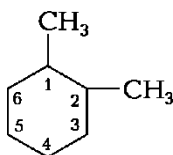


Метилциклопропан

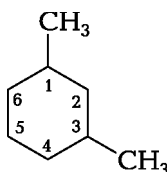


Циклобутан

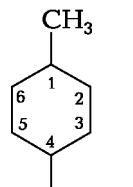
2) циклдегі алмастырғыштар күйіне байланысты изомерия:



1,2-Диметил
циклогексан

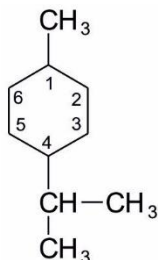


1,3-Диметил
циклогексан

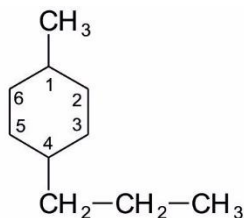


1,4- Диметил
циклогексан

3) Бүйір тізбектер изомериясы:

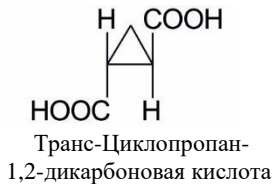


1-Метил-4-изопропилциклогексан



1-Метил-4-пропилциклогексан

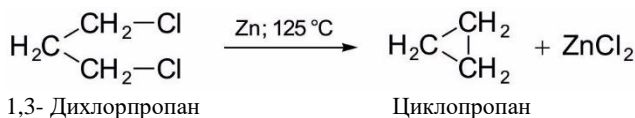
4) Бүйір тізбектердің кеңістікте орналасуына байланысты изомерия, – геометриялық (цис-, транс-) изомерия:



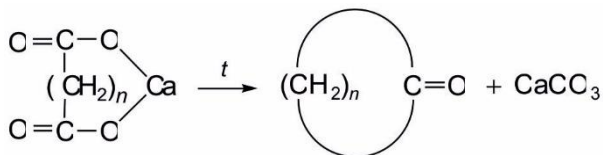
4.2. ЦИКЛОАЛКАНДАРДЫ АЛУ ТӘСІЛДЕРІ

Зертханаларда және өнеркәсіпте циклоалкандарды алудың бір қатар тәсілдері пайдаланылады

1. Алкилдигалогенидтерге мырыш тозаңының әсері. Мысалы, 1,3-дихлорпропаннан циклопропан алады

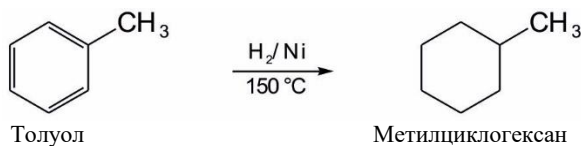


2.. Екі негізді қышқылдардың кальций тұздарының пиролизі. Пиролиздің өту схемасы:



Түзілген циклді кетонды сәйкес көмірсутекке дейін қалпына келтіреді.

3. Циклогексан және оның гомологтарын әдетте мұнайдан немесе бензол мен оның туындыларын сутектендіру арқылы алады:



4.3. ЦИКЛОАЛКАНДАРДЫҢ ФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Циклопропан, циклобутан – газдар; молекуладағы көміртек атомдары санымен қосындылары $n = 5 - 10$ – сұйықтықтар; жоғары циклоалкандар –

Циклоалкан	Формула	$t_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	d_4^{20}
Циклопропан	C_3H_6	-127,4	-33,3	0,689*
Циклобутан	C_4H_8	-90,2	12,9	0,703
Циклопентан	C_5H_{10}	-93,8	49,3	0,745
Циклогексан	C_6H_{12}	6,5	80,7	0,779

* -40 °C температурада.

қатты заттар (4.1-кесте); Циклоалкандардың қайнау және балу температуралары көміртек атомдарының саны бірдей алкандармен салыстырғанда жоғарырақ.

4.4. ЦИКЛОАЛКАНДАРДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

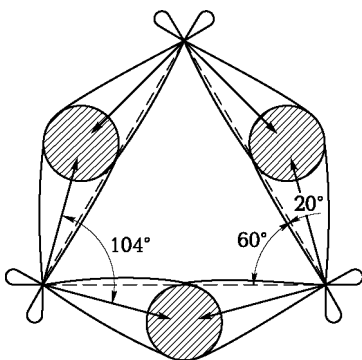
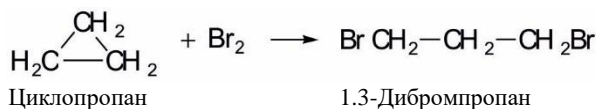
Циклдердің төзімділігі. Шағын циклдер ($n = 3, 4$) үлкен циклдермен салыстырғанда аз төзімді. Қалыпты циклдер ($n = 5 - 7$), орташа циклдер ($n = 8 - 11$) және үлкен циклдер ($n > 12$) айтарлықтай төзімдірек.

Циклопропандағы электрондық орбитальдерін жабу өзара итерілуі есебінен сәл сыртқа жылжытылған аумақта орын алады. Бұл ретте, C – C байланыстарының арасындағы бұрыш 60 бастап 104° дейін артады, алайда байланыстар ішінара шекті емес сипатқа ие болады, ол алкендердегі п-байланыстарға ұқсайды (4.1 сур.). Циклобутанда да п-байланыстар C – C осіне қатысты сәл иілген, алайда бұл ауытқу айтарлықтай азырақ. Үш мүшелі циклдің ғана жалпақ болып табылатыны анықталған, барлық қалған циклдердің құрылысы иілген болып табылады; оларды «банан» түрінде елестетуге болады (4.2 сур.).

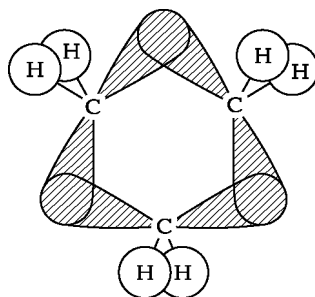
Химиялық қасиеттер. Химиялық сипаты бойынша шағын циклдер

қосылу реакцияларына бейім, соның нәтижесінде цикл ажырауы орын алады. Буындар саны көп циклдер алмасу реакцияларына бейім келеді.

Галогендену реакциялары. Циклопропан және оның туындылары циклдің үзілуімен бромды жеңіл қосып алады:

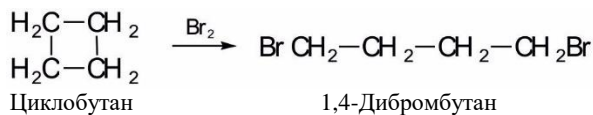


4.1-сурет. Циклопропанда п-байланыстардың қалыптасу схемасы

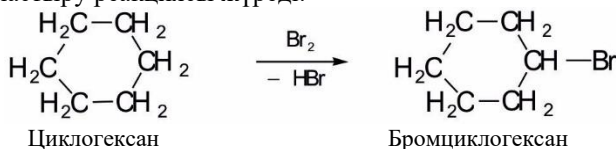


4.2-сурет. Циклопропанның «банан» түріндегі байланыстары

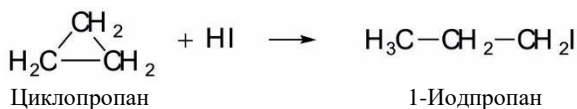
Циклобутан бромды қиынырақ – тек жоғары температурада ғана қосады:



Циклопентан және циклогексан жағдайларында сутек атомдарын галогенге алмастыру реакциясы жүреді:

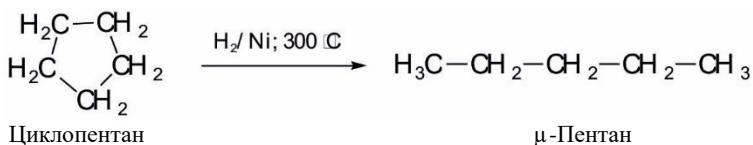
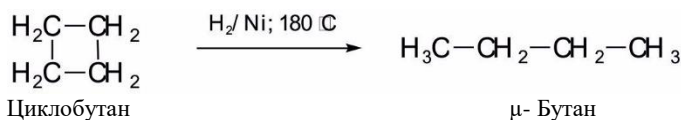
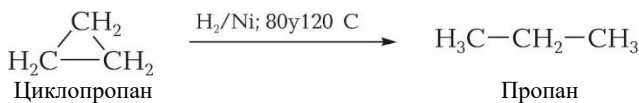


Гидрогалогендену реакциялары. Циклопропан галогенсутекті – иодосутекті циклді ажыратумен және пропилиодидтің түзілуімен жеңіл қосады:



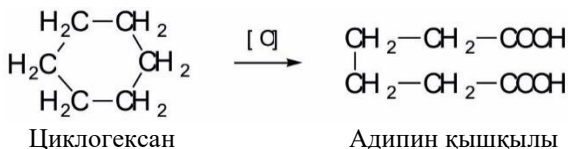
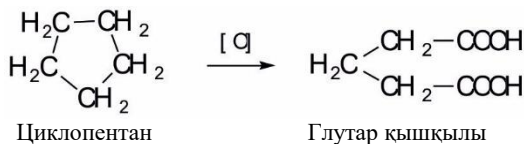
Циклобутанмен бұл реакция тек қыздыру кезінде жүреді. Циклопентан және жоғары циклдер галогенсутектерді қоспайды.

Сутектендіру реакциялары. Циклоалкандар $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{C}_5\text{H}_{10}$ сутектендіруге қосылу механизмі бойынша қабілетті, ал циклогексан C_6H_{12} – жоқ:

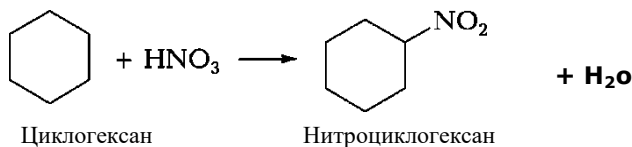


Циклогексан үшін бензолдың түзілуімен сутексіздендіру мүмкін:

Тотығу реакциялары. Шағын циклдер калий перманганатының ерітіндісімен $20 \text{ }^\circ\text{C}$ температурада тотығады. Одан күшті тотықтырғыштар әсерінде немесе қыздыру кезінде басқа да циклоалкандар тотығады. Бұл ретте көміртек атомдарының саны сондай екі негізді қышқылдар түзіледі:



Нитротоп енгізу реакциялары. М.И.Коновалов реакциясы жағдайларында азот қышқылының HNO_3 әсерімен (12 – 14%) гидрогексанның сутек атомын нитротоппен алмастыру орын алады:



4.5.

ЦИКЛОАЛКАНДАРДЫҢ ТАБИҒАТТА ТАБЫЛУЫ ЖӘНЕ ҚОЛДАНЫЛУЫ

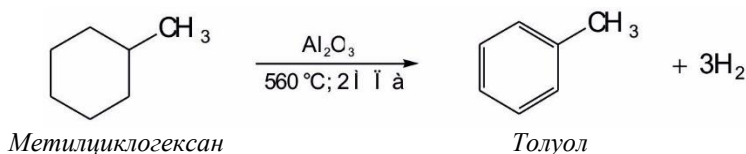
Табиғатта табылуы. Циклоалкандар кейбір мұнайдың (кавказдық, калифорниялық және басқа) құрамына кіреді. Алғаш циклоалкандар Баку мұнайында В.В. Марковниковпен анықталды, ол оларды *нафтендер* деп атады. Табиғатта әсіресе бес және алты мүшелі циклді қосындылар – циклопентан, циклогексан және олардың туындылары кең таралған. Циклоалкандар сондай-ақ өсімдіктердің эфир майларында кездеседі.

Қолданылуы. *Циклопропан* C_3H_6 – газ тәрізді зат ($t_{\text{кип}} = -34^\circ\text{C}$). Ауырттырмайтын зат ретінде пайдаланылады.

Циклопентан C_5H_{10} – сұйықтық ($t_{\text{пл}} = -93,8^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 49,3^\circ\text{C}$); мұнай құрамында болады. Мотор жанармайына қоспа ретінде, сонымен қатар, органикалық синтезде пайдаланылады.

Циклогексан C_6H_{12} – сұйықтық ($t_{\text{кип}} = 81^\circ\text{C}$); мұнай құрамында болады; бензолды никель немесе платина катализаторының үстінде сутектендіру арқылы алынуы мүмкін. Адипин қышқылы мен капролактама – найлон мен капронның синтетикалық талшықтарын өндіруге арналған жартылай өнімдерді синтездеу үшін пайдаланылады. Циклогексанның ең маңызды туындылары циклогексанол және циклогексанон болып табылады. Оларды еріткіштер ретінде пайдаланады. *Гидроароматты көмірсутектер* деп аталатын циклогексан және оның гомологтары жоғары температурада катализатордың қатысуымен ароматты қосындыларға айналуы мүмкін (Н.Д. Зелинский, 1911 ж.):

Катализатор ретінде сондай-ақ ұсақталған платинаны немесе палладийді пайдалануға болады. Бұл әдісті *катализдік сутегін шығару* деп атайды.



БАҚЫЛАУ ТАПСЫРМАЛАРЫ

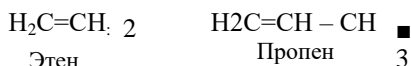
1. Циклоалкандар қатарының гомологиялық қатарының көмірсутектерінің жалпы формуласы қандай? C_4H_8 және C_5H_{10} құрамының изомерлік циклоалкандарының құрылымдық формулаларын жазыңыз. Оларға атау беріңіз.
2. C_6H_{12} құрамы изомерлерінің құрылымдық формулаларын жазыңыз. Оларға атау беріңіз. Қандай изомерлер алмастырушы топтар күйімен, қайсылары цикл құрылымымен ерекшеленетінін көрсетіңіз.
3. Металл натрийдің: а) 1,3-дибромпентанға; б) 2,4-дибромпентанға; в) 1,4-ди- бромгексанға; г) 2,5-дибромгексанға әсер етуі кезінде қандай заттар түзіледі?
4. Метилциклопропанды, метилциклобутанды және метилциклопентанды сутектендіру кезінде қандай заттар түзіледі? Көрсетілген қосындылардың қайсысы үшін сутектендіру реакциясы жұмсағырақ жағдайларда өтеді?
5. Циклопропанның, циклобутанның, метилциклобутанның және метилциклопентанның тотығу өнімдерінің формулаларын жазыңыз.
6. Циклогексан мен метилциклогексанның нитротоп енгізу реакцияларының теңдіктерін жазыңыз.

АЛКЕНДЕР (ЭТИЛЕН ҚАТАРЫНЫҢ ҚАНЫҚПАҒАН КӨМІРСУТЕКТЕРІ)

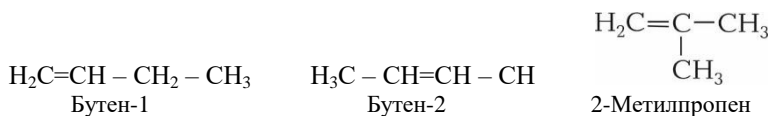
5.1. АЛКЕНДЕРДІҢ ГОМОЛОГИЯЛЫҚ ҚАТАРЫ, ИЗОМЕРИЯСЫ, НОМЕНКЛАТУРАСЫ

Алкендер (немесе *олефиндер*) деп молекулаларында көміртек атомдарының арасында қосарланған байланыс бар көмірсутектерді атайды. Алкендер қатарының қарапайым өкілі этен (этилен) C_2H_4 болып табылады. Этилен көмірсутектердің гомологиялық қатарының жалпы формуласы C_nH_{2n} , яғни циклоалкандар тәрізді. Солайша, алкандар мен циклоалкандар – әр түрлі гомологиялық қатарларға жататын изомерлер.

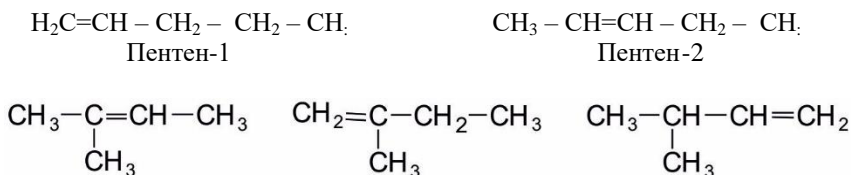
Изомерия. Алкендер үшін көміртек қаңқасының құрылысына байланысты изомерия және тізбектегі қосарланған байланыс күйімен себептелген изомерия мүмкін. Алкендердің гомологиялық қатарының бірінші екі өкілі – этен және пропеннің (пропиленнің) изомерлері жоқ; олардың құрылысын тек бір формуламен көрсетуге болады:



C_4H_8 алкені үшін үш изомер мүмкін. Бірінші екі изомер тарамдалмаған тізбектегі қосарланған байланыс күйімен, үшіншісі – тізбек сипатымен ерекшеленеді:



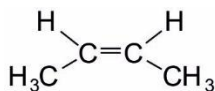
Алкен C_5H_{10} бес изомері бар:



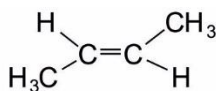
2-Метилбутен-2 2-Метилбутен-1 3-Метилбутен-1

Алкендер үшін изомерияның тағы бір түрі мүмкін – *геометриялық изомерия*. Геометриялық изомерия кеңістіктегі изомерияның түрлерінің бірі болып табылады.

Бірдей алмастырғыштар қосарланған байланыстан бір жақта орналасқан изомерлерді *цис-изомерлер*, әр жақта орналасқандарды – *транс-изомерлер* деп атайды. (5.1 сур.):



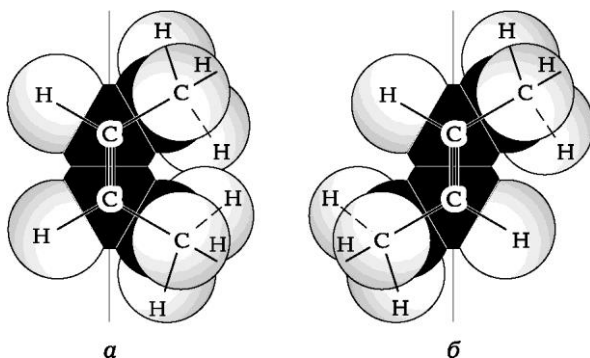
Цис-Бутен-2



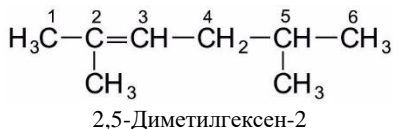
транс-Бутен-2

цис-Изомер және транс-изомер көптеген физикалық және химиялық қасиеттермен ерекшеленеді.

Номенклатура. Жүйелі номенклатураға сәйкес алкендер атаулары *-ан* жұрнағын *-ен* жұрнағына ауыстырумен, сәйкес алкандар атауларынан құралады. Мысалы, этан – этен, пропан – пропен және т.б. Бас тізбектің міндетті түрде қос байланысы болуы тиіс. Бұл тізбекті нөмірлеу қос байланыс жақын ұшынан бастайды. Қос байланыс күйін белгілейтін санды әдетте тізбек атауынан кейін қояды; мысалы, пентен-1, пентен-2 және т.б. Атауын құрудың қалған тәртібі алкандар жағдайындағы тәрізді:

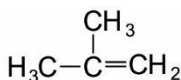
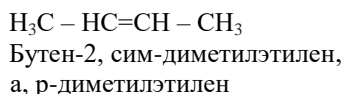
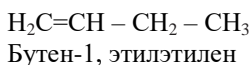


5.1-сурет. Бутен-2 кеңістікті (геометриялық) изомерлерінің үлгілері: *a* – цис-изомер; *б* – транс-изомер

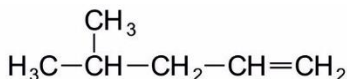


Қарапайым құрылымды алкенденді алкандарда *-ан* жұрнағын *-илен* жұрнағына ауыстыру арқылы жиі атайды: этан – этилен, пропан – пропилен және т.б.

Оңтайлы номенклатура алкендерді құрамында сутек атомдарының орнында көмірсутек радикалдары бар этилен туындылары ретінде қарастырады; қажет жағдайда а және р грек әріптерімен белгілеп, этилен топтамасының әр түрлі атомдарының радикалдары күйін нақтылайды, мысалы:

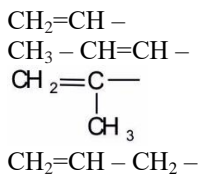


2-Метилпропен-1, асим-
диметил-этилен, диметилэтилен



4-Метилпентен-1, изобутил-
этилен

Алкендердің ең жиі кездесетін радикалдарының кейбір атаулары:



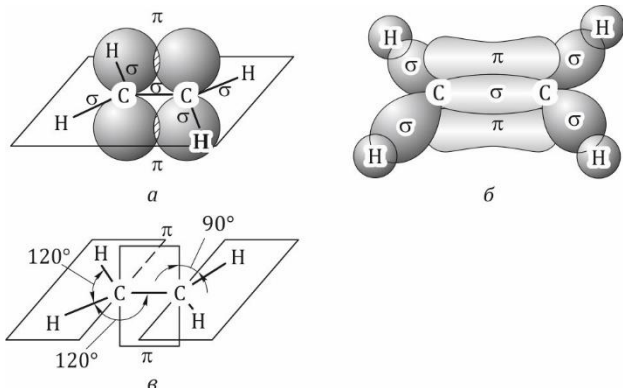
винил
пропенил
изопропенил

аллил

5.2. ЭТИЛЕН МОЛЕКУЛАСЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫСЫ

Алкендер құрылысына тән ерекшелігі – молекулада бір қосарланған көміртек-көміртекті байланыстың болуы.

Қос байланыстағы көміртек атомдары sp^2 -сутектендіру күйінде болады, олардың әрбіреуі бір жазықтықта 120° бұрышында жататын үш ст-байланысты түзеді. р-электрондардың гибридтелмеген орбитальдері ст-байланыстар жазықтығына перпендикуляр орналасқан және «бүйір» жабылу нәтижесінде п-байланыс деп аталатын екінші байланысты түзеді. п-байланыстың электрондық бұлты ішінара көміртек атомдары жатқан жазықтықтың үстінде, ішінара



5.2-сурет. Структура этилена:

а – σ -связи и p -электронные облака; б – σ - и π -связи; в – геометрия молекулы

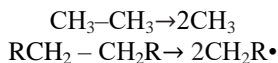
жазықтықтың астында орналасқан. Солайша, қос байланыс σ - және π -байланыстар үйлесуі болып табылады. π -байланысты құратын сутектендірілмеген p -орбитальдердің «бүйір» жабылуы көміртек атомдарын жақындастырады. $C=C$ қос байланысының ұзындығы 0,133 нм тең. Этилен молекуласындағы атомдар мен байланыстардың орналасу схемасы 5.2 сур. келтірілген.

5.3.

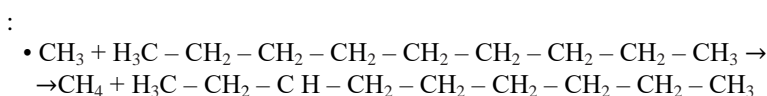
АЛКЕНДЕРДІ АЛУ ТӘСІЛДЕРІ

Крекинг. Мұнай құрамындағы алкандар крекингі алкендер алудың өнеркәсіптік тәсілі болып табылады.

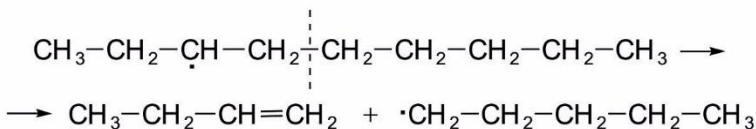
Жоғары алкандар жоғары температуралар (400 – 700 °C) әсерімен ыдырайды. Ыдырау реакциясы бос радикалдардың пайда болуымен өтеді:



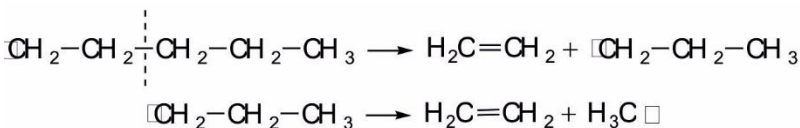
Пайда болған радикал ($\cdot \text{CH}_3$, $\cdot \text{CH}_2\text{R}$) жоғары алкан молекуласына шабуыл жасап, сутек атомын тізбек соңынан алшақтағы көміртектің үшінші немесе екінші атомын үзіп алады. Нонан жағдайында үдеріс келесідей өтуі мүмкін



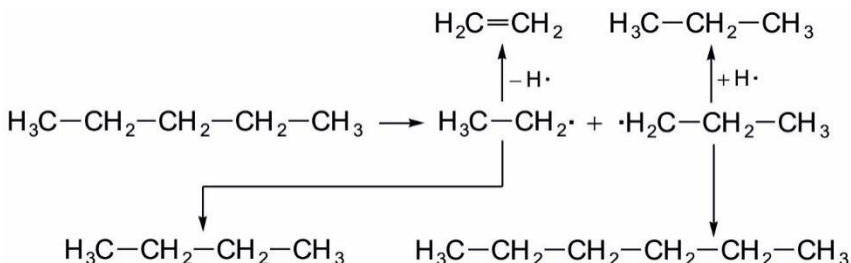
Содан кейін p -күйіндегі молекуланың жұпталмаған электронды артатын көміртек атомына үзілуі орын алады, бұл ретте алкен және жаңа радикал пайда болады:



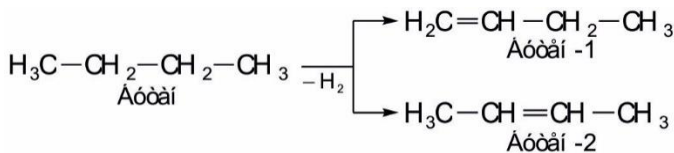
Көп қайталанатын β -ыдырау алкендердің, оның ішінде, этиленнің көп көлемінің түзілуіне әкеледі:



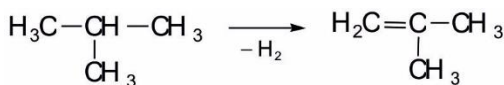
Сонымен бір уақытта төмен алкандар мен сутек түзіледі:



Өнеркәсіпте алкандардың сутегін шығару. Алюмохромокалий катализатордың (K_2O , Cr_2O_3 , Al_2O_3) қатысуымен $560 - 620^\circ\text{C}$ температурада н-бутаннан бутилендер алынады:



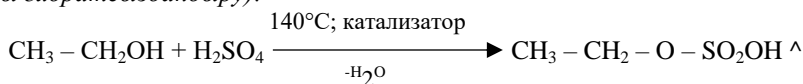
Изобутан жағдайында бұл үдеріс одан да жеңіл өтеді:



Изобутан

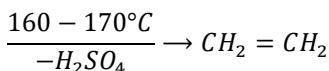
2-Метилпропен

Спирттерді гидратсыздандыру. Катализаторлар – күкірт немесе фосфор қышқылдары, Al_2O_3 , $ZnCl_2$ және басқалар пайдаланылады. (сұйық фазалы гидратсыздандыру):



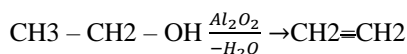
Этил спирті

Этилкүкірт қышқылы

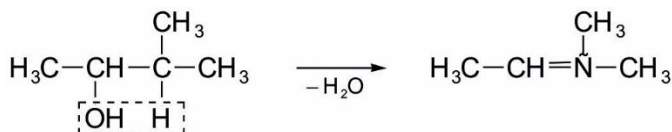


Этилен

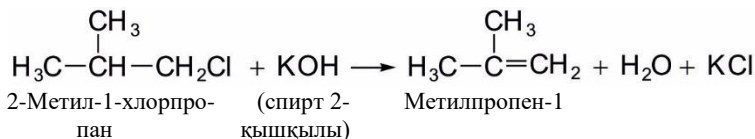
Этиленді сондай-ақ, этил спиртінің буларын Al_2O_3 катализаторының үстімен $380 - 400^\circ C$ температурада өткізу арқылы алуға болады (бу фазалы гидратсыздандыру): Al_2O_3



Спирттерді гидратсыздандыру кезінде сутек атомы көміртектің ең аз сутектендірілген, яғни, үшінші немесе екінші атомынан ең жеңіл ажырайды (А. М. Зайцев ережесі):

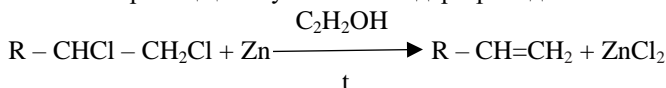


Дегидрогалогенирлеу. Бұл үдеріс алкилгалогенидтерге калий гидроксидінің спиртті ерітіндісі әрекет еткен кезде орын алады:



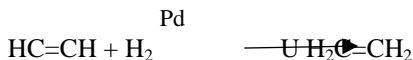
Зайцев ережесіне сәйкес сутек атомы ең аз сутектендірілген көміртек атомынан ажырайды.

Дегалогенирлеу. Көміртектің көршілес атомдарында галоген атомдары бар алкилдигалогенидтерге мырыш немесе магний әрекет етуі жағдайында, C_2H_5OH этил спиртінің қатысуымен алкендер түзіледі: C және OH



Іріктемелі сутектендіру. Катализатордың қатысуымен іріктемелі сутектендіру

өтеді:



5.4. АЛКЕНДЕРДІҢ ФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Қатардың бірінші үш мүшесі ($n = 2 - 4$) газдар, $\text{C}_5\text{H}_{10} - \text{C}_{17}\text{H}_{34}$ – сұйықтықтар, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ және содан кейін – қатты заттар болып табылады. Барлық алкендердің салыстырмалы тығыздығы бірден кем, тән иісі бар, суда нашар, алайда, сәйкес алкандардан жақсы ериді (5.1-кесте);

5.1 - кесте. Кейбір алкендердің физикалық қасиеттері

Алкен	Фo рмула	U , °C	t°C кип	df
Этен (этилен)	C_2H_4	169,1	103,7	0,5700
Пропен (пропилен)	C_3H_6	187,6	47,7	0,6100*
Бутен-1 (бутилен)	C_4H_8	185,3	6,3	0,5951
цис-Бутен-2	C_4H_8	138,9	3,7	0,6213
транс-Бутен-2	C_4H_8	105,5	0,9	0,6042
2-Метилпропен-1 (изобутилен)	C_4H_8	140,4	7,0	0,6260

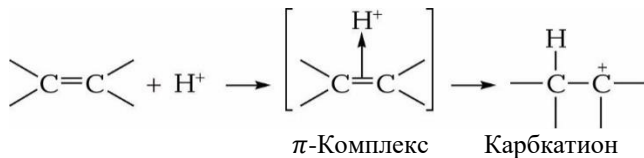
* -47,7 °C қайнау температурасында.

5.5. АЛКЕНДЕРДІҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

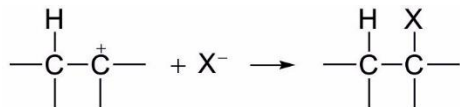
Алкендердің химиялық қасиеттерін қос көміртек-көміртек байланыстың болуы анықтайды. п-байланыс электрондары ст-байланыс электрондарына қарағанда шабуыл жасаушы реагент үшін қолжетімдірек. п-байланыстың үзілуі нәтижесінде босаған көміртек атомдарының валенттіліктері реагент молекуласының атомдарын немесе атомдар топтарын қосуға шығындалады.

Қосып алу реакциялары. Қосып алу реакцияларының көпшілігі гетеролитикалық тип бойынша өтеді және *электрофильді қосылу* (A_E) реакцияларына жатады. Мұндай реакциялардың шешуші кезеңі электрофиль бөлшектің қос байланыстың п-электрондық бұлтымен өзара әрекеттесуі болып

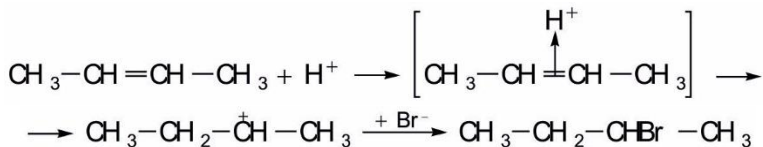
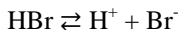
табылады. Электрофиль бөлшек ретінде жиі минералды қышқылдардың (НО, НВг, Ш, Н⁺О₄) диссоциациясы кезінде түзілетін Н⁺ протоны әрекет етеді. Электрофиль бөлшек оң зарядының арқасында π-кешен түзе отырып, π-байланыс электрондарымен өзара әрекеттеседі. Содан кейін бұл бөлшек π-байланыс электрондарының қатысуымен көміртектің қанықпаған атомдарының бірімен σ-байланыс құрады. Электронынан айрылған көміртектің көршілес атомы оң зарядқа ие болады. Бүкіл бөлшек карбкатионға айналады:



Екінші кезеңде карбкатион екінші σ-байланысты құрып, X⁻ анионмен әрекеттеседі. Нәтижесінде қосылудың түпкілікті өнімі түзіледі:

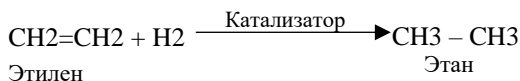


Бромсутектің бутен-2 қосылуының A_E реакциясының мысалын қарастырайық



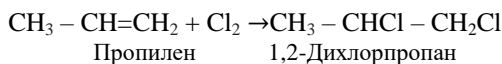
Реакция жылдамдығы карбкатионның түзілуімен протонның қосылу кезеңімен анықталады.

Сутектендіру реакциялары (сутекті қосу). Алкендер, сутекті катализаторлар (P⁺ Pd) қатысуымен 20 °С температурада қоса отырып, қаныққан көмірсутектерге ауысады:

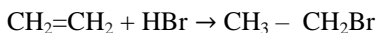


Егер катализатор ретінде ұнтақталған никель пайдаланылса, реакция 150 – 300 °С температурасында өтеді (*Сабатье реакциясы*).

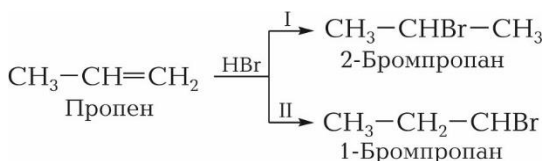
Галогендену реакциялары (галогендерді қосу). Бұл ретте әр түрлі көміртек атомдарымен галоген атомдары бар алкилгалогенидтер түзіледі:



Гидрогалогендену реакциялары (галогенсутектерді қосу). Реакция нәтижесінде алкилгалогенидтер түзіледі:

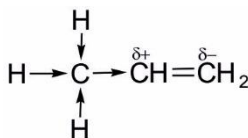


Симметриялы емес алкендер жағдайында галогенсутектерді қосу әр түрлі өтуі мүмкін:

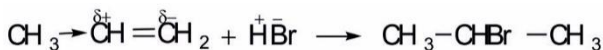


В. В. Марковников ережесі: галогенсутектерді симметриялы емес алкендерге қосу кезінде сутек атомы қос байланыс орнымен ең көп сутектендірілген көміртек атомына, ал галоген атомы – ең аз сутектендірілген көміртек атомына қосылады. Пропилен жағдайында гидрогалогендену I реакция бойынша өтеді.

Электрондық теория тұрғысынан Марковников ережесін келесідей түсіндіруге болады: пропилен молекуласында +Т-әсерді білдіретін метил тобының әсерімен, π-байланыстың электрондық бұлты көміртектің тізбектегі соңғы атомы жағына жылжу орын алады

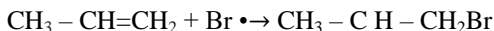
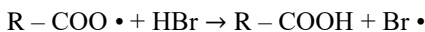
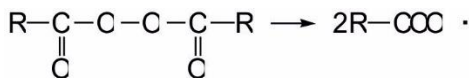


Мұндай молекуланың галогенсутекпен әрекеттесуі жағдайында қосылу келесі схема бойынша өтеді:



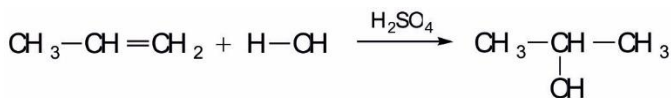
Егер реакция радикал механизм бойынша (пероксид қосындылар немесе оттек қатысуымен) өтсе, бромсутекті қосу тәртібі Марковников ережесіне кері

болады (*Караитың пероксидті әсері*, 1933 ж.):

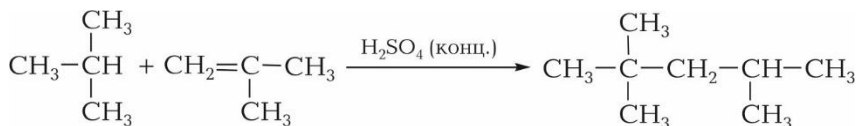


Пероксидті әсер тек бромсутекті қосу жағдайына ғана қатысты. HF, HI, H⁺O₄, H₂O молекулаларының және ішінара HO алкендеріне пероксидтердің қатысуымен қосылу Марковников ережесімен өтеді.

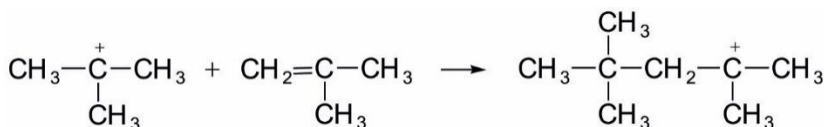
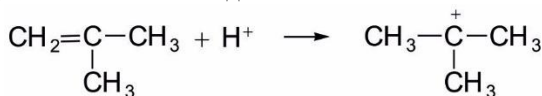
Гидраттану реакциялары (су қосылуы). Су алкендерге катализатордың (қойылтылған H⁺O₄, Al₂O₃ және басқалар) қатысуымен, спирттердің түзілуімен қосылады. Реакция Марковников ережесіне сәйкес өтеді:

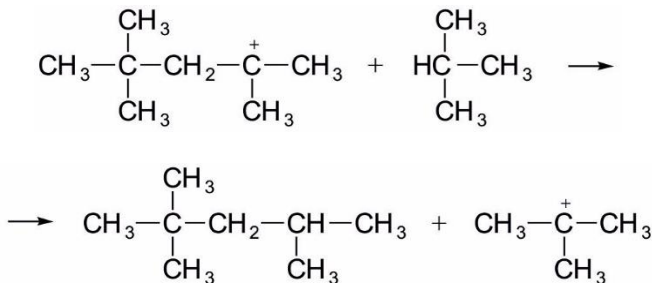


Алкилдену реакциялары. *Алкилдену* – көмірсутек радикалдарын (алкилдерді) органикалық қосындылар молекулаларына енгізу. Алкилдеуші заттар ретінде алкилгалогенидтер, шекті емес көмірсутектер, спирттер және басқа органикалық заттар пайдаланылады. Мысалы, қойылтылған күкірт қышқылының қатысуымен изобутанның изобутиленмен алкилденуі үдерісі белсенді өтеді:



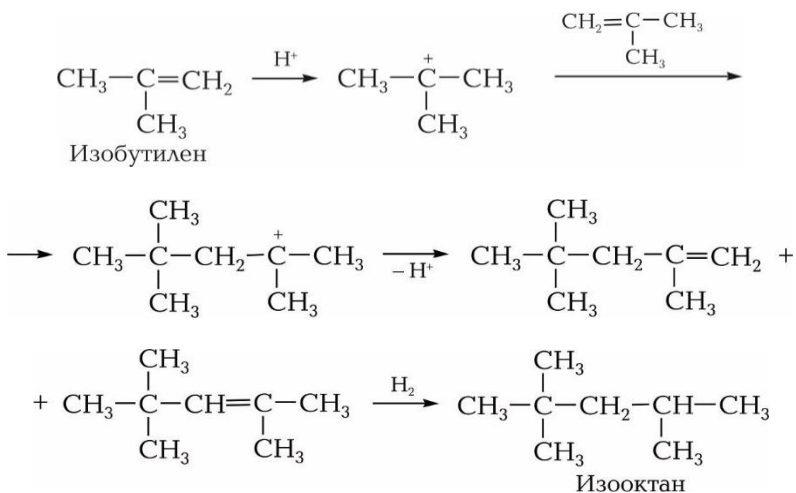
Бұл реакция механизмі келесідей:



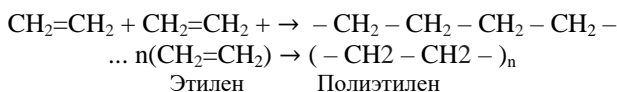


Алынатын тарамдалған алкандар – іштен жану қозғалтқыштарына арналған жанармайдың құнды компоненттері.

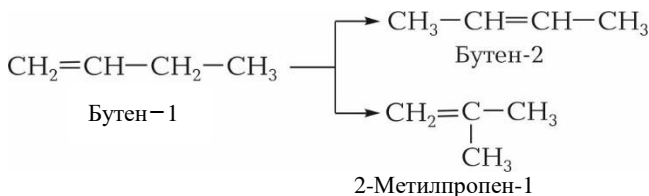
Полимерлену реакциялары. Алкендер молекулалары өзара реакцияларға түсуі мүмкін. Жеке жағдай – қойылтылған күкірт қышқылының әсерімен 2-метилпропеннің (изобутиленнің) *димеризация* (екі еселену) реакциясы (А. М. Бутлеров). Күкірт қышқылында изобутилен молекуласы протонды қосады. Пайда болған карбокатион алкеннің екінші молекуласының қос байланысы арқылы қосылады. Кейінгі сутектендіру кезінде изооктан алынады:



Полимерлеу реакциясы бойынша *полимерлерді* – молекулалық салмағы жоғары қосындыларды алуға болады:



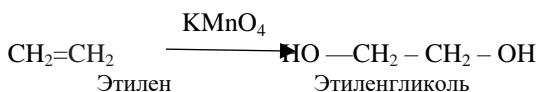
Изомеризация реакциялары. Изомеризация қыздыру немесе катализатордың (AlO₃) қатысуы жағдайларында орын алады:



Тотығу реакциялары. Ең қатаң жағдайларда, ауада жандырған кезде, алкендер көміртек диоксидіне және суға айналады:

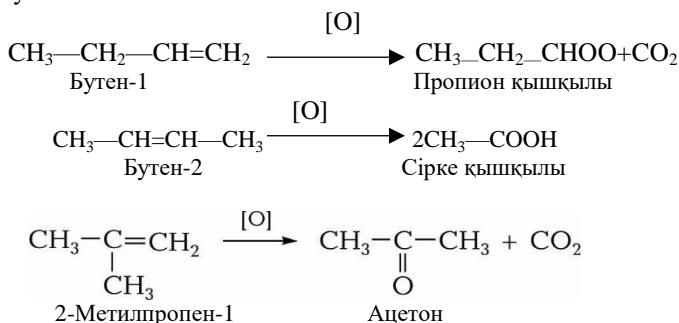


Жұмсағырақ жағдайларда тотығу ең алдымен қос байланыс орнынан басталады. Калий перманганатының сілтілі ерітіндісімен ұқыпты тотықтыру екі атомды спирттер – гликольдердің пайда болуына әкеледі:



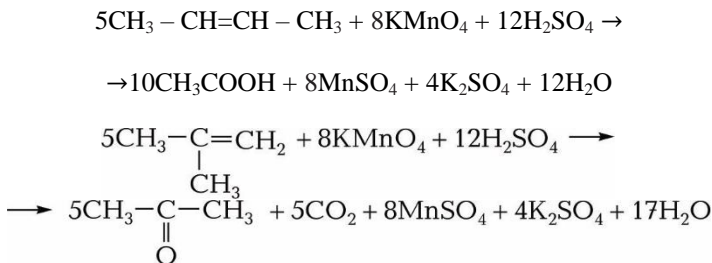
Бұл реакцияны орыс химигі Е. Е. Вагнер ашты. Реакция жылдам өтеді, калий перманганаты ерітіндісінің түссізденуі байқалады. Бұл үдеріс қос байланысқа сапалық реакция қызметін атқарады.

Екпіндірек тотықтырғыштардың (калий перманганатының қышқыл ерітіндісі, хром қоспасы) әрекет етуінде алкен молекуласы қос байланыс орнынан тотықтандыратын ыдырауы орын алады, мысалы, үш изомерлік бутеннің тотығуы:



Егер қос байланыс ұштық болса (бірінші және үшінші реакция), тотығу кезінде карбон қышқылымен немесе қандай да басқа өніммен бірге көміртек диоксиді түзіледі. Егер алкен құрылымы $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$ (екінші реакция) түрінде болса, тек карбон қышқылдары түзіледі. Егер қос байланысы бар көміртек атомында сутек болмаса, тотығу нәтижесінде кетондар пайда болады (үшінші реакция).

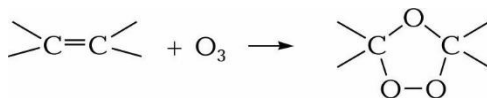
Алкендердің тотықтырғыштармен реакциясының мысалы:



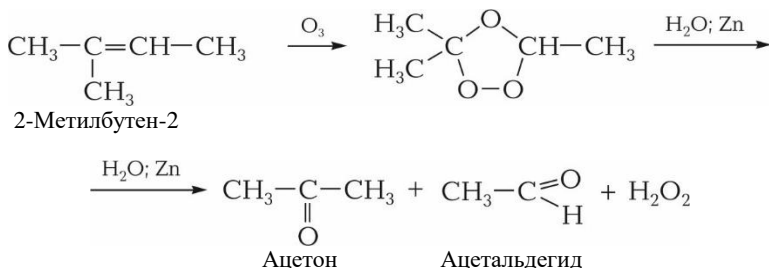
Ауа оттегімен катализдік тотығу а-оксидтердің түзілуіне әкеледі:



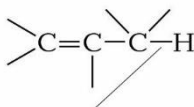
Озондау реакциялары. Алкендер озонмен жеңіл әрекеттеседі, нәтижесінде *озонидтер* деп аталатын циклдік пероксидтер түзіледі:



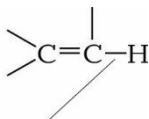
Озонидтер – тұтқыр сұйықтықтар немесе қатты заттар. Олар өте тұрақсыз, жеңіл жарылады. Әдетте оларды ажыратпай, бірден алынғаннан кейін сумен ыдыратады. Солайша, 2-метилбутен-2 озондау кезінде алдымен оның озониді, содан кейін сумен ыдырату кезінде – кетон және альдегид пайда болады:



Алмасу реакциялары. Реакцияны бұл фазасында 400 – 500 °С температурасында өткізу жағдайында алкендер алмасу реакцияларына түсуі мүмкін. Ең жеңіл қос байланысқа қатысты а-көміртекті атомның сутек атомы алмастырылады:

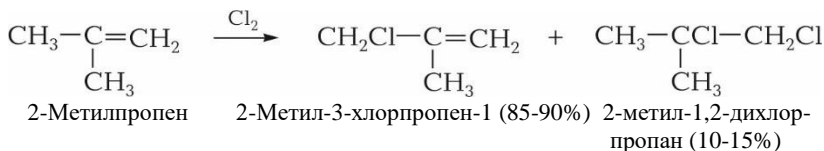


Энергия связи
322 қДж/моль



Энергия связи
435 қДж/моль

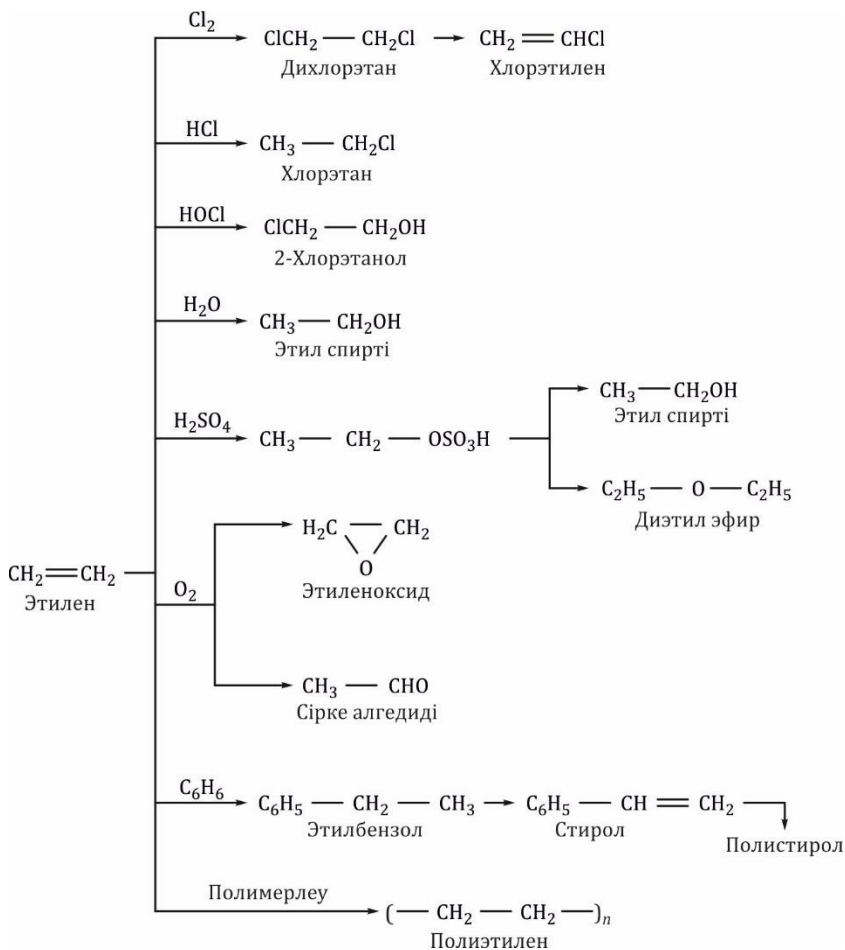
Мысалы, 2-метилпропен хлор әсерінде тек шамалы дәрежеде дихлоралмастырылған туындыға айналады (10 – 15 %); бас өнім (85 – 90 %) шекті емес қосынды болады:



5.6. АЛКЕНДЕРДІҢ КЕЙБІР ӨКІЛДЕРІ

Этен (этилен) C_2H_4 – газ, суда аз (судың 1 көлемінде 0°C температурада этиленнің 0,25 көлемі ериді), жақсырақ – этил спиртінде ериді (спирттің 1 көлемінде – 3,6 көлем); метанға қарағанда жарық жалынмен жанады, себебі этилендегі көміртек құрағы жоғарырақ болып келеді. Этилен образуется органикалық заттарды құрғақтай айдау кезінде пайда болады. Біздің елде барлық дерлік этиленді (80 % артық) бензин перолизімен, шамамен 10 % – этаннан сутекті шығару арқылы алады.

Этилен өнеркәсіптік органикалық синтезге арналған маңызды жартылай өнімдердің бірі болып табылады. Этиленді техникалық пайдаланудың маңызды бағыттары 5.3 сур. келтірілген.



5.3-сурет. Этиленді техникалық пайдалану

Пропен (пропилен) C_3H_6 – түссіз газ; өнеркәсіпте мұнай крекингі газдарынан немесе пропаннан сутек шығарудан алынады. Зертханалық жағдайда полипропиленді пропилен немесе изопропил спиртiнiң буларын алюминий оксидiнiң үстiмен 300 – 400 °С температурада өткiзу арқылы алуға болады. Пропилен изопропилбензолды, сонымен қатар, н-бутанолды, полипропилендi, акрилонитриддi, глицериндi, аллилхлоридтi, изопропил спиртiн, синтетикалық каучукту алы үшiн пайдаланады.

Бутен-1, бутен-2 және 2-метилпропен-1 (изобутилен) C_4H_8 мұнай крекингі және пиролизді газдарынан, сонымен қатар, табиғи газдардан бөлуге болады.

Бутен-1 бутадиен-1,3 және изооктанды алу үшін қолданылады. Изабутиленнен изооктан және изопрен алынады.

БАҚЫЛАУ ТАПСЫРМАЛАРЫ

1. C_5H_{10} құрамының барлық изомерлік алкендерінің құрылымдық формулаларын жазыңыз. Оларға рационалды және халықаралық номенклатураға сай атау беріңіз. Қандай изомерлердің көміртек қаңқасымен, қандайлары – қос байланыс күйімен ерекшеленетінін көрсетіңіз.
2. Транс-2-метилгексен-3 және цис-пентен-2 құрылымдық формулаларын жазыңыз.
3. Пентан және 2-метилпентаннан катализдік сутек шығару кезінде қандай заттар алуға болады?
4. Бромсутектің үшметилэтиленге электрофильді қосылуы реакциясының механизмін түсіндіріңіз.
5. Әр түрлі жағдайлардағы бутен-1 және бутен-2 тотығуы реакцияларының теңдіктерін жазыңыз:
 - а) ауада жану;
 - б) сұйылтылған (1%-го) $KMnO_4$ ерітіндісінің әрекеті;
 - в) қойылтылған $KMnO_4$ ерітіндісінің қышқыл ортада қыздыру кезіндегі әрекеті.
6. 3,4-ди- метилгексен-2 және 3,4-диметилгексен-3 озондау кезінде қандай заттар түзіледі?
7. Салмағы 7 г этилен көмірсутегі бромның салмақ үлесі 2,5% 640 г бром суын түссіздендіреді. Алкеннің молекулалық формуласын анықтаңыз.

АЛКИНДЕР (АЦЕТИЛЕН ҚАТАРЫНЫҢ ҚАНЫҚПАҒАН КӨМІРСУТЕКТЕРІ)

6.1. АЛКИНДЕРДІҢ ҚҰРЫЛЫМЫ, ИЗОМЕРИЯСЫ ЖӘНЕ НОМЕНКЛАТУРАСЫ

Молекулалары үштік байланыстан тұратын шектелмеген көмірсутектерді *ацетилендік көмірсутектер*, немесе *алкиндер* деп атайды.

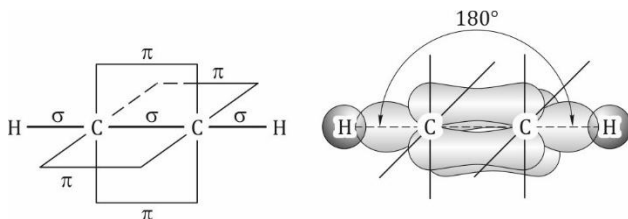
Алкиндердің жалпы формуласы – $C^{\wedge\wedge}$.

Алкиндердің құрылысы. Үштік байланыс түзетін көміртек атомдары *sp*-гибридтену қалпында тұрады. Үштік байланыс бір *σ*- және екі *π*-байланыстардың қосылысы болып табылады. 6.1-суретте ацетилен молекуласындағы байланыстардың орналасуы көрсетілген. Үштік байланыс түзілгенде көміртек атомдары қос байланыс түзілгенге қарағанда көбірек жақындасады; үштік көміртек-көміртекті байланыстың ұзындығы 0,120 нм.

Этин (ацетилен) молекуласы сызықтық. C_2H_2 молекуласын түзетін барлық төрт атом бір сызықта орналасады.

Алкиндер изомерлері. Ацетилен көмірсутектердің изомериясы көміртекті тізбектің құрылымымен және үштік байланыстың қалпымен түсіндіріледі, бұл жағынан олар алкендерге ұқсас.

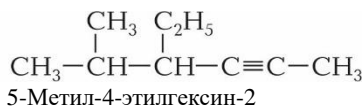
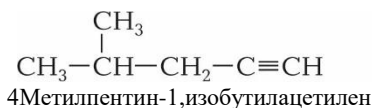
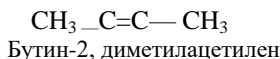
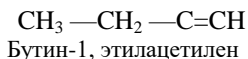
Алкиндердің номенклатурасы. Алкиндердің атауларын құру принципі алкендерге ұқсас.



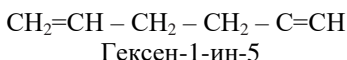
6.1-сурет. Ацетилен құрылымы

Рационалды номенклатураға сәйкес алкиндерді туынды ацетилендер ретінде қарастырады. Жүйелік номенклатураға сәйкес алкиндердің атауларының *-ин* суффиксі бар. Атауды құрастыру кезінде басты тізбекті таңдауды және көміртек атомдары тізбегінің нөмірленуінің басын үштік байланыс анықтайды,

мысалы



Егер молекулада бір мезгілде үштік және қос байланыс болса, онда нөмірленудің басын қос байланыс анықтайды:



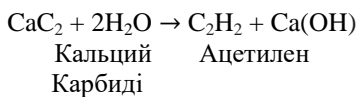
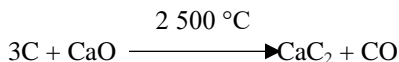
Ең жиі кездесетін алкиндер радикалдарының атаулары:



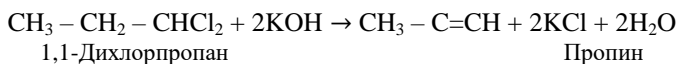
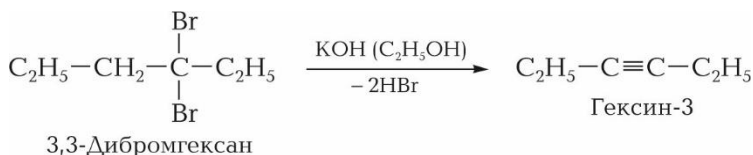
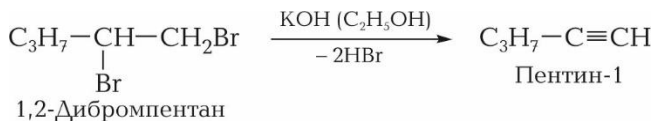
6.2. АЛКИНДЕРДІ АЛУ ТӘСІЛДЕРІ

Алкиндерді алу үшін бірқатар зертханалық және өнеркәсіптік тәсілдер қолданылады.

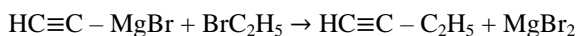
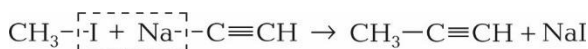
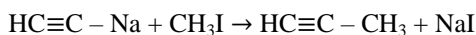
1. Кальций карбидін сумен ыдырату – ацетилен алу тәсілі. Кальций карбиді көмір қоспасы мен сөнбеген ізбесті электр пештерде қыздыру арқылы синтездейді:



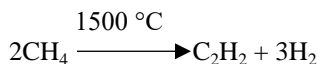
2. Калий гидроксидінің немесе натрий амидінің спирт ерітіндісінің алкилдигалогенидтерге әсері. Бастапқы алкилдигалогенидтерде көміртектің көршілес атомдарында немесе көміртектің бір атомында галоген атомдары болуы мүмкін:



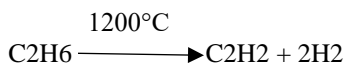
3. Натрий немесе магний алкилгалогенидтерінің және ацетиленидтердің өзара әрекеттесуі; мысалы:



Бұл тәсіл қарапайым алкинді күрделі алкинге аударуға мүмкіндік береді.
4. Мұнай көмірсутектердің термиялық ыдырауы (крекинг):



Немесе метан қоспасының оның гомологтарымен пиролизі:



6.3. АЛКИНДЕРДІҢ ФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Ацетилен көмірсутектер $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{C}_4\text{H}_6$ – газдар; $\text{C}_5\text{H}_8 - \text{C}_{15}\text{H}_{28}$ – сұйықтықтар; жоғары алкиндер ($n > 16$) – қатты заттар.

Ацетилен қарапайым жағдайда – газ. Қатты күйеленген жалынмен жанады. Таза ацетиленнің иісі жоқ.

Алкиндердің қайнау температуралары мен тығыздықтары сәйкес алкендерге қарағанда жоғары. Осылайша, этен $-103,7\text{ }^\circ\text{C}$ температурада, этин $-83,6\text{ }^\circ\text{C}$ температурада; пропен және пропин – сәйкесінше $-47,7$ және $-23\text{ }^\circ\text{C}$

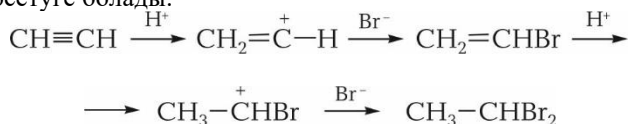
температурада қайнайды.

Төменгі алкиндердің судағы ерігіштігі сәйкес алкендерге және алкандарға қарағанда бірқатар жоғары, бірақ сонда да аз. Алкиндер органикалық еріткіштерде жақсы ериді.

6.4 АЛКИНДЕРДІҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

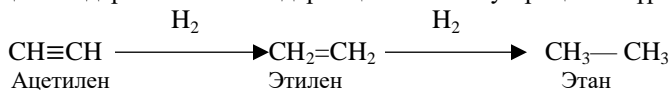
Алкиндердің химиялық қасиеттері үштік байланыстың табиғатымен, sp-гибридтену күйіндегі көміртек атомдарының ерекшеліктерімен түсіндіріледі.

Қосылу реакциялары. Алкендер сияқты алкиндердің қатысуымен өтетін қосылу реакциялары электрофилдік механизм A_E бойынша өтеді, бірақ екі кезеңде тізбектей өтеді. Алдымен туынды алкендер түзіліп, үштік байланыс бойынша қосылу, содан кейін – туынды алкандар түзіліп, қос байланыс бойынша қосылу өтеді. Ацетиленнің бромсутекпен реакциясының механизмін A_E былай көрсетуге болады:

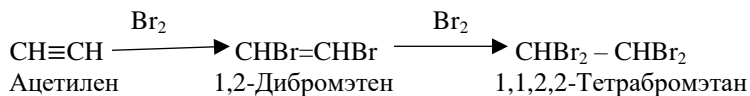


p-байланыс электрондары көміртек атомдарының ядроларында шоғырланғандықтан және реагенттердің шабуылына қолжетімділігі аз, ацетилен көмірсутектері үшін тән электрофилдік реакциялар алкендер үшін өтетін реакцияларға қарағанда баяулау өтеді.

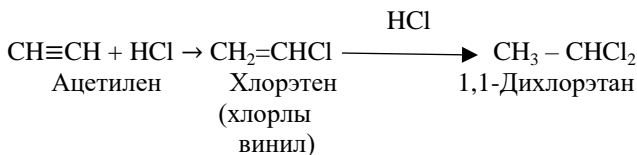
Гидрирлеу реакциялары. Катализаторлардың (Pt, Pd, Ni) қатысуымен алкиндердің алкендерге және алкандарға қалпына келу процесі жүреді.



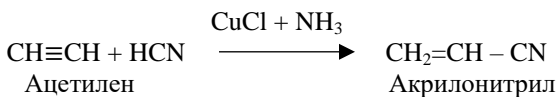
Галогенирлеу реакциялары. Галогеннің ацетиленге қосылуы этиленге қосылуына қарағанда аз жылдамдықпен өтеді:



Гидрогалогенирлеу реакциялары. Алкендер жағдайында галогенсутектердің қосылуы жеңілрек өтеді. Галогенсутектің екінші молекуласы Марковников ережесіне сәйкес қосылады:



Көгертетін қышқылды қосу реакциясы. Ацетиленге көгертетін қышқылды қосу нәтижесінде акрилонитрилдердің шектелмеген қосылысы түзіледі:

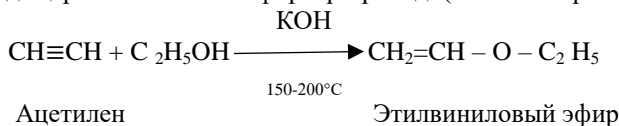


Судың қосылу реакциясы (М.Г.Кучеров реакциясы, 1881ж.). Осы реакцияның катализаторы сынап тұздары (II) болып табылады. Тұрақсыз аралық қосылыс сірке альдегидіне қайта топтасады:

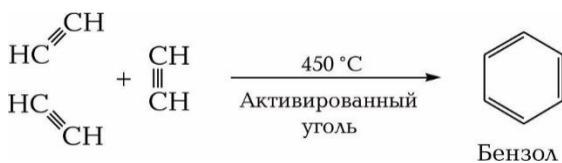


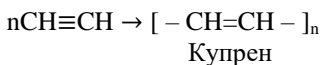
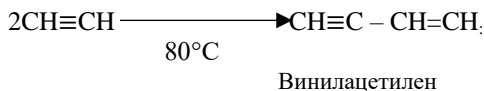
Кучеров реакциясы жағдайында барлық қалған алкиндерден кетондар түзіледі.

Спирттердің қосылу реакциялары. Ацетилен спирттермен өзара әсерлескен кезде қарапайым винил эфирлер түзіледі (А. Е. Фаворский):

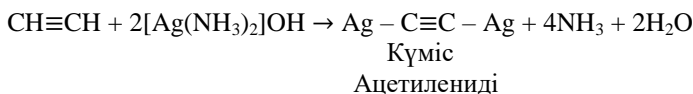


Полимерлену реакциялары. Ацетилен көмірсутектер реакция жағдайларына байланысты полимерленудің сызықтық немесе циклдік өнімдерін түзуге қабілетті. Реакцияға қатысатын молекулалар санына байланысты полимерлер түзілетін димеризация, тримеризация және полимеризация болып бөлінеді:



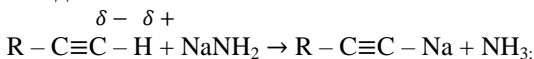


Алмасу реакциялары. Ацетиленге күміс тотығының аммиакты ерітіндісі әсер еткенде күміс ацетилениді түзіледі:

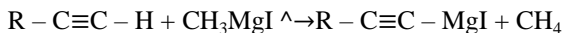


Ацетиленидтердің түзілуі – үштік байланысқа сапалы реакция.

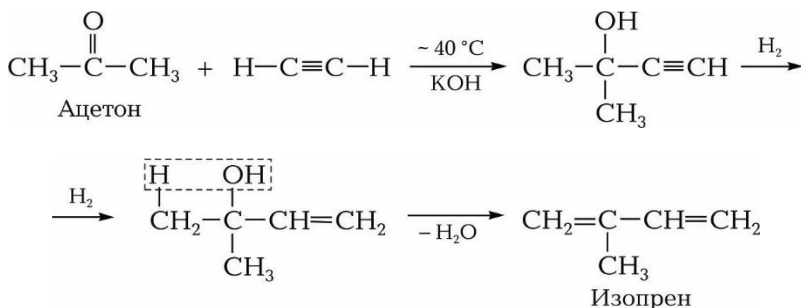
Сутек атомын сілтілі металмен ауыстыру сұйық аммиакта натрий амидінің әсерімен өтеді:



Алкин бұл жерде қышқыл ретінде қолднылады және протонды күшті негізге береді. Магний органикалық қосылыстар әсер еткенде магний ацетиленидтер түзіледі:

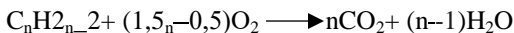


Карбонилді қосылыстары бар конденсация реакциялары. Бұл реакциялардың тәжірибелік маңызы зор. Мысалы, ацетилен мен ацетоннан изопрен алуға болады (А. Е.Фаворский реакциясы):

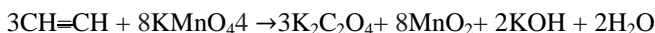


Тотығу реакциялары. Алкиндер молекуланың үштік байланыс бойынша ішінара немесе толық үзілуімен тотығады.

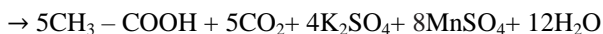
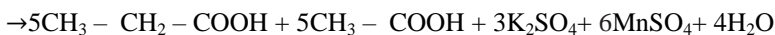
1. Толық тотығу (жану):



2. Бейтарап немесе сілтілі ортада ацетиленнің калий перманганатымен тотығуы («жұмсақ» жағдайларда):



3. Қышқыл ортада алкиндердің калий перманганатымен тотығуы («қағаз» жағдайларда):



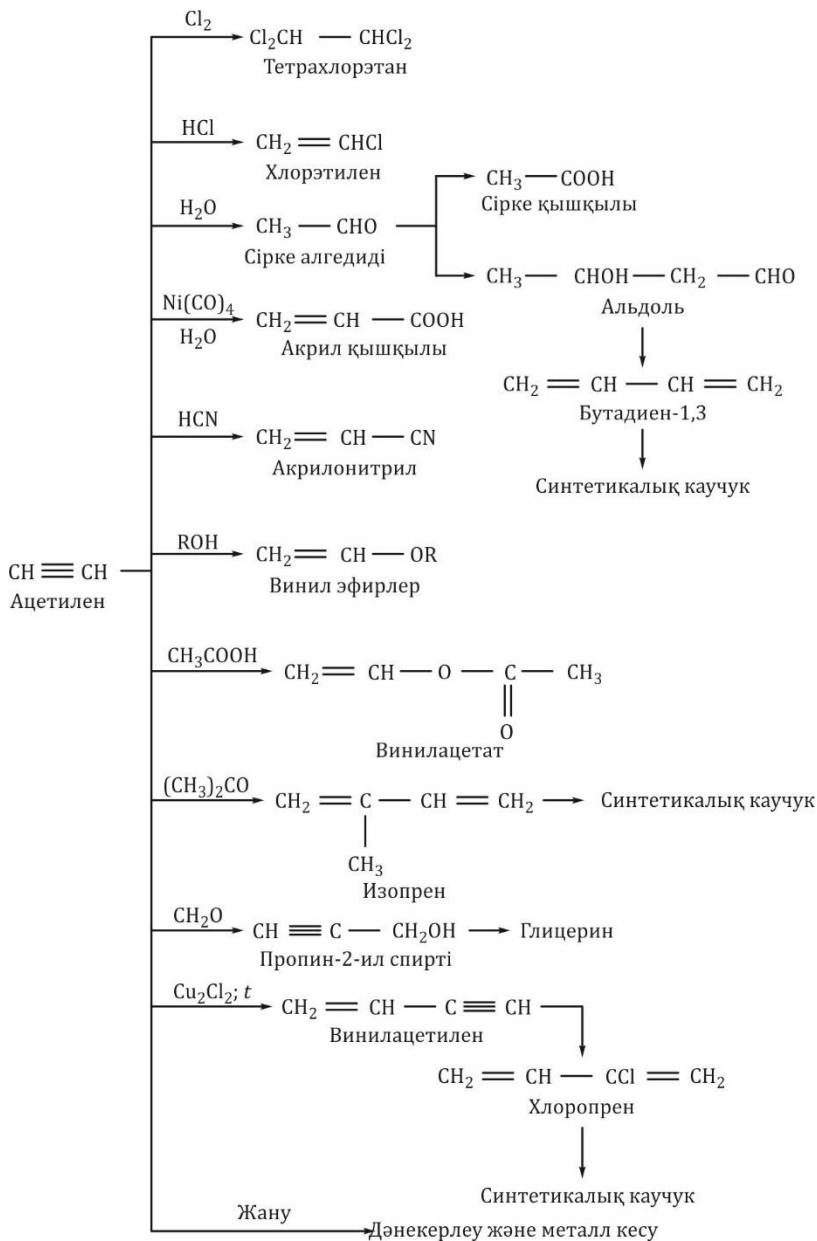
6.5. АЦЕТИЛЕН АЛКИНДЕРДІҢ ӨКІЛІ РЕТІНДЕ

Таза түрінде ацетиленнің иісі жоқ. Кальций карбидінен алынған ацетиленнің жағымсыз иісі сутегі сульфидінің және фосфині қоспаларының болуымен түсіндіріледі. Қалыпты жағдайда ацетилен суда өте ериді, қысым күшейе түскен сайын оның ерігіштігі артады. Ацетиленнің ауамен қоспасы ацетилен концентрациясының кең ауқымында жарылыс тудыруы мүмкін.

Ацетиленді жағу кезінде көптеген (1,300 кДж / моль) жылу шығарылады. Оттегі-ацетилен алауының температурасы шамамен 3,000 ° С, яғни этилен мен этанның жану температурасынан жоғары. ХІХ ғасырда көшелер мен алаңдарды жарықтандыру үшін карбидтік шамдар қолданылды. Қазіргі уақытта оттегі-ацетиленді қыздырғыштар металдарды дәнекерлеуге және кесуге арналған. Оттегінің жетіспеушілігі кезінде ацетиленнің жалыны қатты шыға бастайды.

Ацетилен көмір шығаратын ашық күкірттегі (коксты газ) құрамында әр түрлі органикалық заттардың құрғақ дистилденуі кезінде пайда болады.

Ацетилен негізінде органикалық синтездің көптеген өнімдері алынады (6.2-сурет).



6.2-сурет.

Ацетиленді

техникалық

мақсатта

пайдалану

БАҚЫЛАУ ТАПСЫРМАЛАРЫ

1. 4-метилпентин-1 және 5-метилгексин-2 құрылымдық формулаларын жазыңыз. Осы қосылыстарды рационалды номенклатура бойынша атаңыз.
2. Метилизопропилацетилен және изобутилацетиленнің құрылымдық формулаларын жазыңыз. Осы қосылыстарды қазіргі халықаралық номенклатура бойынша атаңыз.
3. 1,2-дибромобутан және 1,1-дибромобутандағы калий гидроксиді спирт ерітіндісін қолданумен қандай қосылыстар пайда болады?
4. Изопропилацетилен реакциясының нәтижесінде қандай қосылыстар пайда болады:
 - а) броммен;
 - б) қышқылды ортада сынап (II) тұздары қосылған сумен;
 - в) күміс нитратының аммиакты ерітіндісімен (1)?
5. 1-бромобутан дәйекті түрде калий гидроксидінің, бромның алкогольдік ерітіндісімен, содан кейін калий гидроксидінің алкогольді ерітіндісімен және ақырында күміс нитраттарының аммиак ерітіндісімен өңделді. Сіз қандай зат алдыңыз?
6. 10 литр ацетиленді алу үшін, 20% қоспасы бар қанша грамм кальций карбиді қажет (қалыпты жағдайларда)?

7 Тарау

АЛКАДИЕНДЕР (АЛКАДИЕНДІ КӨМІРСУТЕКТЕР)

7.1. АЛКАДИЕНДЕРДІҢ ИЗОМЕРЛЕРІ, НОМЕНКЛАТУРАСЫ, ЖІКТЕЛУІ

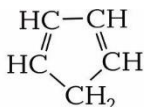
Молекулада екі қос байланыстары бар қанықпаған қосылыстар алкадиенді көмірсутектер (алкидиендер, диеналар) деп аталады.

Алкадиендердің жалпы формуласы: C_nH_{2n-2} .

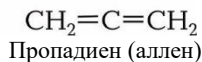
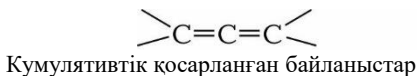
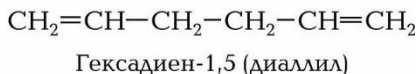
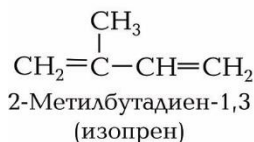
Диенді қосылыстардың изомериясы көміртекті онтогенездің құрылысы мен қос байланыстардың орналасуына байланысты. Қосылыстардың аттарында әр қос байланыстың орны сандармен белгіленеді. –ен жұрнағы арқылы қос байланысты көрсете отырып, гректің ди санын қойыңыз; нәтижесінде - диен жұрнағы қалыптасады. Көптеген диендерде тривиалды есімдер бар; мысалы:

Қосарлы байланыстардың өзара орналасуы бойынша алкадиенді көмірсутектердің келесі түрлерін атап көрсетуге болады:

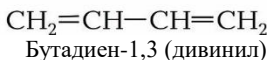
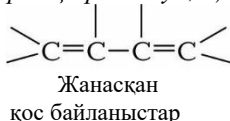
■ кумуляцияланған қосарлы байланыстары бар алкадиендер (қосарлы байланыстардың орналасуы 1, 2):



Циклопентадиен-1,3

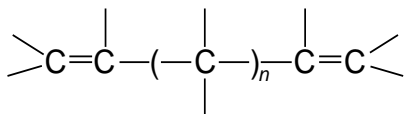


■ жанасқан қосарлы байланыстары бар алкадиендер (қосарлы байланыстардың орналасуы 1, 3):



■ оқшауланған қосарлы байланыстары бар алкадиендер – қосарлы

байланыстар бір көміртегі атомынан көп атомдарға бөлінген:



Оқшауланған
қосарлы байланыстар



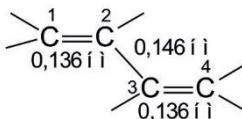
Пентадиен-1,4

Алкадиенді көмірсутектерінің көрсетілген үш түрінің ішінде жанасқан қосарлы байланыстары бар алкадиендер аса маңызды мәнге ие болып табылады.

7.2.

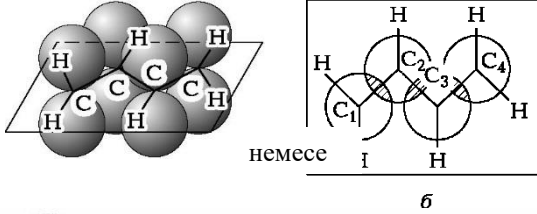
ЖАНАСҚАН ҚОСАРЛЫ БАЙЛАНЫСТАРЫ БАР АЛКАДИЕНДЕРДІҢ ҚҰРЫЛЫСЫ

Бутадиен-1,3 молекулаларының формуласын төмендегіше көрсетуге болады:



Осылайша, осы жүйеде көміртек-көміртекті облигациялар ұзындығы теңестіру үрдісінің бар екендігін аңғаруға болады. Бутадиен-1,3 молекуласындағы барлық атомдар сол жазықтықта орналасқан. Жазықтықта барлық төрт көмірсулардың (7.1-сур.) $2p$ орбиталық перпендикуляр орналасқан. Нәтижесі бірінші және екінші, үшінші және төртінші арасындағы, сонымен қатар екінші және үшінші көміртек атомдары арасындағы ғана емес, электронды бұлтар жабылатын болып табылады. Демек, молекуласы, 1,3-бутадиен, бір молекулалық орбиталей қалыптастыру бүкіл молекуласының астам N -электрондардың тығыздығы өте біркелкі бөлу. Жүйе ...- $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ - ... оқшауланған қосарлы байланыстар ретінде және интегралды мүмкіндік жағдайында көрініс табады. Сызба түрінде оны былайша ұсынуға болады:

Екі немесе одан да көп көршілес n -облигациялардың бір электронды бұлтты қалыптастыруымен өзара әрекеттесуі бұл ұғымның әсері деп аталады, бұл



7.1-сурет. Бутадиен-1,3 молекуласында 2р орбиталды бір-біріне жабыстыруға байланысты н-байланыстардың қалыптасуы: *a* – қырынан көрінісі; *b* – жоғарғы жағынан қарағандағы көрінісі

.7.3

молекуланың жалпы энергиясын азайтуға көмектеседі. Демек, қос қосарланған жанама байланыстары бар алкадиендер жеткілікті мөлшерде тұрақты жүйелер болып табылады.

АЛКАДИЕНДЕРДІҢ ФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

7.1-кестеде алкадиендердің физикалық қасиеттерін көрсететін деректер келтірілген. 7

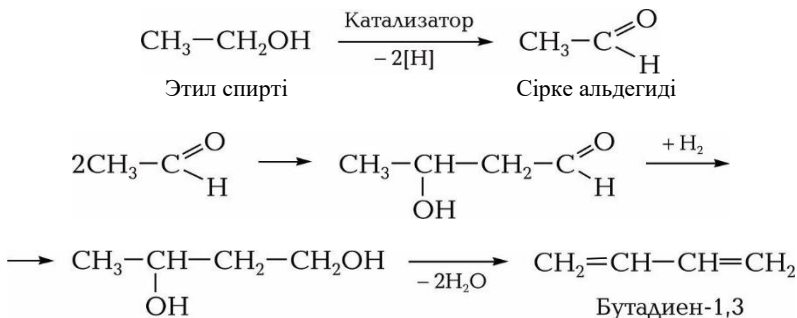
7. 1 - кесте. Алкадиендердің физикалық қасиеттері

Алкадиен	Формуласы	*пл, °C	t°С кип	d4 ²⁰
Пропадиен (аллен)	CH ₂ =C=CH ₂	-135,2	-34,3	0,6699*
Бутадиен-1,2 (метилаллен)	CH ₃ -CH=C=CH ₂	136,2	10,3	0,6940
Бутадиен-1,3 (дивинил)	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	-108,9	-4,5	0,6270
Пентадиен-1,3 (пиперилен)	CH ₃ -CH=CH-CH=CH ₂	87,5	42,0	0,6760
2-Метилбутади-ен-1,3 (изопрен)	CH ₂ =C(CH ₃)-CH=CH ₂	145,9	34,1	0,6810

*40°С температура жағдайында

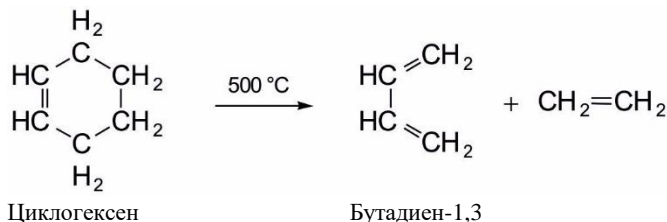
7.4 . АЛКАДИЕН АЛУ ТӘСІЛДЕРІ

Алдиендерді дайындау үшін бірқатар өндірістік және зертханалық әдістер қолданылады. Этил спиртінің каталитикалық конверсиялау әдісі (В.В. Лебедев, 1931 ж.) Дивинилдің өнеркәсіптік синтезіне негіз болды; Al_2O_3 және ZnO процесінің катализаторлары 450°C температурасында жүзеге асырылады

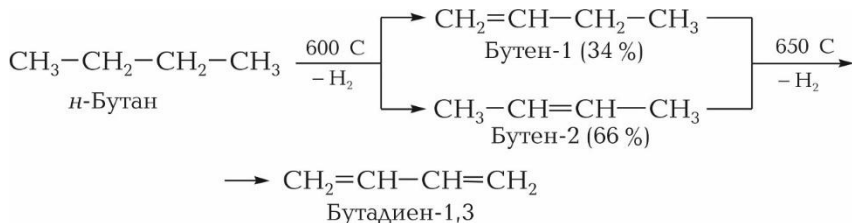


Синтетикалық каучук өндіретін әлемдегі алғаш зауыт 1932 жылы Ярославль қаласында іске қосылды.

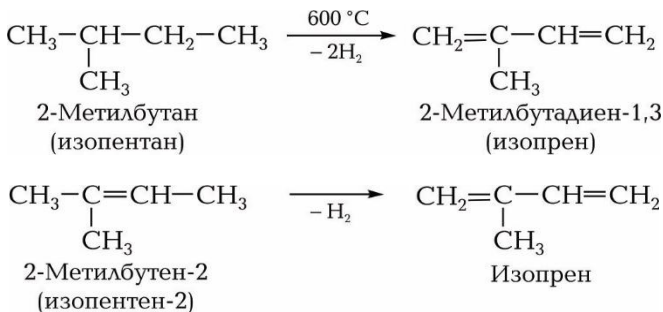
2. Циклогексенді буды ыстық сымнан беру (Н.Д. Зелинский әдісі) бутадиен-1,3 түзілуіне алып келеді:



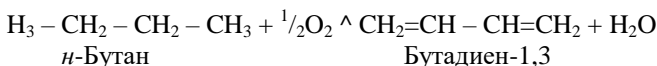
3. *n*-бутан немесе *n*-бутиленді хром алюминийден (алюминий хром оксиді) катализатор арқылы дегидрогенизациялау синтезделген бутадиен-1,3 синтезделеді:



4. Изопентаның немесе изопентандардың дегидрогенизациясы изопрен шығарады:

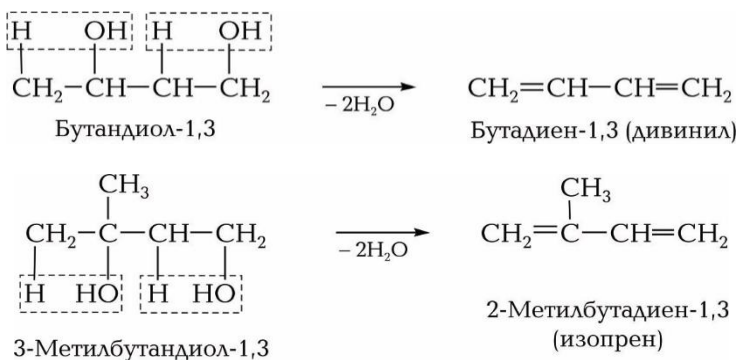


5. Бутандардың тотығу дегидриривациясы бутадиен-1,3 қалыптасуына әкеледі:



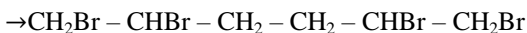
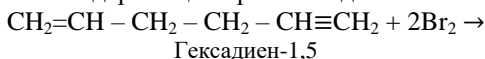
Катализатор ретінде темір, висмут және молибден оксидтерінің қоспасы алынады.

6. Гликолдардың сусыздандыруы қосарланған қосылыстармен байланыстырылған қос байланыспен синтезделеді:



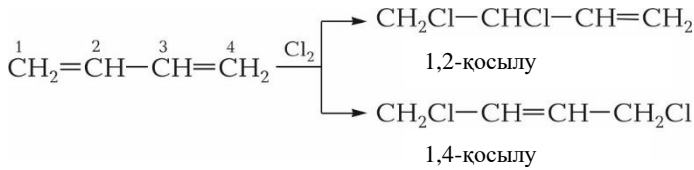
7.5. АЛКАДИЕНДЕРДІҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Қосылу реакциялары. 1. Өзара жанаспаған қос байланыстары бар алкадиендер әдеттегі алкендер сияқты әрекет етеді:

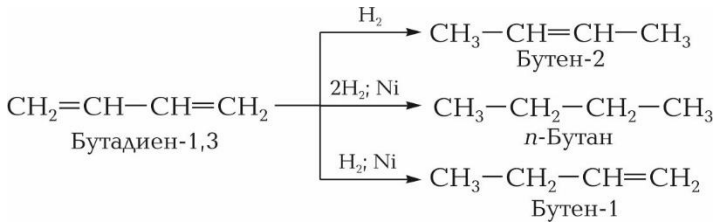


1,2,5,6-Тетрабромгексан

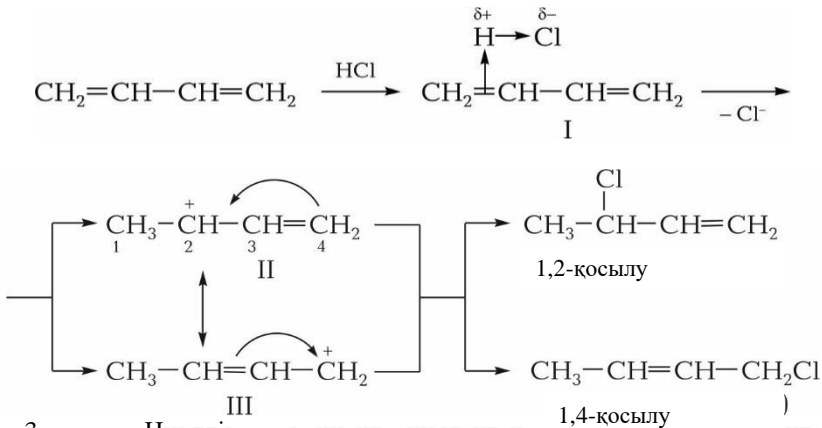
2. Қос қосарланған байланыстары бар алкадиген көмірсутектер реагентті тек бір немесе екі бөлек қос байланыспен (1,2-қосылыс) ғана емес, сонымен қатар молекулаңың қарама-қарсы жақтары (1,4-қосылыс):



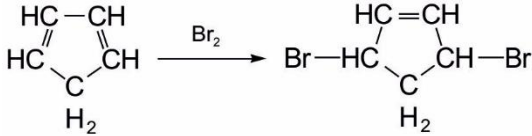
1,4 немесе 1,2-қосымша өнімдердің кірістілігі реагент сипаты мен реакция жағдайларымен анықталады:



Бутадиен-1,3 сутегі хлоридіне қосылу электрофильді механизм арқылы жүзеге асырылады. Электрофильдік шабуылдың нәтижесінде бөлшектер (протон), протон қосқаннан кейін II немесе III карбокатына айналдырылатын тұрақсыз n комплексі I қалыптасады. Оң зарядты иеленетін екінші және төртінші көміртегі атомдарына SG аниондары 1,2- және 1,4-қосымша өнімдер түзе отырып өзара бірігеді:

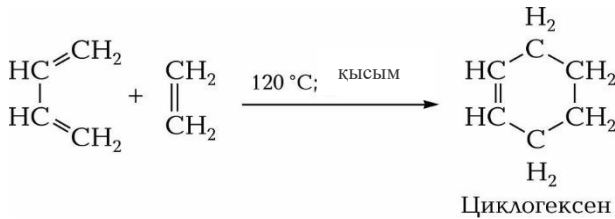


3. Циклдік концентрацияланған бромның молекуласын тек 1, 4 жағдайында қосылады:

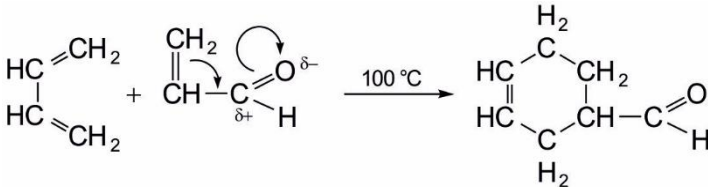


Диендық синтездер. Химиялық реакцияның бұл түрі алкен немесе алкинді алкейгенге қосарланған қос байланыспен 1,4-қоспадан тұрады. Мұндай реакциялар Дильс-Альдер синтезі ретінде белгілі (1928 ж.).

Диенді синтездің ең қарапайым мысалы - этиленді бутадиен-1,3-ке қосу болып табылады:

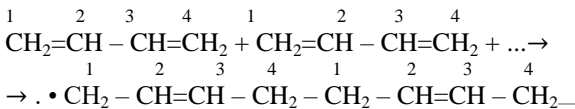


Әсіресе қарапайым реакциялар электроннан шығу топтары бар қанықпаған қосылыстармен жеңіл әсерлеседі (– NO₂, – C=N, – CHO, – COOH):



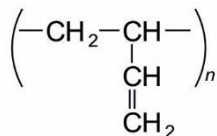
Диеналармен реакцияға жататын қанықпаған қосылыстар *диенофилдер* деп аталады.

Полимерлену реакциялары. Полимерлеу реакцияларының нәтижесінде полимерлерді дайындау үшін пайдаланылатын резеңке өнімдер пайда болады. Полимерлеу реакциялары 1,4- және 1,2-позицияларға қосылады:

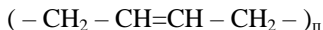


1,2-қосу механизмімен алынған полимердің құрылымдық байланысы

:



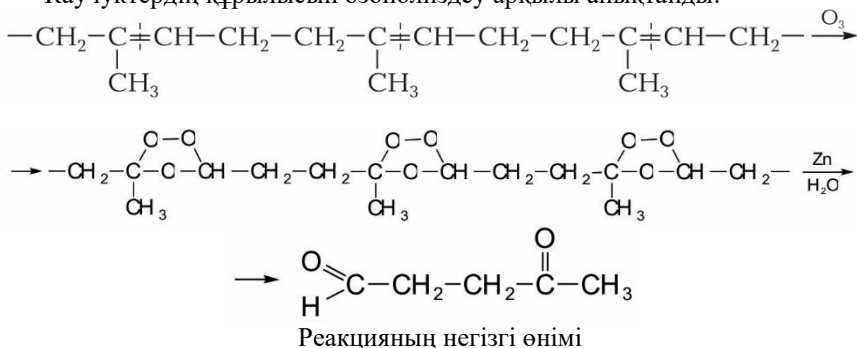
1,4-қосқыш механизмімен алынған полимердің формуласымен сипатталады



Полимерлеу реакциясы тізбекті сипатқа ие және катализаторлар мен бастамашылардың қатысуымен жүреді. Синтетикалық каучуктарды да полимерлеу тәсілімен алады, дивинил және изопрен сияқты:



Каучуктердің құрылысын озонлиздеу арқылы анықтайды:

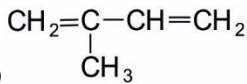


7.6. КЕЙБІР АЛКАДИЕН ӨКІЛДЕРІ

Бутадиен-1,3 (дивинил) $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}_2$ - біріктірілген диендардың гомологтық сериясының бірінші және ең маңызды өкілі. Бұл тәнсіз жағымсыз иісі бар түссіз, жеңіл сұйылтылған газ ($B_b = -4,5^\circ \text{C}$). Бутадиен-1,3

синтетикалық резеңке және латексті, пластмасса және басқа да органикалық қосылыстарды өндіруге арналған ең маңызды мономерлердің бірі болып табылады.

2-

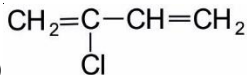


Метилбутадиен-1,3 (изопрен),

– түссіз

сұйықтық ($t_{\text{кип}} = 34 \text{ }^\circ\text{C}$). Изопреннің өзі табиғатта табылмайды, бірақ изопрен бірліктерінен жасалған қосылыстар табиғатта кең таралған. Осы түрдегі қосылыстарға табиғи резеңке (табиғи полимер), терпендер жатады.

Алғаш рет таза пішіндегі изопрен табиғи резеңкеден ауаға қол жеткізбестен (құрғақ дистилляция) алынған болатын.



2-Хлорбутадиен-1,3 (хлоропрен),

– түссіз

ол $59,4 \text{ }^\circ\text{C}$ температурасында қайнайтын токсинді сұйықтық. Хлоропренді резеңкеден, желімдерден жасалады.

Пронадиен (аллен) $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ - кумуляцияланған диен. Ол бензиннің пиролизі кезінде пайда болады. Өнеркәсіпте жоғары молекулалық полиаленді қосылысты алу және т.б.

БАҚЫЛАУ ТАПСЫРМАЛАРЫ

1. Металл натрийдің аллил йодты қоспасы және 1-хлор-2-метилпропе-2 қоспасы бойынша қандай заттар пайда болады?
2. Изопрен және сутек бромды тең мөлшерінің өзара әрекеттесуі арқылы қандай заттар пайда болады? 1,4 және 1,2-реакциялардың механизмін түсіндіріңіз.
3. Келесі заттардың көмегімен диенді синтез сызбаларын жазыңыз:
 - a) изопрен және кротондық альдегид $\text{CH}_3 - \text{CH}=\text{CH} - \text{CHO}$; дивинил және акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CHCN}$.
4. Диенді синтез нәтижесінде 2,4-диметилциклогексен-1 алынған. Қандай қосылыстар реакция жасады? Реакция теңдеуін жасап, бастапқы материалдарды атаңыз.
5. Қандай құрылымда C_5H_8 алкигені бар, егер озонлиз формальдегидті $\text{H}-\text{CHO}$, сірке алгидиді CH_3-CHO және глиоксаль $\text{ONS}-\text{CHO}$?

8 Тарау

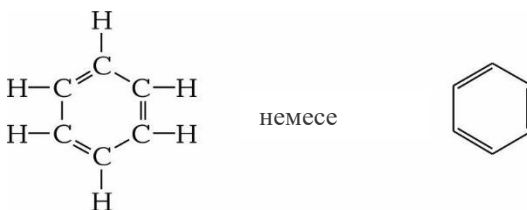
АРЕНДЕР (ХОШ ИІСТІ КӨМІРСУТЕКТЕР)

8.1. БЕНЗОЛДЫҢ ҚҰРЫЛЫСЫ

Хош иісті қосылыстарға немесе арендерге карбоксикалы сериялардың қосылыстары кіреді, олардың молекулалары арнайы физикалық және химиялық қасиеттері бар алты көміртегі атомының тұрақты циклдік тобын қамтиды. Мұндай топ «бензол сақинасы» немесе «хош иісті ядро» деп аталады.

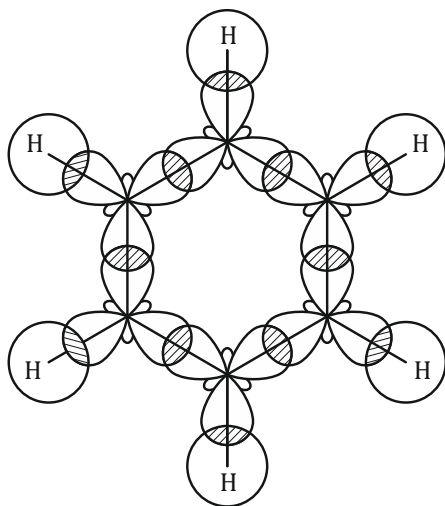
Хош иісті көмірсутектердің негізгі өкілі C_6H_6 бензолы болып табылады. 1825 жылы М. Фарадей ашық газда, ал 1833 жылы Э. Митчерлих бензой қышқылын құрғақ дистилляциялау нәтижесінде алған болатын.

Бензол құрылымы 1865 жылы неміс химигі Ф. Кекуляның ұсынған формуласы арқылы жиі кездеседі:

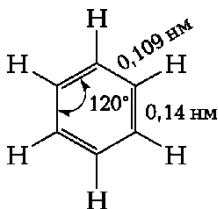


Қазіргі заманғы тұжырымдамаларға сәйкес, бензолдың молекуласы жалпақ алтыбұрышты құрылымды, оның жағы тең және 0,14 нм құрайды (8.1-сурет). С-С бензол молекуласындағы байланыс энергиясы 490 кДж / моль құрайды.

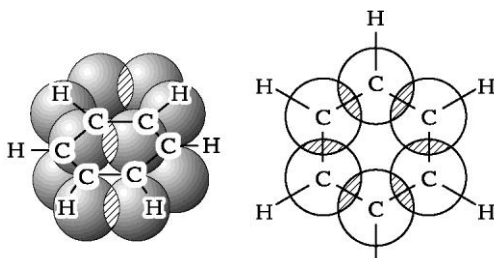
Көміртегі атомдары ғана емес, олармен байланысқан алты сутегі атомы да сол жазықтықта жатыр. Н-С-С және С-С-С байланыстары арқылы қалыптасқан бұрыштар 120° құрайды:



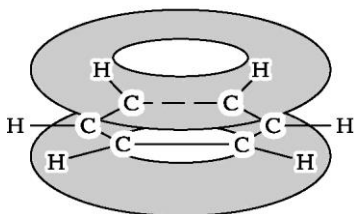
8.1-сурет. Бензол молекуласындағы σ -байланыстардың сызбасы



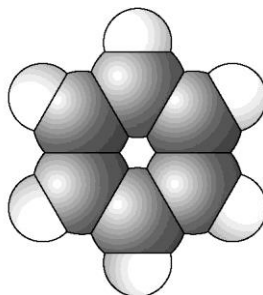
Бензол молекуласындағы көміртегі атомдары sp^2 -будандастыру күйінде. Көміртегінің атомдарының гибридіт орбитальдары алты көміртек атомдарын бір-бірімен байланыстыратын облигацияларды құрайды, сондай-ақ алты C-H облигациясын құрайды. Көбіренбеген p-орбитальдар бір-бірін перпендикулярлы жазықтықта бір-бірімен жабады (8.2-сурет). Нәтижесінде жалпы алғанда алты p-орбитальдың бірыңғай тұрақты жабық электрондық жүйесі құрылады (8.3-сурет).



8.2-сурет. Бензол молекуласындағы 2p-орбитальдардың өзара жабылуы



8.3-сурет. π -электронды жазықтықта бензол C_6H_6 молекулаларының біркелкі орналасуы



8.4-сурет. Бензол моделі Бригглю бойынша

Бригглю бойынша бензол C_6H_6 молекуласының моделі 8.4-суретте көрсетілген.

Алты p -орбиталдың бірыңғай жүйесін қалыптастыру нәтижесінде қарапайым және қосарланған байланыстың «тегістеуі» орын алады. Барлық көміртегі атомдары арасындағы электрондардың тығыздығын біркелкі бөлу бензол молекуласының жоғары тұрақтылығының себебі болып табылады. Конъюгация қуаты - 150,7 кДж / моль.

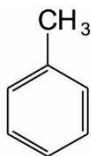
Қазіргі уақытта бензол молекуласы мынадай формулалармен ұсынылуы мүмкін:



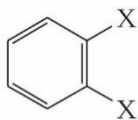
Хош иісті қосылыстар Э. Хюкельдің ережесіне бағынады: электрондардың біріктірілген жүйесі бар жалпақ моноциклических қосылыстар, егер осы электрондардың саны $4n + 2$ болса (мұнда $n = 0, 1, 2, 3, \dots$), яғни электрондардың саны 2, 6, 10, 14, ... болуы мүмкін).

8.2. БЕНЗОЛ ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ ИЗОМЕРИЯСЫ. БЕНЗОЛ ГОМОЛОГТАРЫ. АРЕНДЕР НОМЕНКЛАТУРАСЫ

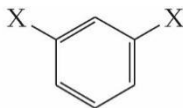
Изомерия. Бензол молекуласының барлық алты сутегі атомы бірдей және біреуі сол радикалмен алмастырылған кезде сол қосылыс пайда болады. Осылайша, *дара ауыстырылған гомологтардың* изомерлері жоқ; мысалы, толуол (метилбензол):



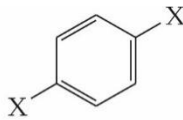
Қосарлы ауыстырылған гомологтар бір-біріне қатысты орынбасарлардың орналасуында ерекшеленетін үш изомер ретінде көрініс табады. Орын басушылар тарапынан Х-ның орто- (о-), мета- (м-), пар - (п-) немесе сандық тұрғыда көрсетілген:



орто- (1,2-)

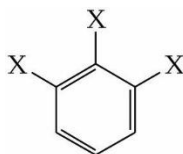


мета- (1,3-)

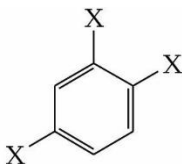


пара- (1,4-)

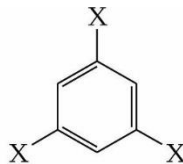
Үш изомердің әрқайсысының бірдей орынбасарлары бар үш және төрт алмастырылған гомологтар бар:



1,2,3- жеке немесе симметриялы



1,2,4- (симметриялы)



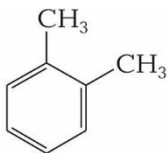
1,2,5- (симметриялы)

C_nH_{2n-6} бензол гомологтарының ортақ формуласы.

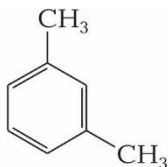
Көмірсутек алмастырғыштар сондай-ақ радикалдар болуы мүмкін. Бұл қосылыстардың изомериясы радикалдардың құрылымымен, олардың құрамы мен орналасуымен байланысты.

Номенклатура. Ареналардың есімдері бензинді қосу арқылы бүйір тізбектердің радикалдарының аттарынан алынған

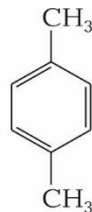
Екі сутегі атомы алмастырғанда, алмастырғыштардың цифрлық нөмірленуі пайдаланылады немесе тиісті префикстер (*орто-*, *мета-* және *пара-*) қолданылады:



o-Диметилбензол,
o-ксилол,
1,2-диметилбензол

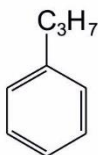


m-Диметилбензол,
m-ксилол,
1,3-диметилбензол

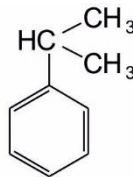


p-Диметилбензол,
p-ксилол,
1,4-диметилбензол

Изомерлер қалыпты немесе тармақталған құрылымы бар алмастырғыштардың табиғатында әртүрлі болуы мүмкін:

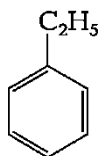


Пропилбензол

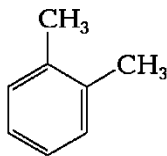


Изопропилбензол (кумол)

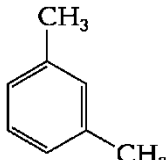
C_8H_{10} құрамындағы көмірсутекті төрт изомер бар: бір - этилбензол және үш диметилбензол (*o*-, *m*- және *p*-изомер):



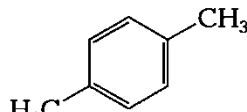
Этилбензол



o-Ксилол



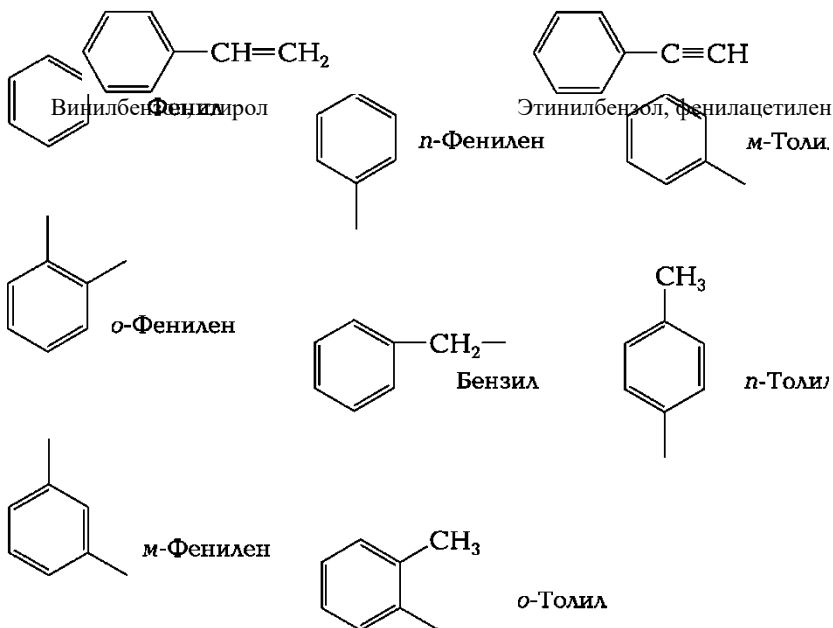
m-Ксилол



p-Ксилол

Бензолдың кейбір гомологтары үшін тривиалды номенклатура қолданылады: *винилбензолды стирол* деп атайды, *метилбензол толуолы*, *диметилбензол ксилол*, *изопропилбензол* және т.б.

Мұнда бүйір тізбектерімен бензол туындыларының мысалы келтірілген:



8.3. БЕНЗОЛДЫ ЖӘНЕ ОНЫҢ ГОМОЛОГТАРЫН АЛУ ТӘСІЛДЕРІ

Хош иісті көмірсутектердің негізгі табиғи көздері көмір және мұнай болып табылады. Бензолдың гомологтары синтетикалық түрде алынуы мүмкін.

Тас көмірден алу. Көмірді құрғақ дистилляциялау кезінде $1000-1200^{\circ}\text{C}$ температура кезінде бірнеше өнімдер пайда болады: кокстық газ, кокс, аммиак суы және көмір қабаты (тар). Көмір қабатын, бензолды, толуолды, ксилолларды, фенолдарды, нафталинді, пиридин негіздерін және басқаларын айдау кезінде бөлінеді.

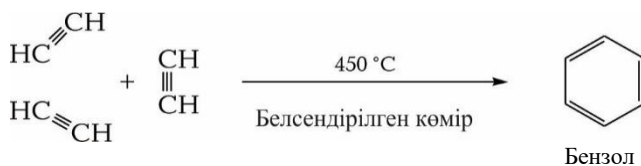
Мұнайдан алу. Хош иісті көмірсутектердің тағы бір көзі - бұл мұнай. Мұнайдың кейбір түрлерінде қарапайым дистилляция немесе пиролиз, сондай-ақ каталикалық крекинг арқылы оқшауланған 60% хош иісті көмірсутектер бар. Ароматикалық емес және хош иісті қосылыстардан дайындау.

1. Циклогексанның және оның туындыларының катализдік дегидрогенациясы (реакция 1911 жылы Н.Д. Зелинский тарабынан анықталған, катализатор палладий қара, температура 300°C): $\text{C}_6\text{H}_{12} \xrightarrow{\text{Pt}} \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$.

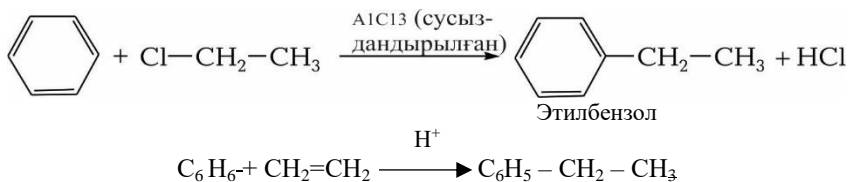
2. Алкандардың катализдік дегидроциклизациясы - циклді бір мезгілде жабу кезінде сутегінің бөлінуі (катализатор - хром оксиді (III) 500 ° C температурасында және 3 МПа қысым кезінде алюминий оксидіне): $C_7H_{16} \wedge C_6H_5CH_3 + 4H_2$.

Октанна дәл осындай жолмен этилбензол, ксилол да алынады.

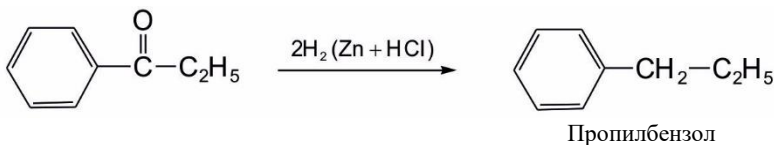
3. Ацетиленді және оның гомологтарын полимерлеу – белсенділендірілген көмірдің үстіне ацетиленді жіберген жағдайда оны қыздырған кезде бензол алынады (Н.Д. Зелинский, Б. А. Казанский):



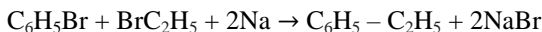
4. Хош иісті көмірсутектердің алкил галогендері мен алкендермен алкиленуі (Фриделя – Крафтс реакциясы):



5. Хош иісті кетондардың қалпына келтірілуі:



6. Арил галоген және алкил галоген қоспасының металлы натриймен өзара әрекеттесуі (Вюрца – Фиттиг синтезі, 1864 ж.):



7. Сілтілі немесе сода қышқылымен бірге хош иісті қышқылдардың сілтілі тұздарын еріту:



Бензол қышқылының
тұзы

8.4.**БЕНЗОЛДЫҢ ЖӘНЕ ОНЫҢ ГОМОЛОГТАРЫНЫҢ ФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ**

Ареналардың гомологтық сериясының төменгі мүшелері жиі тән иісі бар сұйықтық болып табылады. Молекулалық салмақ артып келе жатқанда, қайнау нүктесі ұлғаяды, орто изомерлер, әдетте, пара-изомерлерге қарағанда жоғары температурада қайнатады.

Ареналар суға қарағанда жеңіл, суда ерімейтін, бірақ көптеген органикалық еріткіштерде оңай еритін.

Сұйық ареналар органикалық заттардың жақсы еріткіштері болып табылады. Олар жарқын, жоғары түгінді жалынмен жанып, жанып кетеді. Булар мен сұйықтықтар улы, кейбір заттар канцерогенді болып табылады (олар рак шығарады).

8.1-кестеде арендердің кейбір физикалық қасиеттерін сипаттайтын деректер ұсынылған.

8.1-кесте. Кейбір хош иісті қосылыстардың негізгі физикалық қасиеттері

Қосылу	Формула	$t_{пл}^{\circ}C$	$t_{кип}^{\circ}C$	d_4^{20}
Бензол	C_6H_6	5,5	80,1	0,8790
Толуол	$C_6H_5-CH_3$	-95,0	10,6	0,8669
Этилбензол	$C_6H_5-CH_2-CH_3$	-94,9	36,2	0,8670
Пропилбензол	$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3$	-99,2	59,5	0,8617
Изопропилбензол (кумол)	$C_6H_5-C(CH_3)_2$	-96,9	152,5	0,8640
Винилбензол (стирол)	$C_6H_5-CH=CH_2$	-30,6	145,2	0,9090

8.5.**БЕНЗОЛДЫҢ ЖӘНЕ ОНЫҢ ГОМОЛОГТАРЫНЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ**

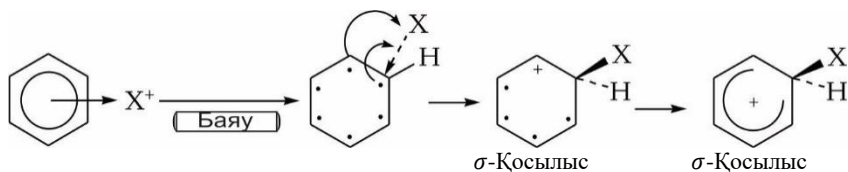
Алмасу реакциялары. Негізінен, ауыстыру реакциялары электрофильді механизм арқылы өтеді (S_E).

Бірінші кезең - n -электронды жүйенің бензол сақинаның электрофилдік бөлшектермен өзара әрекеттесуі нәтижесінде n -кешенін құру:

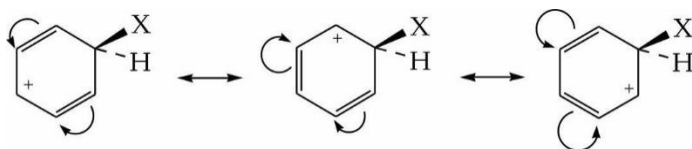


Сонымен бірге шабуылдаушы бөлшектер n-жүйенің барлық алты электронына байланыстырады.

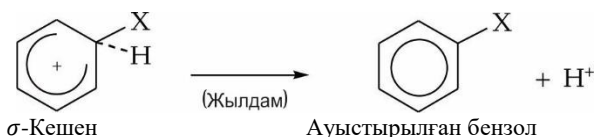
Екінші кезең n-кешенді комплекске көшуден тұрады. Бұл екі электронның бір жүйеден бөлінуі нәтижесінде пайда болады, ол жаңа C-X ковалентті байланысын қалыптастырады. Қалған төрт электрон бензол сақинасының бес көміртек атомы арасында бөлінеді:



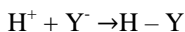
Алынған кешенді шекаралық құрылымдар түрінде бейнелеуге болады:



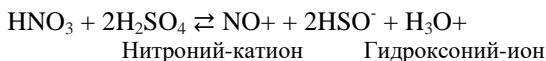
σ -Кешен - хош иісті болмаған тұрақсыз көміртек болып табылады. Протон бөлінген кезде хош иісті құрылым қалпына келтіріледі:



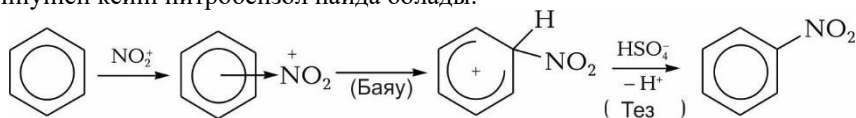
Бөлініп шыққан протон анионмен Y реакцияға түседі:



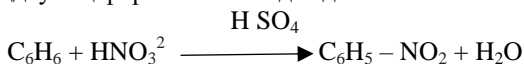
Нитрлеу реакциясы (NO₂ нитрофилін енгізу). Нитрлеу реакциялары үшін нитратталған қоспасы, концентрлі азот және күкірт қышқылдарының қоспасы қолданылады. Электрофильді бөлшектер - бұл NO⁺ (немесе нитро-топ):



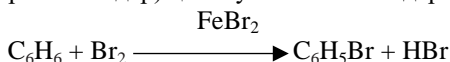
Нитро тобы бензолдың р-бұлтына шабуыл жасайды, соның нәтижесінде стер-кешені алғаш рет пайда болады, содан кейін нитро-топ пен бензол сақинаның көміртегі атомы арасындағы р-комплексі. Сутегі ионының бөлінуінен кейін нитробензол пайда болады:



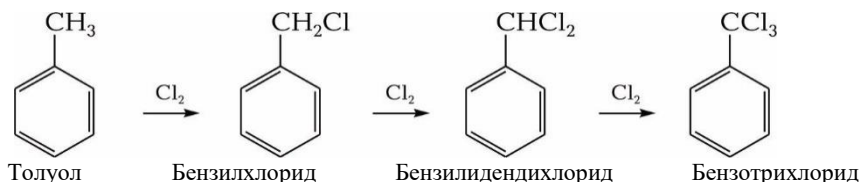
Реакция теңдеуінің формасы төмендегідей:



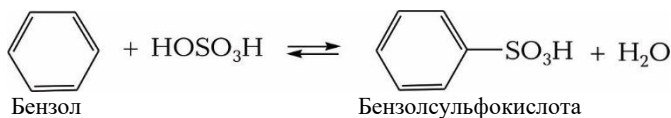
Галогендік реакциялар. Бензол сақинасын галогендеу катализаторлар (алюминий және темір галогендер) қатысуымен галогендермен жүргізіледі:



Бүйірлік тізбектегі (SR) радикалды алмастыру реакциялары. Мұндай реакциялар қыздырылған катализатор болмаған кезде немесе бензол гомологтарының жарықтандырылуында орын алады. Галоген, моно- және полигалоген туындыларының көлеміне байланысты:

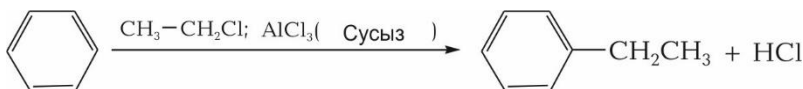


Сульфонация реакциялары. Күкіртсутек - бензол сақинасының сутегі атомын сульфо-топпен ауыстыру. Реакция хош иісті көмірсутекті концентрлі күкірт қышқылымен немесе омеомды қыздыру арқылы жүзеге асырылады. Нәтижесінде хош иісті сульфон қышқылдары пайда болады:



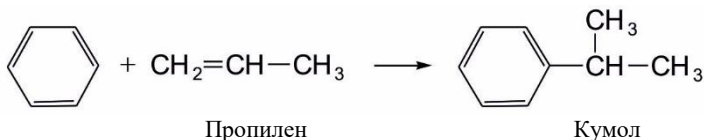
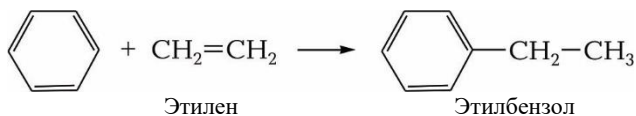
Алкилдену реакциялары. Алкиляция - бұл бензол сақинасына алкильді топты енгізу. Алкилирование екі тәсілмен жүзеге асырылады:

1) алюминий галоидты катализаторлар қатысуымен бензолдағы алкил галогендердің әрекеті (Фриделло – Крафтс бойынша алкилдену, 1877 ж):

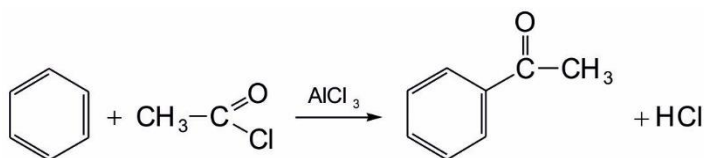


2) алюминий хлориді немесе басқа катализаторлардың қатысуымен

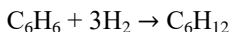
бензолды алкендермен алкилдеу (бор трифторид, фосфор қышқылы):



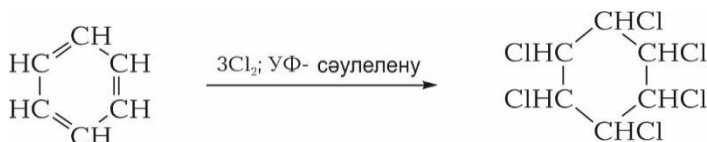
Ацилирлену реакциялары. Ацилирлену - бұл ацил тобын ядраға енгізу $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-$. Мұндай реакциялар нәтижесінде кетондар пайда болады:



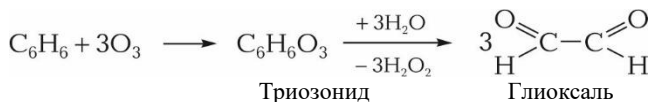
Қосылу реакциялары. 1. *Сутектің қосылуы.* Каталитикалық гидрирование никель (150°C) және платина (50°C) катализаторларының қатысуымен өтеді. Бензол циклогексан, бензол туындылары, циклогексан туындыларын шығарады:



2. *Хлор қосындылары.* Күшті жарықтандыру жағдайында (ультрақұлгін сәулелену шамы) оттегі болмаған кезде, бензолдың хлормен реакциясы циклогексан туындысын шығарады, гексахлорциклогексан:



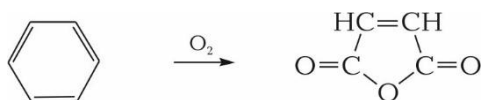
3. *Озонның қосылуы.* Бензолдың озонмен өзара әрекеттесуі және кейінгі гидролизі глиоксалдың пайда болуына әкеледі:



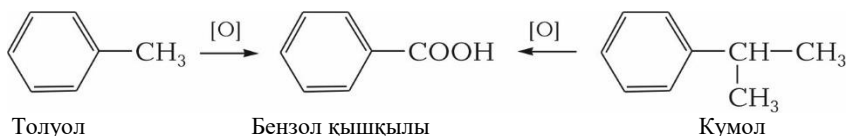
Барлық жағдайларда бензол бірден реагенттің үш молекуласын байланыстырады. Бұл реакциялар ненасыщенный қосылыс ретінде бензолды сипаттайды.

Тотығу реакциялары. Қышқылдарға бензол алкандарға қарағанда әлдеқайда тұрақты.

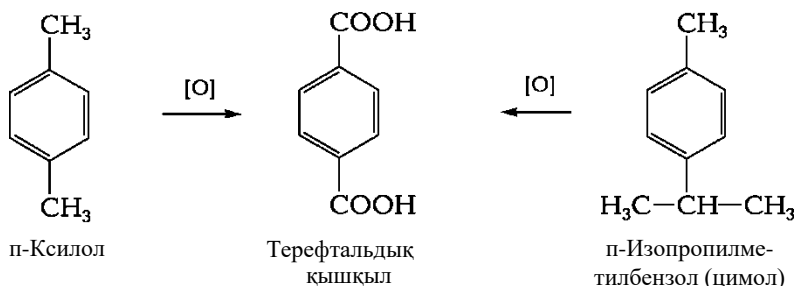
Бензолдың тотығуы Жоғары температурада (400 ° C) катализатордың (ванадий оксиді) қатысуымен бензолдағы ауаның оттегі әрекеті кезінде малеинді ангидрид түзіледі:



Бензол гомологтарының тотығуы. Бензолдың гомологтары бойынша оксиданттардың әрекеті кезінде бүйірлік тізбектер, алкил радикалдары тотықтырылады. Күшті оксиданттардың әсерінен тізбектің қандай болмасын, ол карбоксил тобына тотыққан ядросына ең жақын көміртегі атомы қоспағанда, карбоксил тобына қосылады («күйеді»):



Бір бүйірлік тізбегі бар бензолдың гомологтары монобаз қышқылын - бензой қышқылын береді. Екі бүйір тізбегі бар гомологтар дибаз қышқылдарын береді:

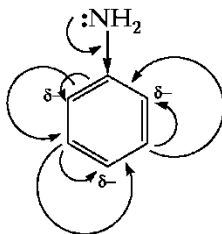


8.6. БЕНЗОЛ САҚИНАСЫНДА ЭЛЕКТРОФИЛЬДІ АЛМАСТЫРУ КЕЗІНДЕГІ БАҒДАР

Бензол сақинасының реактивтілігіне әсер ететін барлық орынбасарлар екі топқа бөлінеді.

1. Бірінші қатардағы алмастырғыштар: $-OH$, $-OR$, $-OCOR$, $-SH$, $-NH_2$, $-NHR$, $-Alk$ (алкил радикалы), $-X$ (галоген). Бұл алмастырғыштар электрондық донорлық қасиеттерге ие. Олар жаңа ортақтастырғышты орто- және пара-позицияларға бағыттайды, олар орто- және пара-бағдаршылар деп аталады. Бұл алмастырғыштар бензол сақинасын белсендіреді (галогендерді қоспағанда, теріс индуктивті әсері позитивті мезомерияға қарағанда күшті).

Мысалы, анилин молекуласында электронды-донорлық топтың $-NH_2$ (бірінші қатардағы алмастырушы) әсерінен p -электрон тығыздығы мынадай түрде қайта бөлінеді:

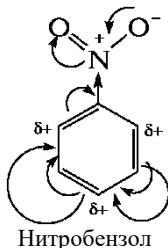


Кернеу нәтижесінде азот атомының бөлінбеген электрондары бензол сақинаның делокализацияланған электрондарымен өзара әрекеттеседі және оған қарай ауысады (+M-әсер).

Бұл, негізінен, бензол сақинасының орто- және пара-позицияларында электронның тығыздығы.

2. Екінші қатардағы алмастырушылар: $-NO_2$, $-SO_3-C=N$, $-SOH$, $-COR$, $-COOH$, $-COOR$, $-CO_3$. Бұл алмастырғыштар электроннан шығу қасиеттеріне ие. Олар жаңа алмастырушыны *мета-позицияға* бағыттайды (мета-бағдаршылар). Бұл алмастырғыштар бензол сақинасын ажыратады.

Мысалы, нитробензол молекуласында (нитро-топ NO_2 - екінші түрдегі орынбасар) жүйеде электронның тығыздығы алмастырғышқа ауысады. Бұл жағдайда индуктивті әсер ($-I$) және конъюга әсері ($-M$) бір бағытта әрекет етеді:



Сондықтан, бензол сақинасындағы электронның тығыздығы, керісінше, орто- және пара-позицияларда азаяды.

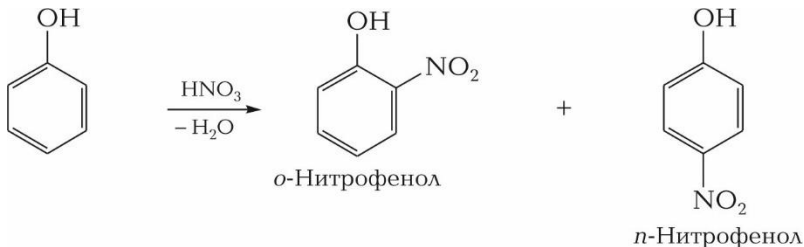
Осылайша, сутегі атомдарын бензол сақинасында ауыстыру кезінде, орынбасардың сипаты және шабуылдаушы реагент ескеріледі

8.2-кесте **Моно-теңестірілген бензолдардың нитрлейтін реакциясында түрлі топтардың бағдарлау әсері көрсетілген.**

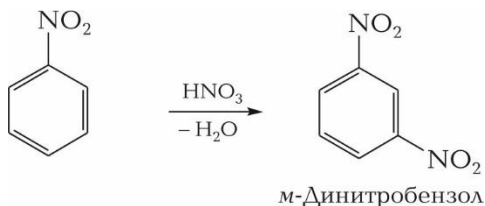
Ядродағы алмастырушы	Түзілетін изомердің мазмұны, %			Ядродағы алмастырушы	Түзілетін изомердің мазмұны, %		
	<i>орто-</i>	<i>мета-</i>	<i>пара-</i>		<i>орто-</i>	<i>мета-</i>	<i>пара-</i>
ОН	40	—	60	—CF ₃	—	100	—
СН ₃	56	4	40	—NO ₂	6,5	93,2	0,3
С(СН ₃) ₃	12	8	80	—CN	17	81	2
F	12	—	88	—COOH	18,5	80	1,5
Cl	30	1	69	—СНСl ₂	23	35	42
Br	36,5	1	62,5				

Мысал келтірейік.

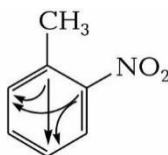
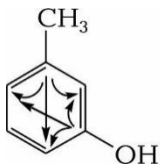
1. Фенолды нитриттеу (—ОН — бірінші қатардағы алмастырушы; электрофильді реагент — NO₂):



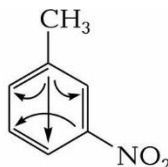
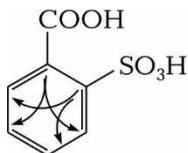
2. Нитробензолды нитриттеу — NO₂ — екінші қатардағы алмастырушы; электрофильді реагент — NO₂):



Егер екі алмастырушының бағыттау әрекеті сәйкес келсе, онда *дәйекті бағдар* байқалады; мысалы:

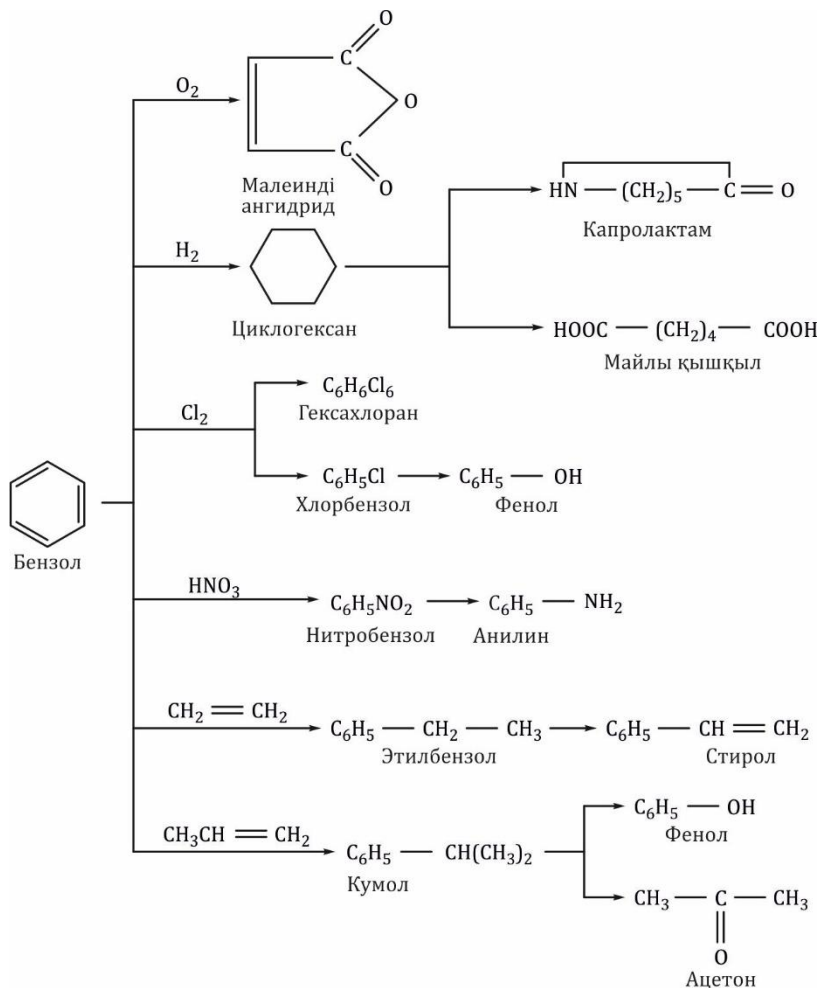


Егер екі алмастырушының бағыттаушы әрекеті сәйкес келмейтін болса, яғни олар жаңа топты әртүрлі позицияларға бағыттаса, онда *келісілмеген бағдар* сақталады; мысалы:



8.7. ХОШ ИІСТІ КӨМІРСУТЕКТЕРДІҢ КЕЙБІР ӨКІЛДЕРІ

Бензол C_6H_6 - хош иісті көмірсутектердің ең маңызды өкілі. Бұл суда сәл еритін (сумен азеотропты қоспаны) ерекше иісі бар жеңіл, түссіз сұйықтық. Бензол түрлі химиялық өнімдерді өндіруге арналған шикізат болып табылады:



8.5-сурет. Бензолдың техникалық қолданылуы

нитробензол, хлорбензол, анилин, фенол, стирол және басқалары. (8.5-сурет).

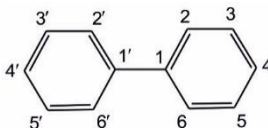
Толуол (метилбензол) $C_6H_5CH_3$ – судан жеңіл түссіз сұйықтық болып табылады. Бояғыштар, дәрілік және жарылғыш заттарды өндіру үшін қолданылады (TNT). Толуол жуғыш, капролактама дайындау кезінде бастапқы материал ретінде пайдаланылады. Жақсы еріткіш. Ксилолдар (диметилбензолдар) $C_6H_4(CH_3)_2$. Олар еріткіштер ретінде пайдаланылады. Техникалық ксилол - үш изомерлі (орто, мета және тармақ -) қоспасы о-ксилол фталевого ангидриді, Р-ксилол өндіруге пайдаланылады - терефталево қышқылы синтезі үшін; Соңғысы синтетикалық талшықты дайындау үшін шикізат ретінде қызмет етеді.

Этилбензол $S_6N_5S_2N_5$ – түссіз сұйықтық. Стирол өндіру үшін қолданылады. Изопропилбензол (кумол) $S_6N_5SN(CH_3)_2$ – түссіз сұйықтық. Фенол мен ацетонды бір мезгілде өндіруге арналған бастапқы өнім ретінде қызмет етеді. Винилбензол (стирол) $C_6H_5-CH=CH_2$ – түссіз, жағымды иісі бар су-ерімейтін сұйық. Оңай жолмен полимерленеді. Ол негізінен полистирол мен стирол-бутадиенді резеңке өндіру үшін қолданылады.

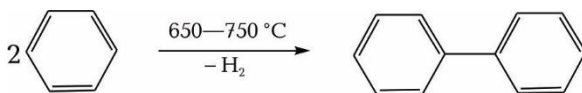
8.8. КӨПЯДРОЛЫ ХОШ ИІСТІ КӨМІРСУТЕКТЕР

8.8.1. Оқшауландырылған бензол сақиналары бар көпядролы хош иісті көмірсутектер

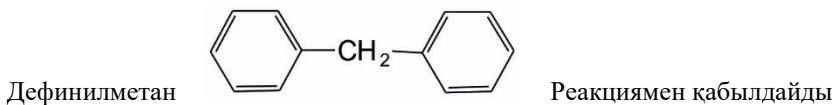
Дифенил – оқшауланған бензол сақиналары бар қосылыстардың қарапайым өкілі:



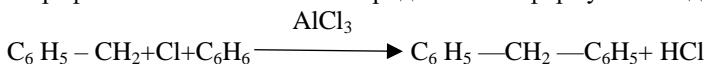
Дифенил әдетте бензолдың пиролизі арқылы алынады:



Дифенил – түссіз кристалды зат ($t_{\text{пл}} = 70,5 \text{ }^\circ\text{C}$). Суда ерімейтін. Салқындатқыш ретінде пайдаланылады. Бифенил, бензидин (4,4'-диаминодифенил) туындылары арасында азо бояғыштарын синтездеу үшін пайдаланылады, мысалы, Конго-қызыл, резеңкеге арналған жұмсартқыштар.

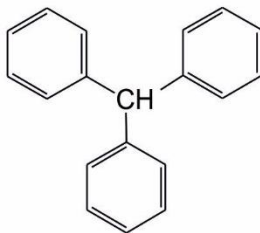


Фриделя – Крафтс бензол мен бензилхлоридтен мына формуланы алды:

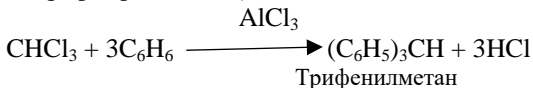


Дифенилметан лак-бояу материалдарының еріткіші ретінде пайдаланады.

Трифенилметан – үш сутегі атомының метан молекуласындағы үш фенил топпен алмастыру өнімі:



Бұл қосылысты бензолмен трихлорметанды реакциялау арқылы алуға болады (Фриделя – Крафтс реакциясы):



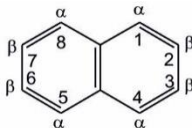
Трифенилметан – кристалдық қосылыс ($t_f = 92,6^\circ \text{C}$). Суда ерімейтін, бірақ органикалық еріткіштерде еритін. Полимерлер мен отынды тұрақтандырғыш ретінде қызмет етеді. Трифенилметан бояғыштарын кеңінен қолдану:

- малахитті жасыл - жібек пен мақта бояу үшін;
- жарқын жасыл - антисептик ретінде медицинада
- фенолфталеин - индикатор ретінде;
- флуоресцен - флуоресцентті бояғыш;
- эозиндік бояулар - сиялар мен сияларды, қарындаштарды, лактар, косметикалық препараттарды, суретке түсіру үшін, жүнді және жібекті бояу үшін.

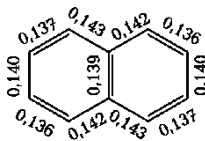
8.8.2. Конденсацияланған бензол сақиналары бар бірнеше ядролық хош иісті көмірсутектер

Нафталин және оның туындылары

Нафталин – конденсацияланған бензол сақиналарымен қосылыстардың қарапайым өкілі:



Нафталиннің құрылымы және изомериясы. Қазіргі идеялар бойынша, нафталиннің молекуласы жалпақ құрылымға ие (нанометрдегі байланыстың ұзындығы көрсетілген):



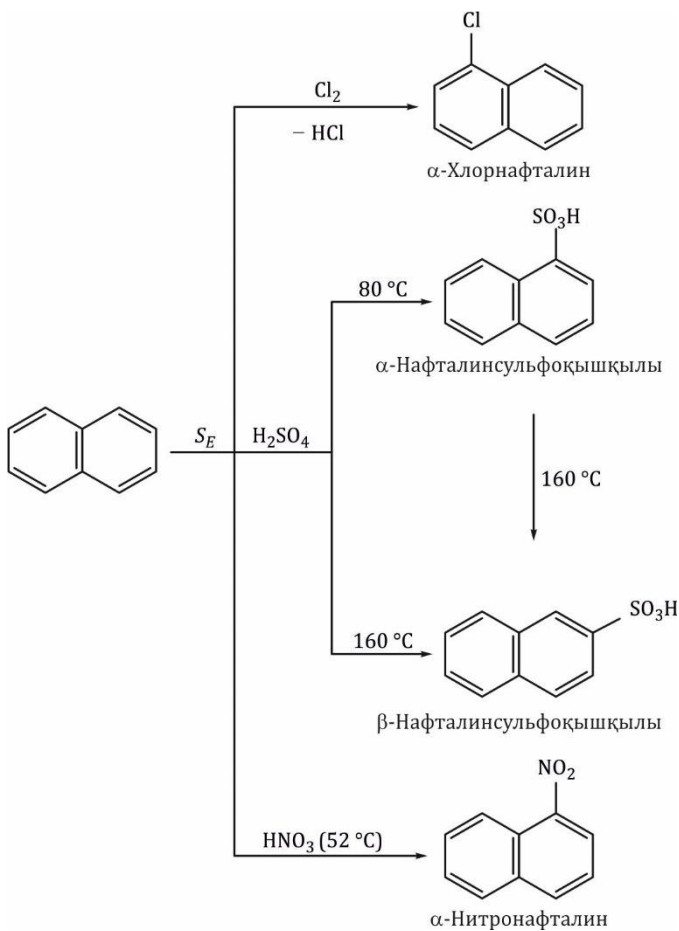
Ереженің 1, 4, 5, 8-тармақтары әдетте «позициялар» деп аталады; 2, 3, 6, 7 - β -позициялары. екі бір белгісіз изомерлер мен және р нафталин ықтимал тіршілігін.

Нафталин алу және физикалық қасиеттері. Негізгі өнеркәсіп өндірісі әдісі нафталин каменноугольной оның бөлу болып табылады.

Нафталин - түссіз, кристалды зат өте ұшпа ($t_{MP} = 80^\circ \text{C}$). Ол фталевого ангидрид, фталевая қышқылы және басқа да өнімдерді синтездеу үшін шикізат болып табылады.

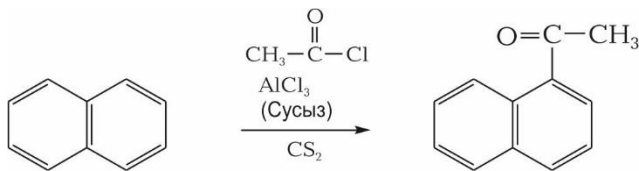
Нефталиннің химиялық қасиеттері. Нафталин алмастыру реакциялар, сонымен қатар мен тотығу енеді.

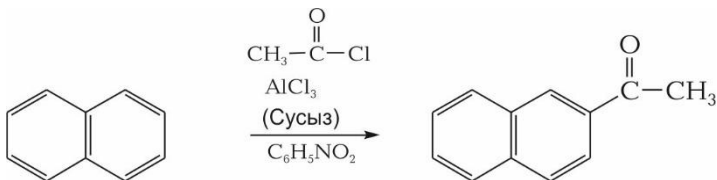
Алмасу реакциялары. Алмастыру реакциясы нафталин бензол қарағанда жеңіл жүргізіледі. Бұл жағдайда, негізінен, туындылар түзіледі.



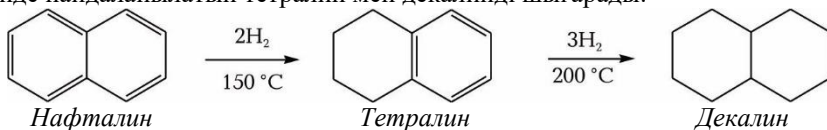
8.6-сурет. Нафталиннің катысуымен болатын электрофильді алмастыру реакциялары

8.6-суретте нафталинді қамтитын электрофильді алмастыру реакцияларының мысалдары келтірілген. Реакция жағдайына байланысты ацилляция кезінде екі өнім пайда болуы мүмкін:

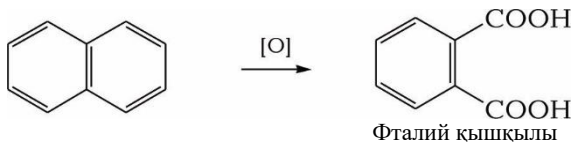




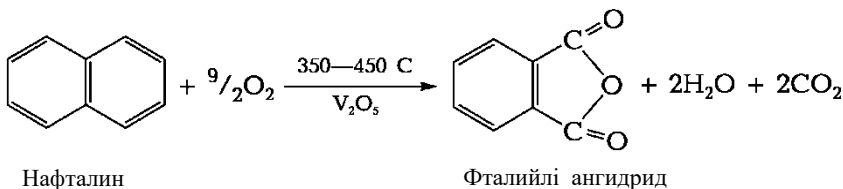
Қосылу реакциялары. Нафальин бензолға қарағанда неғұрлым нәтижелі қосылыстарға жатады. Мысалы, каталитикалық гидрогенизация еріткіштер ретінде пайдаланылатын тетралин мен декалинді шығарады:



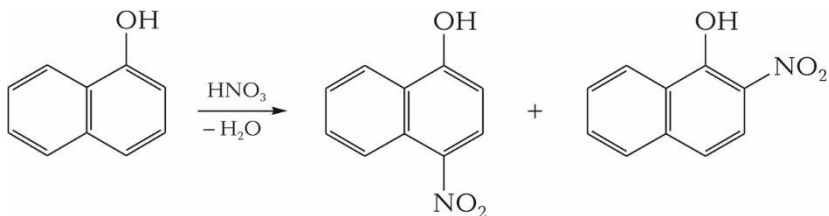
Тотығу реакциялары. Нефтален бензолға қарағанда оңай тотығады, бензолдың сақиналарының біреуі жойылады, дибасикалық фталикалық қышқыл түзіледі:



Өнеркәсіпте реакция 450 о С температурада ванадий оксиді (V) қатысуымен тотықтыратын нафталинмен ауаның оттегімен бірге жүзеге асырылады. Фталикалық ангидрид қалыптасады, себебі фталий қышқылы реакция жағдайында суды жоғалтады:



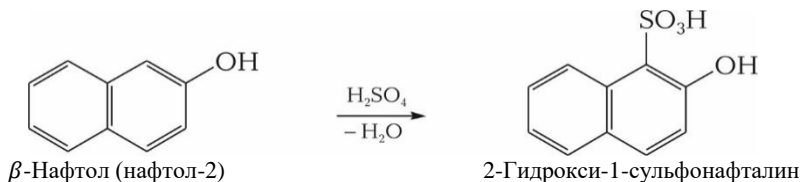
Нафталин туындыларының қасиеттерінің ерекшеліктері. Егер нафталиннің молекуласының А-позициясында бірінші түрдегі бағдар (мысалы, топ -ОН) болса, онда орынбасар 4 немесе 2-позициядағы бір ядроға енеді; Егер, алайда, бірінші түрдің бағдары р-позициясында болса, онда орынбасар жақын орналасқан а-позициясына әрекетке түседі:



1-Гидроксинафталин

1-Гидрокси-4-нитронафталин

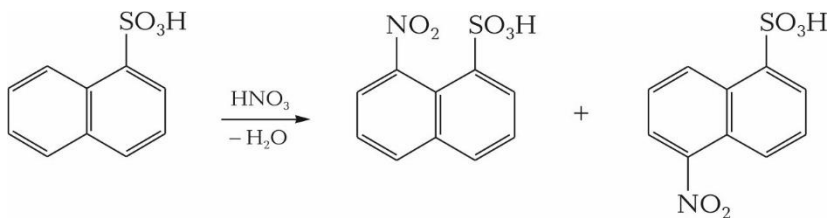
1-Гидрокси-2-нитронафталин



β -Нафтол (нафтол-2)

2-Гидрокси-1-сульфонафталин

Нафталин молекуласындағы *a*-немесе *p*-позициясында екінші түрдегі бағдаршының (мысалы, $-SO_3H$ тобы) қатысуымен жаңа қосалқы зат екінші ядроға негізінен *a*-позициясына ауысады



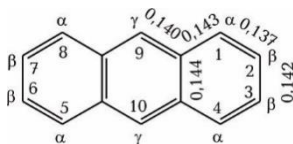
1-Сульфонафталин

8-Нитро-1-сульфонафталин

5-Нитро-1-сульфонафталин

Антрацен және оның туындылары

Антрацен – бір жазықтықта орналасқан үш конденсацияланған бензолдың сақиналарынан тұратын қосылыс (нанометрлерде байланыстың ұзындығы көрсетілген):

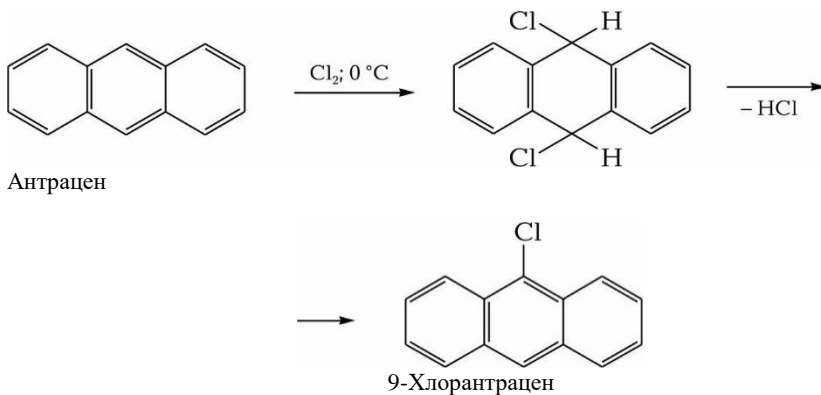


1, 4, 5, 8 ұстанымдары а-позициясы деп аталады; 2, 3, 6, 7 - р-позициясы. 9, 10 позициялар бөлек бөлініп, у-позициясы деп аталады.

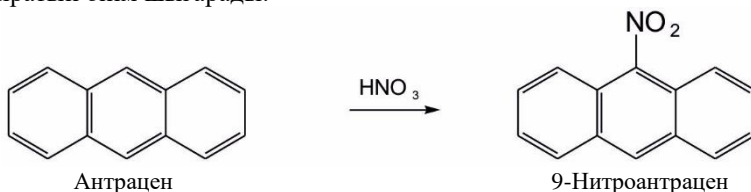
Антраценді алу және физикалық қасиеттері. Антрацен көмір қабатының антракен фракциясынан алынады. Антрацен - бұл сары кристалды зат ($t_m 213^\circ \text{C}$), сублимады. Суда ерімейтін; ыстық бензол мен толуолмен ерітіледі. Антрахинон өндірісінде қолданылады.

Антраценнің химиялық қасиеттері. Алмасу реакциялары. Антрацен келесі ауыстыру реакцияларына енеді:

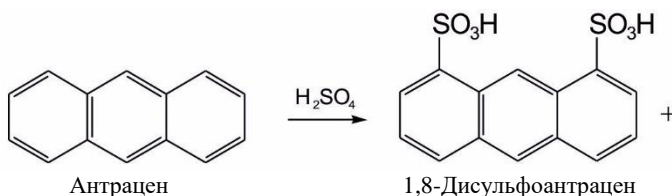
■ халогендеу - хлор 0°C температурасында 9-10 ұстанымдарына бірінші қосылады, ол дихлоридті құрастырады, оның сутегі жеңіл жылыту кезінде оңай бөлінеді және 9-хлорантрасен қалыптасады:

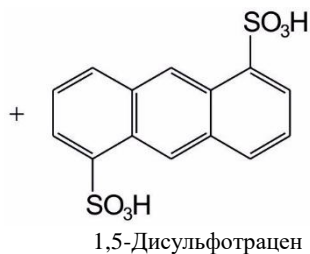


■ **нитриттеу** – азот қышқылының әрекеті 9-нитроантраценді ауыстыратын өнім шығарады:



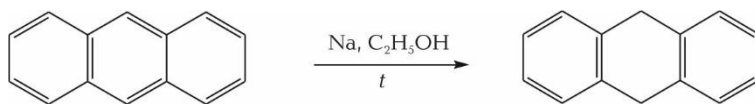
■ **сульфидтеу** – антраценді сыртқы ядроға оңай сульфирленген, а, д'-дисульфон қышқылдарының қоспасы:





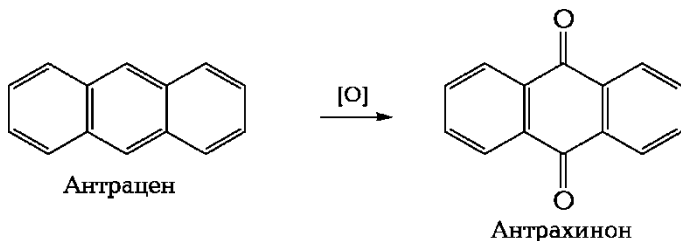
Қосылу реакциялары. Антрацен қосылуға келесі реакцияларды енгізеді:

■ *гидрирлеу* – антраценді оқшаулану кезінде сутегімен, мысалы, натрийдің қайнаған алкоголь қолданысында, 9, 10 позицияларында оңай гидрирленеді



толыққанды каталитикалық гидрогенизациямен, перхидроантрацен $C_{14}H_{24}$ түзіледі;

■ антраценді *қышқылдандыру* хром қоспасы және өзге де қышқылдандырғыштармен жүзеге асырылады, антрахинонға алып келеді:



8.9.

ТАС КӨМІР – ХОШ ИІСТІ КӨМІРСУТЕКТЕР КӨЗІ

1000-1 200 ° С температурасында кокстелетін көмірде кокс (көмір массасының 75% -ы), кокс пеші газы (1 тонна көмірге 300 м3), көмір қабаты (көмір массасының 2-5%) және аммиак суы пайда болады. Көптеген хош иісті қосылыстар көмір кокстау өнімдерінен алынған. Кокс газы құрамында 25-35 г / м 3 хош иісті көмірсутектер, сонымен қатар метан, сутегі, көміртегі тотығы (P),

этилен, ацетилен, азот, гидроксид қышқылы, көмірқышқыл газы және т.б. бар.

Көмір тектес шайыр - қара-қоңыр майлы масса, судан ауыр, тән иісі бар. Шайырдың құрамы көмірдің кокстық температурасына байланысты. 500 °С-тан төмен температурада көптеген алкандар мен циклоалкандар бар бастапқы шайыр пайда болады. Жоғары температура кезінде алынған шайыр (1000 °С және одан жоғары) құрамында негізінен хош иісті қосылыстар (300 түрлі заттарға дейін).

Көмір тасы дистилденеді, әдетте мынадай фракцияларды бөліп:

1) *жеңіл май* - 170 °С температурада тазартылған; құрамында бензол, толуол, ксилен, стирол, этилбензол, пиридин және т.б .

2) *орташа май* 170-240 °С; құрамында нафталин, фенол, кресол;

3) *ауыр май* - 240 - 270 °С; құрамында нафталин мен оның туындылары бар;

4) *антраценді май* - 270-360 °С температурада; антрацен, фенантрен және басқалары бар;

5) *айдау* - дистилляциядан кейін қатты шайырлы қалдық; Құрылыс (шатыр) материалдарын, отын брикеттерін және т.б. өндіру үшін қолданылады..

Жеке қосылыстар (фенол, пиридин және т.б.) қатты бөлшектерді қайталама дистилляциялау және кристаллизациялау арқылы фракциялардан қалпына келтіріледі. 1 тонна көмір қабатынан шамамен 16 кг бензол, 2,5 кг толуол, 0,3 килл ксилен, 40-60 кг нафталин, 5-тен 20 кг антрацен, 20 кг фенол түзіледі.

8.10. МҰНАЙ. МҰНАЙ ӨНДЕУ ӨНІМДЕРІ

Өңделмеген мұнай - ашық-қоңыр-қарадан түсі өзгеруі мүмкін майлы сұйықтық.

Әртүрлі майдың түрлері иіс пен тұтқырлықта ерекшеленеді. Мұнай тығыздығы 0,7-0,9 г / см³.

Мұнай құрамын - алкандардың, циклоалкандардың және хош иісті көмірсутектердің күрделі қоспасы. Мұнай түрлері - парафин деп аталатын алкандардың көптігі, циклоалкандарға бай май, - *нафтен*. Хош иісті көмірсутектерге бай мұнай түрлері бар.

Мұнай құрамында аз мөлшерде құрамында нафтен қышқылдары, фенол, тиофен, гетероциклді қосылыстар бар қосылыстар бар.

Мұнайды бастапқы қайта өңдеу оның айдауында - қайнау нүктесіндегі айырмашылығы бар фракцияларға бөлінеді:

■ газ тәріздес өнімдер, оның молекуласы көміртек атомдарының санымен мүмкіндігінше алқа, N = 1 - - 40 °С дейін фракциясы ■ 5;

■ бензин фракциясы (40-180 °С) көмірсутектер қамтитын C5-C10 алқа, циклоалканы, алкилбензолдар; 100-ден астам түрлі қосылыстар;

■ Керосин фракциясы (180 - 270 °С) көмірсутектер C10-C15 қамтиды; реактивті қозғалтқыштар үшін, сондай-ақ отын крекинг үшін пайдаланылатын;

■ газойль фракциялары немесе дизель майы (270-360 °С) C12-C20 көмірсутектер кіреді

■; дизель отынын крекинг және жағар май дайындау үшін шикізат ретінде пайдаланылатын; және т.б., крекинг үшін шикізат ретінде пайдаланылатын қалдық мұнай ($> 360^{\circ}\text{C}$), әдетте, деп аталатын мазут және ауыр майлау майлары, вазелин, парафин алу.

Барлық фракциялардың айдау кейін қатты қалдық - C50 жоғары алқа құрамында шайыр, атмосфералық оттегімен тотығады; Алынған битум жол салу үшін қолданылады. Тараздан кокс алынуы мүмкін. Жеңіл фракциялар екінші дистилляциямен бөлінеді. Мысалы, мұнай эфир өндіріп бензин фракциясы ($40 - 70^{\circ}\text{C}$), авиациялық бензин ($70-100^{\circ}\text{C}$), мотор бензин - және т.б. ($100 - 120^{\circ}\text{C}$), сол тар керосин фракциясы мен жеке көмірсутектер дайындалған болуы мүмкін: пентан, гексан, циклопентановой, циклогексан және олардың туындылары, хош иісті көмірсутектер - бензол, толуол, ксилол алынады.

Мұнайды химиялық өңдеу - бұл көміртекті тізбекті бөлшектеу процесі. Бөлшектенудің бірнеше нұсқасы бар.

Термиялық крекинг $\sim 500^{\circ}\text{C}$ температурада жүзеге асырылады. Бұл түбегейлі механизм арқылы жүретін үдеріс, оның нәтижесінде көптеген көміртек атомдары бар көмірсутектер сұйық төменгі қайнаған және газдық алкандар мен алкендерге бөлінеді.

Алюмосиликат катализаторларындағы каталитикалық крекинг иондық механизм арқылы жүзеге асырылады. Сонымен қатар қалыпты тізбектер бензин сапасын жақсарту үшін маңызды болып табылатын тармақталған тізбектерге изомерленеді.

Пирролиз - қарапайым алкендер көп береді және сұйық фракция ароматты жылы байытылған - ($900^{\circ}\text{C} \sim 700$), крекинг жоғары температура. Бензин фракциясының пирролизі этиленнің негізгі көзі болып табылады. Пирролиз кезінде циклоалканы аренада айырбасталады: циклогексан бензол қалыптасады, метилциклогексана бастап - толуол.

Риформинг - бұл бір уақытта изомерлеу процесі, нафтенді дегидрогендеу, алкандардың хош иістенуі, арандардың деалкилдеуі, тиісті катализаторлардың әрекеті. 50 және 70 - - 80 45 октан деңгейін арттырады көмірсутек құрамын елеулі өзгеріс реформалау процесінде.

Қазіргі уақытта мұнай химиялық шикізаттың негізгі көздерінің бірі болып табылады, ал мұнай-химия өнеркәсібі органикалық синтез өнеркәсібінің негізі болып табылады.

БАҚЫЛАУ ТАПСЫРМАЛАРЫ

1. Бензол құрамы гомологтарының құрылымдық формулаларын жазыңыз:
 - а) C_8H_{10} ; б) C_dH_{12} . Оларды атап беріңіз.
2. Металл натрий қоспасы бойынша қалыптасқан бензолдың гомологтары үшін формулаларды жазыңыз: а) бромбензол және бромэтан; б) хлорбензол және изопропилхлорид.
3. Хром қоспасы келесі қосылыстарға әсер ететін кезде қандай заттар пайда болады: а) этилбензол; б) изопропилбензол;

- в) втор-бутилбензол; г) о-ксилол?
4. Нитробензол мен толуолдың катализаторы болған кезде броминг кезінде қандай монобромды туындылар пайда болады?
5. Фенол мен нитробензолды сульфонирлеу арқылы қандай моносульфоникалық қосылыстар алуға болады?
6. Толуолмен темір жағдайында суықта бромдалған. Монобром туындысы қыздыру кезінде бромға ұшырады. Реакция сұлбаларын жазыңыз және алынған қосылыстарды атаңыз.
7. Бензолдан п-нитро-бензол мен м-нитрокорбензолды қалай алуға болады?
8. Бромбензол мен бензил бромидінің қоспасындағы метал натрийдің әрекеті қандай заттармен қалыптасады?
9. Келесі реакцияларда қандай қосылыстар пайда болуы мүмкін:
- а) а-бромнафталинді нитриттеу;
- б) р-бромнафталинді нитриттеу;
- в) а-нитронафталинді сульфидтеу;
- г) р-нитронафталинді сульфидтеу?
8. Нафталиннен синтез алу жолын көрсетіңіз:
- а) 4-бром-1-нитронафталин;
- б) 5-бром-1-нитронафталин.

III

Бөлім

**БІРТЕКТІ
ФУНКЦИОНАЛДЫҚ
ТОПТАРМЕН
ОРГАНИКАЛЫҚ
ҚОСЫЛЫСТАР**



Біртекті функционалдық топтармен органикалық қосылыстарға бір немесе бірнеше бірдей функционалдық топтардан тұратын молекулалы қосылыстарды жатқызады. Функционалдық топ ретінде галоген атомдары (– X), гидрокситоптар (– OH), карбонилды топ ($\text{C}=\text{O}$), карбоксилды топ (– COOH), нитротоп (– NO₂), амин тобы (– NH₂), сульфотоп (– SO₃H) және с.с. Функционалдық топтардың санына байланысты: моно-, ди-, үш- (және одан артық) алмастырылған көмірсутектер, сонымен қатар көмірсутектерден түзілген бір негізді немесе көп негізді туынды қосылыстар

КӨМІРСУТЕКТЕРДІҢ ГАЛОГЕН ТУЫНДЫЛАРЫ

9 1 КӨМІРСУТЕКТЕРДІҢ ГАЛОГЕН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ НОМЕНКЛАТУРАСЫ

Көмірсутек молекулаларында бір немесе бірнеше сутек атомдарын галоген атомдарына алмастырғанда *көмірсутектердің галоген туындылары* деп аталатын қосылыстар түзіледі.

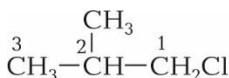
Топтастыру. Галоген атомдарына алмастырылған сутек атомдарының санына байланысты моно- және полигалоген туындылары (ди-, үш- және одан да көп) болып бөлінеді. Галоген атомымен байланысқан көмірсутекті радикалдың сипаттамасы галоген туындыларының қанықтығын және қанықпағандығын анықтайды.

Қанққан көмірсутектердің (галогеналкан)аз галогенді туындылардың жалпы формуласы: $C^{n-1}H_{2n-1}X$, мұнда X – галоген атомы.

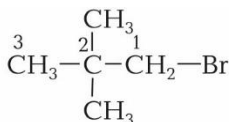
Галоген атомы көміртектің бірінші, екінші немесе үшінші атомында тұруы мүмкін, сондықтан галоген туындылары бірінші $RCnH_{2n}X$, екінші $R_2CnH_{2n-2}X$ және үшінші $R_3CnH_{2n-4}X$ болуы мүмкін.

Номенклатура. Галоген туындыларының оңтайлы атауларын әдетте көмірсутекті радикалдар мен сәйкес галогендердің аттарынан құрастырады. Бұл ретте галогеннің аты сын есім түрінде немесе көмірсутекті радикалдың алдында, не радикалдың артында берілуі мүмкін; мысалы: CH_3O – хлорлы метил немесе метилхлорид; C_2H_5Br – бромды этил немесе этилбромид; $C_6H_5CH_2O$ – хлорлы бензил немесе бензилхлорид. Күрделірек қосылыстар үшін атына белгілеулерді қосады: галоген көміртектің қай атомында тұрғанына байланысты.

Жүйелік номенклатураға байланысты галогеннің аты мен оның күйін көрсететін санды басты тізбек атауының алдына, алфавиттік тәртіпте береді. Көміртек атомы негізгі тізбек құрамына кіруі тиіс, ал тізбектің нөмірленуін кез келген алмастырғыш - алкил немесе галоген атомы жақын ұшынан өткізеді:



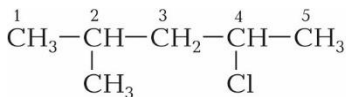
2-Метил -1-хлорпропан



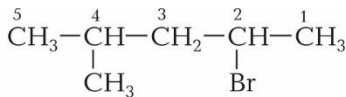
1-Бром-2,2-диметилпропан

Егер әртүрлі алмастырғыштар тізбектердің ұшынан бірдей алынып тасталса, онда тізбекті алмастырғышқа жақын, аты алфавит бойынша бірінші тұрған әріптен басталатын ұштан бастап нөмірлейді. Барлық алмастырғыштарды

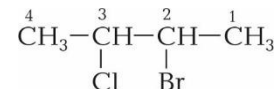
атап шығуды да алфавит бойында жүргізеді: CCl_4 ,



2-Метил-4-хлорпентан

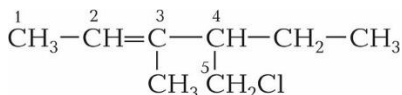


2-Бром-4-метилпентан

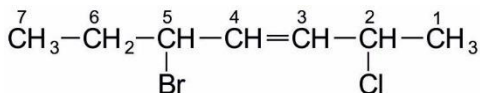


2-Бром-3-хлорбутан

Қанықпаған галоген туындыларында нөмірленудің басталуын еселік байланыс (екі, үш) анықтайды: ол ең аз болуы мүмкін нөмірді алады:

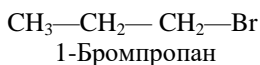


3-Метил-5-хлор-4-этилпентан-2

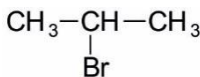


5-Бром-2-хлоргептен-3

Изомерия. Галоген туындылары болған жағдайда, изомерия екі фактормен анықталады: көміртекті тізбектің құрылымымен және ондағы галогеннің атомының күйімен. Галоген туындыларының изомериясы гомологиялық қатардың үшінші мүшесі – пропаннан (алкандар үшін - бутаннан) басталады. Пропанда сутек атомын галоген атомына алмастырғанда екі изомерлік галоген туындыларын алуға болады:

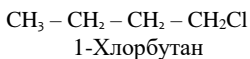


1-Бромпропан

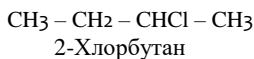


2-Бромпропан

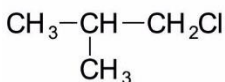
Бутан үшін төрт моногалогенді туындыларды алуға болады:



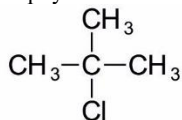
1-Хлорбутан



2-Хлорбутан



2-Метил-1-хлорпропан



2-Метил-2-хлорпропан

КӨМІРСУТЕКТЕРДІҢ ГАЛОГЕНДІ ТУЫНДЫЛАРЫН АЛУ ӘДІСТЕРІ

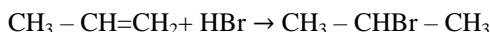
Көмірсутектердің галогенді туындыларын алу әдістерін қарастырып көрейік.

1. Шекті көмірсутектерде сутек атомдарын галоген атомдарына біртіндеп алмастыру (жарық немесе катализатор әрекеті кезінде):



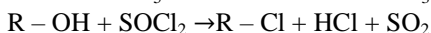
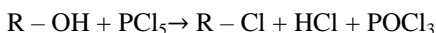
Галогендеу үдерісі полигалогенді туындыларды түзумен де әрі қарай жүруі мүмкін (ди-, үш- және одан да көп).

2. Алкендерді гидрогалогендеу:

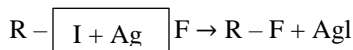


Шартқа байланысты реакция Марковниковтың ережесі бойынша не осы ережеге қарсы жүреді.

3. Фосфор пентахлориді немесе тионилхлоридпен әрекеттесе, спирттердегі гидроксильді топты галоген атомына алмастыру:



4. Күміс фторидінің алкилиодидтерге әсері, нәтижесінде фторлы туындылар түзіледі, олар соңғы уақытта тәжірибе жүзінде кеңінен қолданысқа ие болды:

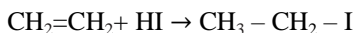


5. Ацетон ерітіндісіндегі алкилхлорид пен натрий иодиді арасындағы алмасу реакциясы:



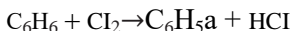
Ацетонда натрий иодиді ерігіш, ал натрий хлориді ерімейді.

Алкандарды тікелей иодтаумен иодты туындыларлы алуға болмайды. Бұл мақсатта әртүрлі реакциялар қолданылады, мысалы, иодты сутекті этилендік көмірсутектерге қосу:

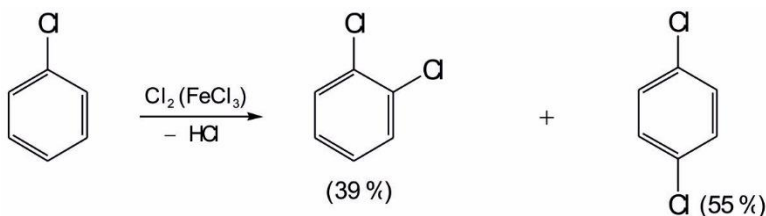


6. Тұйық тізбекті көмірсутектерді галогендеу. Галогендеу реакциясын жүргізу шартына байланысты бензол сақинасында немесе бүйірлік тізбектен галоген атомымен галогенді туындыларды алуға болады.

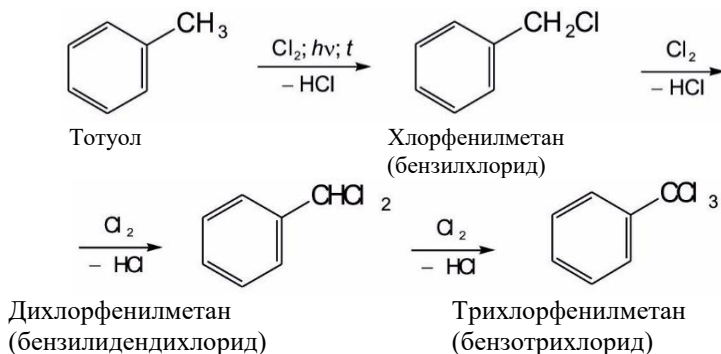
Катализаторлардың қатысуымен (FeCl_3 , AlCl_3 , SbCl_5), бензолдық сақинада галоген атомымен туындылар түзіледі:



Галогендер бірінші тектің орын басушыларға жатады, сондықтан бензолды әрі қарай галогендеу кезінде галогеннің екінші атомы көбінесе пара-күйге түседі:



Бүйірлік тізбекке галогенді енгізгенде қыздыру қажет. Реакцияны катализаторларсыз, жарықта немесе қозғаушылардың қатысуымен жүргізеді. Реакция радикалдық механизм бойынша жүреді:



9.3. КӨМІРСУТЕКТІ ГАЛОГЕН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ ФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Төменгі және ортаңғы алкилгалогенидтер – газ түріндегі заттар немесе өзіндік иісі бар түссіз сұйықтықтар, жоғарғы – сары түске боялған қатты заттар.

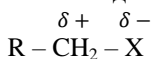
Алкилгалогенидтердің негізгі физикалық қасиеттері 9.1. кестеде келтірілген.

C – X байланысының энергиясы (беріктігі) иодтан фторға қарай артады. Қарапайым алкилгалогенидтер үшін C – X байланысының беріктігі келесіні

күрайды:	CHCl_2	CCl_4		
C – X байланысы.....	C – F	C – Cl	C – Br	C – I
E(C – X), кДж/моль.....	487	340	285	214

Салыстыру үшін: Алкандарда C – H байланысының беріктігі 415 – 420 кДж/мольге тең. Бұл деректен, иодты туындылар реакцияға қабілеттірек, ал фторлы туындылар – бұл топтың ішінде ең берік қосылыстар екені көрінеді. Алкилгалогенид молекуласындағы электрондық тығыздық галоген атомына ығысады, индуктивті әсер туындайды.

Бұл галоген атомында ішінара кері зарядтың(5-), ал көміртек атомында – ішінара оң зарядтың (8+) туындауына әкеледі:



Нәтижесінде C – X ст-байланыс полярлы болады. Нуклеофильді орынбасу реакциясына (S_N) және бөліну реакциясына (E) түсетін, көміртек атомындағы төмен электрондық тығыздық полярлы болады.

Кесте 9.1. Кейбір көмірсутекті моно- және полигалогенді туындылардың физикалық қасиеттері

Галогенді туындылар	X = F		X = Cl		X = Br		X = I	
	$t^{\circ}\text{C}$	d_4^t	$t^{\circ}\text{C}$	d_4^t	$t^{\circ}\text{C}$	d_4^t	$t^{\circ}\text{C}$	d_4^t
CH ₃ X	-78,6	0,8770* (-78)	-24,2	0,9910 (-25)*	3,56	1,7320 (0)*	4,25	2,2790
тамақ	-37,7	0,8160 (-38)*	12,2	0,9210 (0)*	38,4	1,4550	72,2	1,9330
n-C ₃ H ₇ X	-3,2	0,7790 (-3)*	46,0	0,8900	70,9	1,3530	102,4	1,7470
n-C ₄ H ₉ X	32	0,7760	78,0	0,8920 (15)*	101,6	1,2990	130,4	1,6170
CH ₂ X ₂	-51,6	–	40,1	1,3360	98,2	2,4950	180**	3,3250
CnH _{2n}	-82,2	–	61,0	1,4980 (15)*	149,5	2,8910	240***	4,0080
CnH _{2n-2}	-128	1,9600 (-184)*	76,8	1,5950	189,5**	3,4200	90 – 100***	4,3200

*Жақша ішінде осы заттың салыстырмалы тығыздығы (судың температурасы 4 °C) есептелген температура мәні көрсетілген (°C).

** Ыдырайды.

*** Айналады.

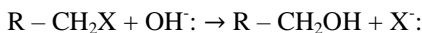
9.4.1. Нуклеофильді орынбасу реакциясы (S_w)

Алкилгалогенидтердегі С – Х байланысының полярлануы Х галогені атомының басқа атомдарға немесе атомдар тобына орын басуына ықпал етеді. Нуклеофильді орынбасу реакциясы ерітінділерде ғана жүреді, себебі бұл ретте С-Х байланысының ажырау энергиясы едәуір төмен болады.

Натрий гидроксидінің су ерітіндісімен өзара әрекеттескенде алкилгалогенидтің спиртке алмасуы нуклеофильді орынбасу реакциясының айқын мысалы болып табылады:



немесе



Мұндай нуклеофильді орынбасудың жылдамдығы көптеген факторларға байланысты: галоген атомымен байланысты радикал құрылымы; галогеннің кететін атомының табиғаты; нуклеофильді реагенттің негізділігі; көміртектің шабуылдау атомындағы $5+$ заряды; еріткіш табиғаты.

Нуклеофильді орынбасу кезінде реакциялар шартты түрде S_N2 и S_N1 деп белгіленетін екі түрлі механизмде өтуі мүмкін. Сан *реакцияның молекулалығын* – оның жылдамдығын анықтайтын кезеңде реакцияға қатысатын бөлшектердің санын көрсетеді.

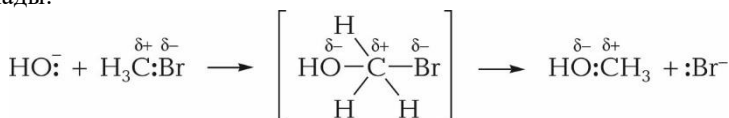
Нуклеофильді орын алмасудың бимолекулалық реакциясы жалты түрі келесідей жазылуы мүмкін:



Шешуші кезеңге екі реагентте қатысады, сондықтан үдерісті шартты түрде S_N2 деп белгілейді. Егер реагенттер баламалы концентрацияда болса, онда S_N2 механизмі бойынша реакция жылдамдығы екі реагенттің де концентрациясына тепе-тең.

Алкилгалогенидтердің гидролизі кезінде биомолекулалық реакция *өтпелі кешенді*, немесе басқаша *өтпелі күйді* түзумен бір кезенді үдеріс болып табылады.

Метилбромидтің гидролизі мұндай реакцияның айқын мысалы болып табылады:

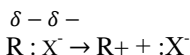


Ион гидроксидінің көміртек атомына келуі тек бром атомына қарама-қары беттен ғана болуы мүмкін. Ион гидроксидінің көміртек атомына

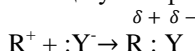
жақындай, бром атомын жою және оның илн бромидіне асыруы бір уақытта болады. Өтпелі кешенде кері зарядқа түсуші және кетуші нуклеофильді топтар арасында үлестіледі.

S_N2 механизмі бойынша реакцияны жүзеге асыру үшін нуклеофилдің молекулаға жақындауының жеңілдігі өте маңызды. Реакция көміртек атомдарының қалыпты тізбегінен тұратын бастапқы алкилгалогенидтер үшін оңайырақ етеді; тармақталған көміртекті сұлба нуклеофит келуін қиындатады.

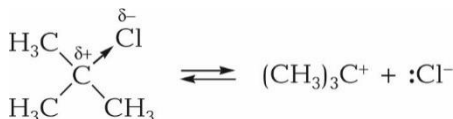
Нуклеофильді орын басудың мономолекулалық реакциясы екі кезенді иондық үдеріс болып табылады. Бірінші кезең – реагентті иондау және карбокатионның түзілуі:



Екінші кезең – карбокатионның нуклеофильді бөлшекпен әрекеттесуі:



Реакцияның жылдамдығы әсер ететін бір заттың концентрациясына ғана байланысты. Ол диссоциациямен, карбокатионның түзілуімен анықталады. Үдерісті шартты түрде S_N1 белгілейді. Бұл үдерісті шреш-бутилхлорид мысалынан қарастырайық. Бірінші кезең – шреш-бутилхлоридтің иондануы және шреш-бутил карбокатионының түзілуі:

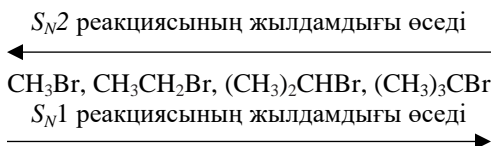


Екінші кезең – карбокатионның ион гидроксидімен реакциясы:



Көп кезенді үдерістің жылдамдығы ең баяу кезеңмен анықталады, бұл жағдайда біріншісімен.

Көміртек атомының жанындағы алкильді топтар санының артуы карбокатионды тұрақтандырады және солайша S_N1 механизмі бойынша реакцияның өтуіне ықпал етеді; мұндай реакциялар үшінші алкилгалогенидтер үшін тән. Екінші алкилгалогенидтер S_N1 немесе S_N2 механизмі бойынша реакция жағдайына байланысты әсер етуі мүмкін. Төменде келтірілген алкилбромидтердің қатары үшін S_N1 және S_N2 механизмі бойынша реакция жылдамдықтары қалай өзгертілетіні көрсетілген:

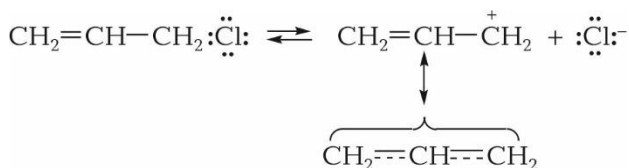


Реагентпен нуклеофильді орынбасудың көптеген реакцияларында келесілер еріткіш болып табылады: гидролиз кезінде – су, алкоголиз кезінде – спирт, ацетоллиз кезінде – сірке қышқылы, аммонолизде – аммиак.

Көмірсутекті радикал жаратылысының галогенді туындыларға әсері айтарлықтай үлкен. Нуклеофильді орынбасу реакциясының механизмі және алкилгалогенидтердің реакциялық қабілеттілігі галогеннің және галогенмен, реагент сипатымен, еріткіш жаратылысымен және реакция жағдайымен (температура, катализатор және б.) байланысты көмірсутекті радикалдың жаратылысына байланысты.

Циклді алкилгалогенидтер өздерінің әрекеті бойынша екінші алкилгалогенидтерге ұқсайды. Көбінесе олар S_N1 механизмі бойынша әсер етеді, бірақ реакция жылдамдығы кезең көлеміне де байланысты. Циклдердің бес не одан да көп көміртек атомдарымен реакциясы жақсы өтеді, ал циклопропанның туындылары винилгалогенидтерге ұқсайды.

Қанықпаған галогенді туындылардың қасиеттері галоген атомы мен қос байланысқа тәуелді. Аллилді күйде галоген атомы қанықпаған қосылыстарға қарағанда, қос байланысқа қатысты аллилхлоридтегідей $CH_2=CH-CH_2O$ белсендірек. Бұл карбокатионың түйіндесу салдарына төзімділігімен түсіндіріледі:

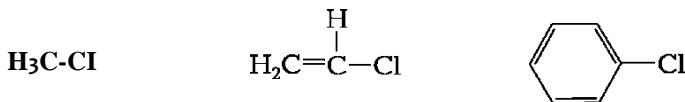


Сондықтан S_N1 механизмі бойынша реакция аллилхлорид үшін алкилгалогенидтерге қарағанда жеңілдірек өтеді.

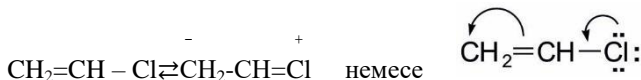
Бензилхлорид $C_6H_5CH_2Cl$ және трифенилхлорметан $(C_6H_5)_3CCl$ түріндегі қосылыстар да түйіндесумен тұрақтандырылған карбокатиондарды түзеді, сондықтан S_N1 механизмі бойынша орынбасу реакциясы басқа қаныққан галогенді туындыларға қарағанда олар үшін жеңілдірек өтеді.

Егер галоген атомы қос байланыстан немесе бензолдық сақинадан екі және одан да көп көміртек атомына жойылса, онда мұндай қосылыстарда галогеннің белсенділігі алкилгалогенидтердегі оның белсенділігіне жақын болады.

Галоген атомынан тұратын қосылыстардың қос байланыс кезінде (винилгалогенид түріндегі) белсенділігі төмен. Көміртек-галоген байланысы әдеттегіден қысқа болады; бұл ядрода галоген атомынан тұратын тұйық тізбекті қосылыстарға жатады:



Бұл қосылыстарда галоген атомы өзінің бос электрондарының есебінен қос байланыс электрондарымен немесе хош иісті секстетпен түйіндескен. Нәтижесінде байланыс ұзындығы азайып, оның энергиясы ұлғая түседі. Мысалы, винилхлоридтің құрылымы екі шекті формуламен немесе бір мезомерлі формуламен дәлірек беруге болады:



Түйіндесу хлордың индуктивті әсерінен туындаған C – Cl байланысының полярлығын азайтады және солайша нуклеофильді орынбасу реакциясының өту жағдайын нашарлатады.

Галоген атомдарының әртүрлі галогенді туындыларда қозғалғыштығын олардың гидролизін талдау арқылы сипаттауға болады:

■ алкил- және циклоалкилхлоридтер қжылытқан кезде сілтінің сулы ерітінділерімен гидролизденеді;

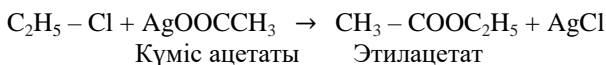
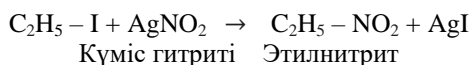
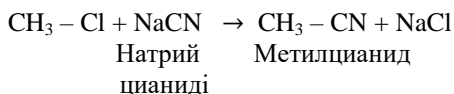
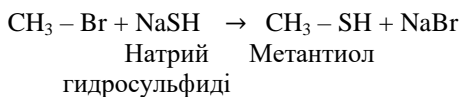
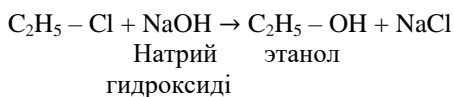
■ аллил- және бензилхлоридтер – қайнау кезінде судың артық мөлшерімен;

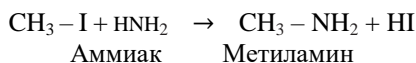
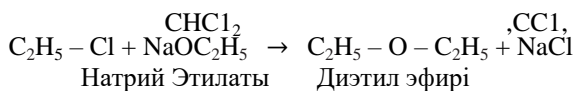
■ трифенилхлорметан – суықта сумен;

■ винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHO}$ және хлорбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ түріндегі қосылыстар бұл жағдайда гидролизденбейді; қаттырақ жағдайда олар да нуклеофильді орынбасу реакциясына түседі.

Бірдей радикалдардан тұратын қосылыстарда, реакциялық қабілеттілік: $\text{RCl} < \text{RBr} < \text{RI}$ қатарында арта түседі.

Галоген туындылары атомдарының орнын басу реакцияларының кейбір мысалдарын келтіріп көрейік:

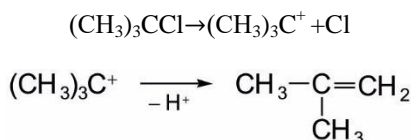




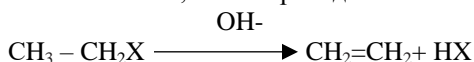
Бұл мысалдардан нуклеофильді орынбасу реакциялары көмірсутекті галоген туындыларынан органикалық қосылыстардың барлық дерлік топтарына өтуге мүмкіндік береді.

9.4.2. Элиминациялау реакциясы (E)

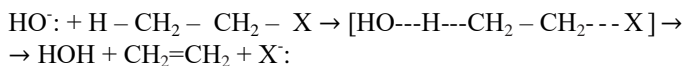
Галоген атомының нуклеофильді орынбасу реакциясын жиі бәсекелес реакциялармен бірге жүреді – алкендердің түзілуімен сутек галогенінің элиминациялау (бөлу) реакцияларымен бірге жүреді. Аралық түзілетін карбокатион анионның қосылу салдарынан емес, ал бөлінудің салдарынан тұрақты өнімге ауысады:



Элиминациялау реакциялары қыздырған кезде күшті негізді ортада жеделдей түседі. Мысалы, алкилгалогенид спирттік ерітіндіге әсер еткенде сілті ерітіндісінде сутек галогені бөлініп, алкен түзіледі:



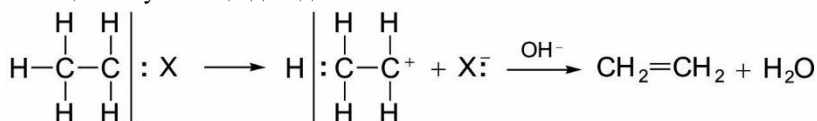
Нуклеофильді орынбасу реакциялары тәрізді элиминациялау реакциялары да әртүрлі механизмдар бойынша өтуі мүмкін. Осылай, үдеріс кейде нуклеофильді реагенттің (сілтінің) шабуылынан басталады. (щелочью). Протонды және галоген атомын үзу – өтпелі күй арқылы өтетін біруақыттағы үдеріс:



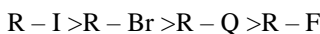
Мұндай механизмдермен реакцияны *E2* таңбасымен белгілейді. Бұл жағдайда реакция жылдамдығы алкилгалогенидтің концентрациясынан, сондай ақ реагент концентрациясына байланысты.

Элиминациялау реакциясы иондардың аралық түзілуімен өтуі мүмкін

(мысалы, карбокатиондардың) Бұл жағдайда еріткіш галоген атомының галоген туындысынан бөлінуіне ықпал етеді, ал сілтінің C-H байланысына кейінгі әсері протонның бөлінуін жеңілдетеді:



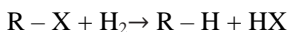
Реакцияның соңғы механизмін E1 таңбасымен белгілейді. Бұл жағдайда реакция жылдамдығы алкилгалогенидтің концентрациясымен ғана анықталады. Элиминациялау реакцияларына икемділігі бойынша алкилгалогенидтерді келесі қатарға орналастыруға болады:



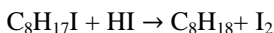
Элиминациялау реакциясының жеңілдігі көмірсутекті радикалдың құрылымымен де анықталады.

9.4.3. Металл органикалық қосылыстардың тотықсыздану және синтез реакциясы

Тотықсыздану және тотығу. Алкилгалогенидтерді катализаторлардың немесе сутектердің қатысуымен сутекпен тотықсыздандырғанда бөліну сәтінде шекті көмірсутектердің түзілуі болады:

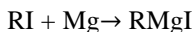


Тотықсыздандырғыштар оларды көмірсутектерге айналдырады, мысалы:



Тотықтырғыштардың әсеріне галоген тындылары айтарлықтай төзімді.

Металоорганикалық қосылыстардың синтезі. Бұл реакция абсолютті диэтил эфирінде, R радикалының жаратылысына тәуелсіз, кез келген галоген туындысымен жүреді:



9.5.

КӨМІРСУТЕКТЕРДІҢ ГАЛОГЕНДІ ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ КЕЙБІР ӨКІЛДЕРІ

Бромметан (метилбромид) CH₃Br – ағашты өңдеген кезде фумигант

ретінде қолданылатын газ. CHCl_3 , CCl_4 ,
Хлорметан (метилхлорид) CH_3Cl – тоназытқыш қондырғыларында хладагент және органикалық синтезде метилдеуші агент ретінде қолданылатын газ.

Хлорэтан (этилхлорид) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ – тез буланатын сұйықтық. Тетраэтилқорғасынды алу үшін этилдеуші агент ретінде, сонымен қатар медицинада қолданылады (жергілікті анестезия үшін).

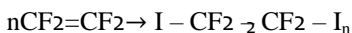
1,2-Дихлорэтан $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ – түссіз улы сұйықтық. Майларды, шайырларды, каучукты еріту үшін, сонымен бірге полисульфидті каучуктерді өндіру үшін қолданылады.

Дифтордихлорметан (фреон-12) CF_2Cl_2 – сұйықтыққа тез конденсацияланатын газ. Тұрақты қосылыс; тоназытқыштарда токсинді емес және жемірілмейтін хладагент ретінде қолданылады.

Трихлорметан (хлороформ) CHCl_3 – түссіз сұйықтық. Еріткіш ретінде, сонымен қатар органикалық синтезде қолданылады.

Тетрахлорметан CCl_4 – жанбайтын сұйықтық. Майлар, шайырлар үшін өте жақсы еріткіш.

Тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ – түссіз газ. Политетрафторэтилен (немесе перфтор-полиэтилен, фторопласт-4, тефлон) алу үшін мономер ретінде қызмет етеді:

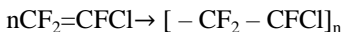


Политетрафторэтиленді «органикалық платина» деп атайды, себебі ол барлық дерлік агрессивті заттардың әсеріне төзімді. Оны -269 дан $+260$ °С дейінгі температура аралығында қолдануға болады.

Хлорэтен $\text{CH}_2=\text{CHO}$ – түссіз газ; поливинилхлоридті түзумен оңай полимерленеді.

2-Хлорбутадиен-1,3 (хлоропрен) $\text{CH}_2=\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ – түссіз сұйықтық, хлорпенді каучукты түзумен оңай полимерленеді.

1,1,2-Трифтор-2-хлорэтен (трифторхлорэтилен) $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ – -27 °С температура кезінде сұйықтыққа конденсацияланатын түссіз газ. Полимерлену барысында политрифторхлорэтиленді түзеді (фторопласт-3):



Хлорбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ – түссіз сұйықтық ($t_{\text{кай}} = 132$ °С). Өнеркәсіпте $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ катализатордың қатысуымен бензолды хлорлаумен алады). Хлорбензолды әртүрлі органикалық заттарды (фенол, бояғыштар және б.) синтездеу үшін қолданылады.

Хлорлы бензил $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ – өткір иісті сұйықтық ($t_{\text{кай}} = 179$ °С). Хлорбензолға қарағанда молекулада басқа атомдар мен топтарға алмастырылатын хлордың қозғалмалы атомы болады. Бензил спирті мен күрделі бензой қышқылдарының өндірісі үшін қолданылады.

БАҚЫЛАУ СҰРАҚТАРЫ:

1. CsHⁿVn құрамындағы изомерлердің құрылымдық формулаларын жазыңыз. Халықаралық және оңтайлы номенклатураға сәйкес оларға ат беріңіз.
 2. Хлордың келесі көмірсутектеріне әсері кезінде түзілуі мүмкін монохлорлы туындылардың формулаларын жазыңыз:
 - a) 2-метилбутан; б) тетраметилметан. Оларға ат беріңіз. Хлорлау шарттарын көрсетіңіз.
 3. Хлорсутектің әсері кезінде қандай заттар түзіледі: а) гексадиен-2,4; б) 5-метилгексадиен-1,3-ке?
 4. Келесі реагенттермен өңдеу кезінде изобутилен және иодты сутектен алынатын қандай қосылыстар түзіледі:
 - a) сілтінің су ерітіндісі;
 - б) калий цианиді;
 - в) натрий этилаты;
 - г) қыздыру кезінде иодты сутекті қышқыл?
- Келесі өзгеруді қалай жүзеге асыру қажет: пентанол-1 $\xrightarrow{1,2\text{-дибромпентан}}$
5. Сілтілі ортада альдегид C₇H₆O, ал калий перманганатымен тотықтыру кезінде, тұзды түзумен сілтімен әсер ететін құрамындағы C₇H₆O₂ зат алынса, гидролиз кезінде C₇H₆Cl₂ құрамындағы хош иісті қосылыс қандай құрылымға ие?
 6. Мына заттардың қайсысы үшін: 1-хлорпропан немесе 2-хлорпропан үшін – S_N2 механизмі бойынша гидролиз реакциясы жарамды болады. Осы реакцияның механизмін жазыңыз және өз жауабыңызды түсіндіріңіз.
 7. Судағы 2-бром-2-метилпропанның гидролизі мысалымен S_N1 реакциясының механизмін кезең бойынша жазыңыз. Қай кезең реакция жылдамдығын анықтайды, неге?
 8. 2,3-дибром-пропен-1-ді сумен қайнатқанда қандай зат түзіледі?
 9. Келесілерді ажыратуға болатын реакцияларды ұсыныңыз:
 - a) 1-хлор-1-фенилэтан және л-хлорэтилбензол;
 - б) бензилхлорид және о-хлортолуол

10 Тарау

ГИДРОКСИЛЬДІ ҚОСЫЛЫСТАР ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ТУЫНДЫЛАРЫ

10.1. СПИРТТЕР. ЖАЛПЫ СИПАТТАМАСЫ

Спирттер – көмірсутек туындылары, олардың атомында бір сутек атомы (немесе бірнеше сутек атомы) гидроксильді топқа – OH алмастырылды (гидроксильді топтардың сәйкес санына). (Спирттердің ескі атауы – «алкогольдер».)

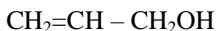
Хош иісті көмірсутектердің гидроксильді туындыларын *хош иісті спирттер* деп атайды, егер гидроксильді топ бүйірлік тізбекте және *фенолдармен* тұрса және – егер гидроксильді топ бензолды сақинаның көміртек атомдарымен байланысты болған жағдайда.

Көмірсутекті радикалдың сипаты бойынша алифатты спирттер қаныққан және қанықпаған болып бөлінеді. Молекуладағы гидроксильді топтардың санына байланысты:

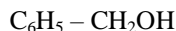
■ *бір атомды спирттер*



Этил спирті

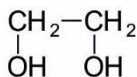


Аллил спирті

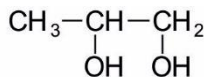


Бензил спирті

■ *екі атомды спирттер*

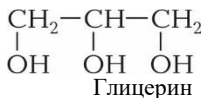


Этиленгликоль



Пропиленгликоль

■ *үш атомды және көп атомды спирттер болып бөлінеді*



Көміртек атомы бір гидроксильді топты ғана нық ұстауға қабілетті. Гидрокситоп еселік көміртекте байланыста болуы мүмкін. Алайда бұл ережелерде ерекшеліктер де бар.

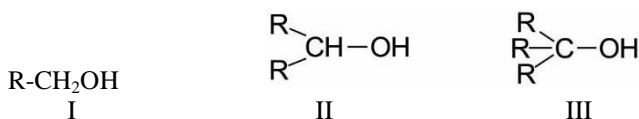


10.2. ҚАНЫҚҚАН БІР АТОМДЫ СПИРТТЕР

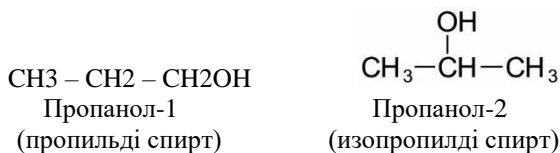
10.2.1. Қаныққан бір атомды спирттердің изомериясы мен номенклатурасы

Қаныққан бір атомды спирттер ең қарапайымдылары болып табылады. Олар $\text{R} - \text{OH}$ немесе $\text{C}_n\text{H}^{+}\text{H}^-$ жалпы формулаға және $110^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C} - \text{O} - \text{H}$ бұрышты сызықты құрылымға ие.

Гидрокситоп байланысты болатын көміртек атомының сипатына байланысты (бірінші, екінші немесе үшінші) бірінші (I), екінші (II) және үшінші (III) спирттер ажыратылады:

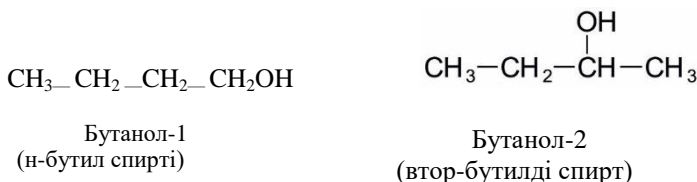


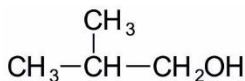
Изомерия. Спирттердің құрылымы көміртек тізбегінің құрылымы мен ондағы гидрокситоптардың күйіне байланысты. Егер спирттердің гомологиялық тобының алғашқы екі қатары – метанол CH_3OH және этанолда $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ изомерлер болмаса, онда келесі гомолог – спирттің $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ құрамы үшін екі изомер бар:



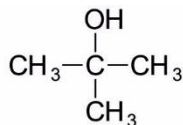
Бұл изомерлер көміртек тізбегінің бірдей құрылымына ие бола тұра, ондағы гидрокситоптардың күйімен ғана ерекшеленеді.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ құрамының спиртті төрт изомерге ие, олар тізбектегі OH топтарының әртүрлі орналасуымен ғана емес, тізбек құрылымымен де ерекшеленеді:





2-Метилпропанол-1
(изобутил спирті)



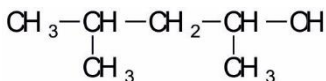
2-Метилпропанол-2
(шреш-бутил спирті)

Спирттердегі изомерлердің саны галоген туындыларындағыдай, молекуладағы көміртек атомдары санының артуымен тез өседі.

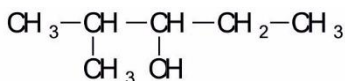
Номенклатура. Қазіргі уақытта спирттердің оңтайлы және жүйелі номенклатурасы кеңінен қолданылады.

Халықаралық жүйелік номенклатураға сәйкес қаныққан бір атомды спирттердің аттарына *-ол* жұрнағын қосып құрайды. Басты мақсатты гидрокситоп жақын ұштан бастап нөмірлейді; мысалы:

Оңтайлы номенклатураға сәйкес спирттің атауын «спирт» сөзін қосуден сәйкес көмірсутекті радикалдың атауынан қалыптастырады. Бұл қарапайым



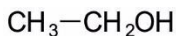
4-Метилпентанол-2



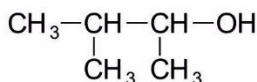
2-Метилпентанол-3

көміртектері радикалдар жағдайында ыңғайлы: метил спирті CH_3OH , изопропил спирті $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$.

Кейде спирттерді метанолдың CH_3OH туындысы ретінде қарастырады:



Этанол.
(метилметанол)



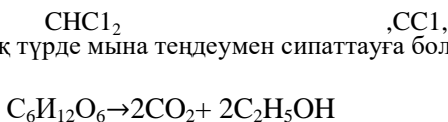
3-Метилбутанол-2
(метилизопропилметанол)

10.2.2. Қаныққан бір атомды спирттерді алу әдістері

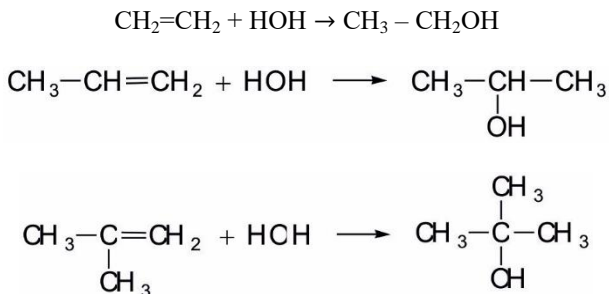
Шекті бір атомды спирттерді алудың негізгі әдістерін қарастырып көрейік.

1. **Көміртектердің ферментативті айналулары.** Көміртектер (біріншіден глюкоза айырықша микроорганизмдер – ашытқының қатысуымен бөлінуге ұшырайды (ашу). Ашу реакциясының механизмі

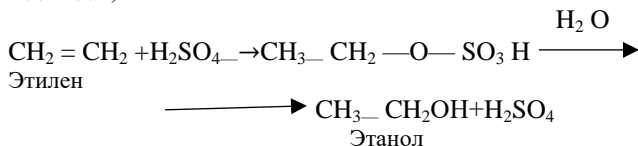
күрделі, үдерісті жиынтық түрде мына теңдеумен сипаттауға болады



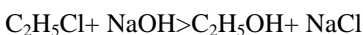
2. Алкендердің қышқылды ортада гидраттануы. Су молекуласының қосылуы Марковников ережесі бойынша жүреді:



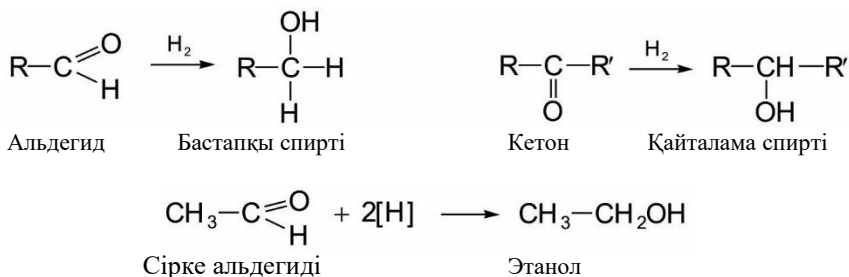
Реакцияны жиі күкірт қышқылының H_2SO_4 қатысуымен жүргізеді (күкірт қышқылды әдіс):

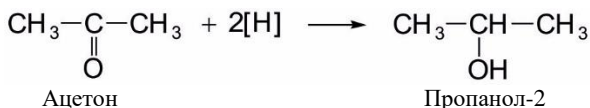


3. Галоген туындыларының сілтілермен өзара әрекеттесуі. Мысал ретінде реакцияны келтірейік

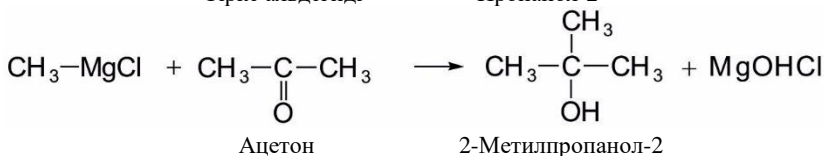
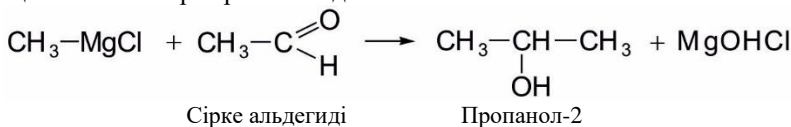


4. Альдегидтер мен кетондардың тотықсыздануы. Катализаторлар қатысқанда (Ni, Pt, Pd, Co) альдегидтер тотықсыздандыру кезінде бастапқы, ал кетондар – екінші спирттерге өтеді:

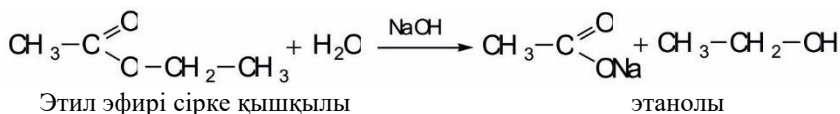




5. **Магний органикалық қосылыстардың альдегидтермен және кетондармен әрекеттесуі.** Мысалы, метилмагнийхлориді сірке альдегидімен және ацетонмен өзара әрекеттеседі:



6. Сілтілі ортада күрделі эфирлердің гидролизі (сабындалуы). Мысал ретінде реакцияны келтіреміз



10.2.3. Қаныққан бір атомды спирттердің физикалық қасиеттері

Қаныққан бір атомды спирттер $C_1 - C_{12}$ – сұйықтықтар (кесте 10.1). Жоғары спирттер $C_{13} - C_{20}$ – май түріндегі заттар, C_{21} және жоғары спирттер – қатты заттар. Барлық спирттер судан жеңіл. Төменгі спирттердің $C_1 - C_3$ өзіндік (алкогольді) иісі бар; бутанолдар және пентанолдар тәтті тұншықтырғыш иіске ие, $C_6 - C_{11}$ спирттері – жағымсыз иіске ие. Жоғарғы спирттерде иіс жоқ.

Кесте 10.1. Кейбір қаныққан бір атомды спирттердің физикалық қасиеттері

Спирт	Формула	$t_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{плг}}^{\circ}\text{C}$	d_4^{20}
Метанол	CH_3OH	64,7	97,8	0,7930
Этанол	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \text{OH}$	78,3	-117,3	0,7900
Пропанол-1	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$	97,2	-127,0	0,8040

Спирт	Формула	$t_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{плг}}^{\circ}\text{C}$	d_4^{20}
Пропанол-2	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$ $\quad \quad $ $\quad \quad \text{OH}$	82,2	-88,0	0,7850
Бутанол-1	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	117,7	-79,9	0,8090
Бутанол-2	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{OH}$	100,0	-89,0	0,8080
2-Метилпропанол-1	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-OH}$ $\quad $ $\quad \text{CH}_3$	108,4	-108,0	0,8010
2-Метилпропанол-2	CH_3 $ $ $\text{CH}_3\text{-C - OH}$ $ $ CH_3	83,0	25,0	0,7880

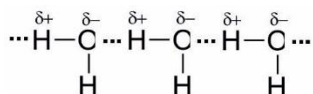
Спирт молекулалары ассоциаттарды түзеді (бір бірімен байланысады); бұл ретте заттың ұшқыштығы айтарлықтай азаяды. Спирттер бұл түріндегі күйге өткенде, ассоциация күйі бұзылады. Ассоциация құбылысын молекулалар арасында көміртекті байланыстардың түзілуімен түсіндіріледі. Ескерте кетейік, сутекті байланыс – бұл – OH, – COOH, – NH₂ функционалдық топтардың және бос электрондық буларға ие электрлік теріс атомдардың (оттек, азот, фтор және б.)өзара әрекеттесу есебінен туындайтын байланыс түрі. Бір функционалдық топтың ішінара оң зарядталған сутек атомы мен екінші функционалдық топтың ішінара теріс зарядталған Х атомының электротатикалық әрекеттесуі болады. Әдетте сутек байланысын нүктелермен белгілейді:



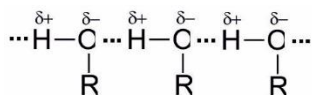
Полярлы емес молекулаларда және көмірсутекті радикалдарда сутек атомдары сутек байланысын түзбейді.

Гидрокситопта коваленттік байланыс O – H полярланған, бұл молекулааралық әрекеттесуді шаттайды:

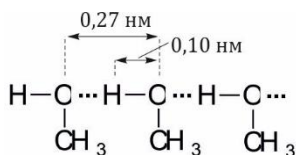
1) су молекулаларының гидрокситоптары арасындағы сутек байланыстарының түзілуі



2) спирт молекулаларының гидрокситоптарының арасында сутек байланыстарының түзілуі



Сутек байланысының түзілу энергиясы әдетте 20 – 30 кДж/моль аспайды, ал коваленттік байланыстың орташа энергиясы 330 – 460 кДж/моль аралығында өзгереді. Екі ассоциацияланған молекулада оттектің екі атомы арасындағы қашықтық 0,27 нм тең, сұйық күйдегі ассоциацияланбаған заттардың орташа қашықтығы 0,34 нм құрайды. Сутек атомы коваленттік байланыспен байланысқан оттектің атомдарына жақын орналасқан:



Спирттер суда ерігенде, су молекулаларымен жаңа сутекті байланыстар туындайды.

Спирттің көміртекті тізбегі аз тармақталған сайын және жанында гидрокситоп болатын көміртек атомдарымен радикалдар аз байланысқан сайын, соғұрлым ассоциация оңай жүзеге асырылады, сондықтан бірінші спирттер және қалыпты құрылымды спирттер қайнауының жоғары температурасына ие. Мысалы, бутил спирттерінің қайнау температурасы (°C) құрайды:

$\text{C}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{OH}$	117,7
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	107,3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	99,5
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	82,8

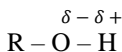
Спирттегі гидрокситоптың сутек атомының орнын басқа атоммен (немесе топтармен) басқандасутекті байланыс жоғалады және бұл бірден қайнау температурасына (°C) әсер етеді:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	78,3
$\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3$	34,46

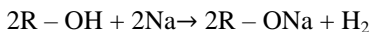
10.2.4. Қаныққан бір атомды спирттердің химиялық қасиеттері

Спирттердің химиялық қасиеттері гидрокситоптың реакциялық қабілетімен және онымен байланысқан радикалдың құрылымымен анықталады.

Гидрокситоптың сутек атомы бойынша реакциялар. Спирттер – бейтарап заттар болып табылады. Алайда гидрокситоптың сутек атомы орынбасу реакцияларына түсе алады, бұл оттегі атомының ықпалымен шартталған. Оттегі көбірек электрлік теріс элемент ретінде электрондық тығыздықты өзіне қарай тартып, О-Н байланысының полярлануына ықпал етеді:

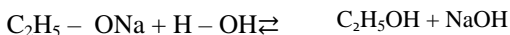


Сондықтан сутек атомының сілтілі металл атомдарына, сонымен қатар басқа металдың атомдарына (Ca, Al, Mg) алмасуы болуы мүмкін:



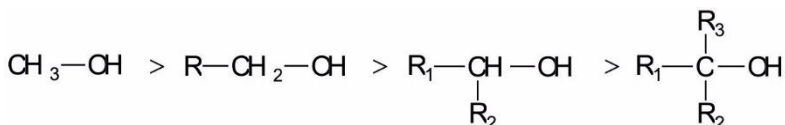
Мұндай спирттердің металл туындыларын *алкоголяттар деп атайды*; мысалы, натрий метилаты CH_3ONa , натрий этилаты $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$.

Алколяттар – гидролизге оңай ұшырайтын қатты заттар:

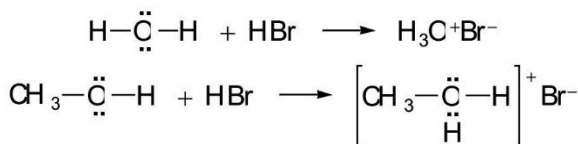


Қышқылды қасиеттер. Спирттер жағдайындағы қышқылдық қасиеттер су жағдайына қарағанда әлсіздеу білінеді.

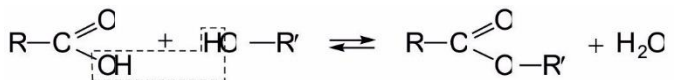
Сутек атомын сілтілі металл атомдарына бөліп, протон түріне алмасу қабілеті бойынша спирттерді қатарға орналастыруға болады:



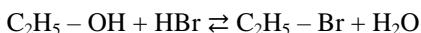
Негізгі қасиеттер. Спирттер күшті қышқылдармен әрекеттескенде, негізгі қасиеттерін көрсетеді. Бұл ретте спирттер су тәрізді оксонид түздірерін береді:



Күрделі эфирлердің түзілуі (этерификация реакциясы). Спирттердің карбон қышқылдарымен әрекеттесуі күрделі эфирлердің түзілуіне әкеледі:

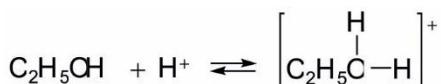


Гидрокситоп бойынша реакциялар. Галогенді туындылардың түзілуі немесе гидрокситоптың галоген атомына алмасуы гидрокситоп бойынша реакцияның мысалы болып табылады:

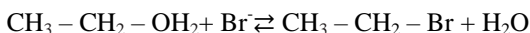


Реакцияның суды алатын құралдардың қатысуымен жүргізсе (мысалы, концентрацияланған күкірт қышқылының), оның тепе-теңдігін оңға жылжытуға болады.

Минералды қышқылдың рөлі протонды спирттің оттегі атомына беруден тұрады:

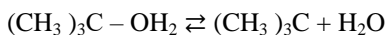


бұдан әрі реакция S_N2 механизмі бойынша әдеттегі нуклеофильді орынбасу тәрізді жүреді (көбінесе бірінші спирттер үшін):

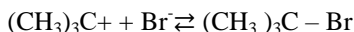


Үшінші спирттер үшін реакция S_N1 механизмі бойынша жүреді:

■ бірінші кезең

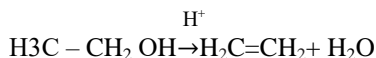


■ екінші кезең

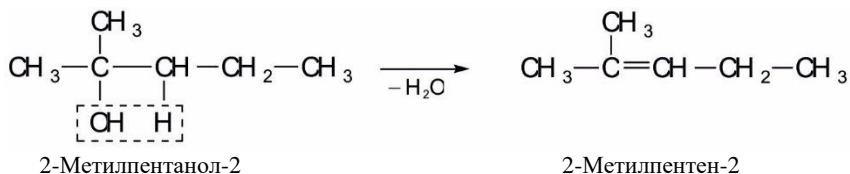


Гидрокситопты галоген атомына алмастыру спирттердің хлоридтер мен PCl_5 немесе $SOCl_2$ әсері кезінде жүреді.

Спирттердің гидратсыздануы.—*Ішкі молекулалық гидратсыздану* (қышқылдардың қатысуымен) алкендердің түзілуіне әкеледі:

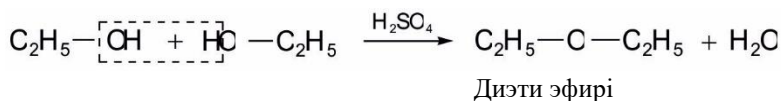


Бұл ретте үшінші спирттер оңай гидратсыздалады, содан кейін екінші және бірінші:



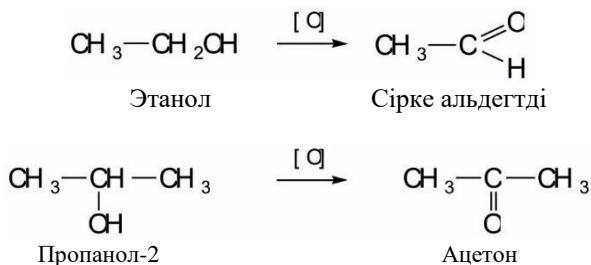
Зайцевтың ережесіне сәйкес сутек атомы ең аз сутектендірілген көміртек атомынан бөлінеді.

Молекулааралық гидратсыздану қарапайым эфирлердің түзілуіне әкеледі:

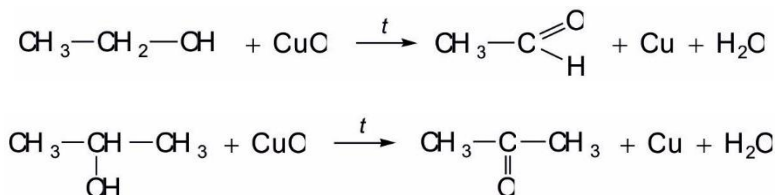


Тотығу реакциясы. Спирттердің тотығуы кезінде әртүрлі өнімдер түзіледі. Бұл ретте бірінші спирттер альдегидтерге айналады, екінші – кетондарға:

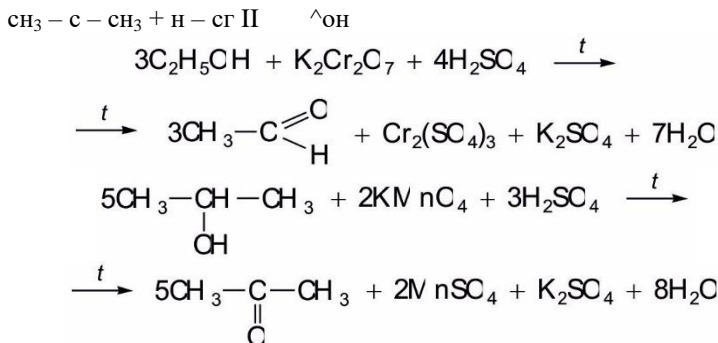
Қыздырған кезде мыс оксиді (II) әсерінен тотығу келесі жолмен жүзеге асырылады:



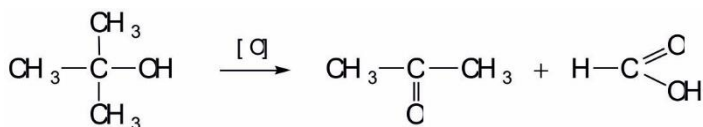
Қыздырған кезде күшті тотықтырғыштардың әсері (калий перманганаты немесе хлор қоспасы) карбонильді қосылыстардың түзілуіне әкеледі:



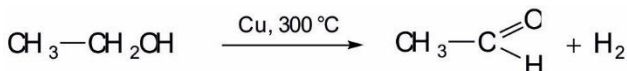
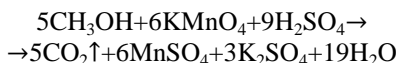
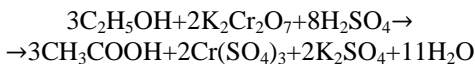
Үшінші спирттер тотығуға төзімдірек, бірақ күшті тотықтырғыштардың әсерінен көміртек-көміртекті байланыстардың үзілуі және молекулада бастапқы спиртке қарағанда, молекуласында көміртек атомдарының азырақ санына тұратын кетондар мен қышқылдардың түзілуі болуы мүмкін:



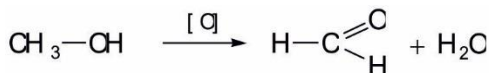
қыздырусыз тотыққанда, спирттен карбон қышқылын немесе көмірқышқыл газын алуға болады:



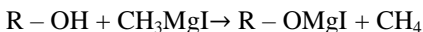
Спирттердің өршіткілік тотығуы және гидратсыздануы. Қыздырылған металл катализатордың үстімен спирт буларын өткізгенде, гидратсыздану реакциясы болады:



Метанолдың тотығуы формальдегид береді:

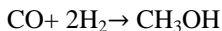


Метилмагниййодидпен өзара әрекеттесу. Спирттердің метилмагниййодидпен әрекеттесуі келесі теңдеу бойынша жүзеге асырылады



10.2.5. Бір атомды спирттердің кейбір өкілдері

Метил спирті (метанол, ағаш спирті) CH_3OH – этил спиртіне ұқсас өзіндік иісі бар мөлдір сұйықтық. Оны жоғары температурада катализатордың қатысуымен көміртек оксидінің



Бұрын метил спирті ағашты құрғақ айдау арқылы алатын (осыдан оның атауы – ағаш спирті шыққан).

Метил спиртіні формальдегидті, полимерлік материалдарды өндіру үшін, лак, политура, бояғыштар үшін еріткіштер ретінде қолданылады. Метанолдан октан саны жоғары (92-100) бензиннің негізгі құрауыштары болып табылатын көмірсутектерді алуға болады.

Метанол өте улы. Бұл спирттің ағзаға түсуі соқырлыққа және өлімге әкелуі мүмкін.

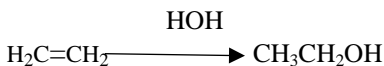
Этил спирті (этанол) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – түссіз сұйықтық. Әлсіз жанатын алаумен жанады. Сумен кез келген қатынаста араласады. 4,0 – 4,5 % су мөлшерінен тұратын спиртті *ректификат* деп атайды; 0,1 – 0,3 % судан тұратын спиртті *абсолютті* деп атайды. Мұндай спиртті суды алатын құралдар қатысуымен (CaO, CuSO_4 және б.) химиялық өңдеу арқылы алады. Абсолютті спирт ылғал тартқыш.

Этанол – химиялық өнеркәсіптің көп тонналық өнімі. Оны әртүрлі әдістермен алуға болады. Олардың бірі – қантты заттардың спирттік ашуы, мысалы ашытқылар қатысқанда глюкозаның:

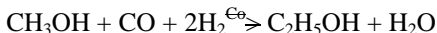


Глюкоза болса диастаза ферментінің әсерінен крахмалдың гидролизі кезінде түзіледі (биологиялық катализатор). Осы әдіспен алынған этил спиртіні *тағамдық* (немесе *шараптық*) *спирт* деп атайды. Этил спиртіні глюкозаның ашытқысымен де алуға болады, оны целлюлоза гидролизімен синтездейді. Мұндай спиртті *гидролизді* деп атайды. Гидролиздік спиртті негізінен техникалық мақсатта қолданады.

Этанолды алудың өнеркәсіптік әдісі – этиденді күкіртқышқылды (немесе тікелей) гидраттау:



Этил спиртіні метанолды кабальттік катализатордың қатысуымен синтез-газбен ($\text{CO} + \text{H}_2$) қанықтырса, метанолдан алуға болады:



Этанолды химиялық өнеркәсіпте – сірке қышқылы, бояғыштар, синтетикалық каучук, фототаспа, оқ дәрі, пластмассаны және с.с. өндірісі

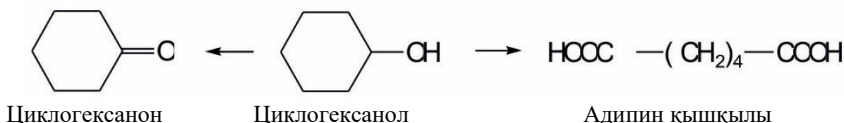
кезінде қолданылады. Бұдан басқа, этил спирті өте жақсы еріткіш болып табылады. Этил спиртінің медициналық және тамақ өнеркәсібінде, парфюмерияда қолданады.

Изопропил спирті (пропанол-2) $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$ – өзіндік иісі бар сұйықтық. Пропиленді гидраттау арқылы синтездейді.

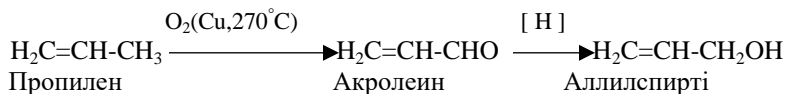
Пропил, бутил және пентил спирттері бос күйінде, сондай-ақ еріткіш ретінде сірке қышқылдарының эфирлері түрінде қолданылады. Екі негізді және жоғары бір негізді қышқылдардың бутил эфирлерін пластификатор ретінде қолданады. Осы спирттерді алу шикізаты мұнай өңдейтін өнеркәсіптің өнімдері болып табылады.

Циклогексанол $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ – $20\text{ }^\circ\text{C}$ ($t_{\text{пл}} = 25,5\text{ }^\circ\text{C}$) температура кезінде өзіне тән камфорлық иісі бар кристалды зат. Өнеркәсіпте фенолды сутектендіру арқылы алады.

Циклогексанол тотыққанда циклогексанонды немесе адипин қышқылын – найлон және капронның аралық өнімін алады:



Аллил спирті $\text{CH}_2=\text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$ – қанықпаған спирттердің өкілі. Өнеркәсіпте оны аллилхлоридтің гидролизімен алады. Аллил спиртінің алудың қазіргі өнеркәсіптік әдісі пропиленді акролеинге өршіткілік тотықтыру және соңғысын тотықсыздандыру болып табылады:



Аллил спирті – глицерин спиртінің аралық өнімі.

Винил спирті $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ қос байланыспен байланысқан көміртек атомындағы гидрокситоптан тұратын қанықпаған спирттерге жатады. Поливинил спиртінің алу үшін қолданылады.

Бензил спирті $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{OH}$ – ең қарапайым хош иісті спирт; бос күйінде және күрделі эфирлер күйінде ақгүлдің және басқа гүлдердің эфирлік майларында болады. Парфюмерияда қолданылады. Бензилхлоридті гидролиздеу арқылы, сонымен қатар бензальдегидті тотықсыздандыру арқылы алады.

в-Фенилэтилді спирт $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ раушан майының негізгі құрылымдық бөлшегі болып табылады. Парфюмерияда қолданылады. Өнеркәсіпте оны этиленоксид және бензолдан синтездейді.

Жоғары спирттер – радикалдан оннан аса көміртек радикалдарынан тұратын спирттер. Бос күйінде кездеспейді, негізінен табиғатта органикалық қышқылдар – балауызда, кашалот майында және қой жүнінің шайырында (жүн майы) күрделі эфирлер түрінде таралған.

Маңызды табиғи жоғары спирттер *гераниол* $C_{10}H_{17}OH$ (раушан майының негізгі құрамдас бөлігі), *лаурил* $C_{12}H_{25}OH$, *цетил* $C_{16}H_{33}OH$, *олеил* $C_{18}H_{35}OH$, *стеарил* $C_{18}H_{37}OH$, *церил* $C_{26}H_{53}OH$, *мирицил* $C_{31}H_{63}OH$ спирттері. Соңғы екі спирт ара балауызының құрамына кіреді.

Жоғары спирттерді өнеркәсіптің тау-кен, тоқыма, былғары, парфюмерия салаларында қолданылады. Олардан пластификаторларды, көбікті басатын дәрілерді, вулканизацияны жеделдеткіштерді, медициналық препараттарды, дтоқыма препараттарына қоспаларды, майлау майларын, гидравликалық сұйықтықтарды, парфюмерлік-косметикалық өнімдерді, еріткіштерді, коррозияға қарсы майларды, жоғары майлы аминдерді алуға арналған өнімдерді алады. Бірақ негізінен жоғары спирттерді беттік белсенді заттарды (ББЗ)- синтетикалық жуу құралдарының негізгі құрамдас бөлігі болып табылатын алкилсульфонаттарды өндіру үшін қолданады. Көп атомды спирттерді топтастыру, номенклатурасы

Көп атомды спирттердің арасында ең үлкен өнеркәсіптік мағынаға екі атомды және үш атомды спирттер ие. Екі атомды спирттерді *гликольдер* (немесе *диолдар*), үш атомды спирттерді – *глицериндер* (немесе *триолдар*) деп атайды. Екі атомды спирттердің ең қарапайым өкілдерінің бірі этиленгликоль болып табылады. Үш атомды спирттердің ең қарапайым өкілі глицерин болып табылады. Гидрокситоптардың күйін санмен көрсетеді: Көп атомды спирттер суда жақсы ериді, органикалық еріткіштерде нашар ериді; жоғары қайнау температурасына ие.

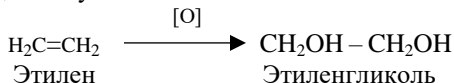
10.3 . КӨП АТОМДЫ СПИРТТЕР

10.3.1. Көп атомды спирттерді алу әдістері

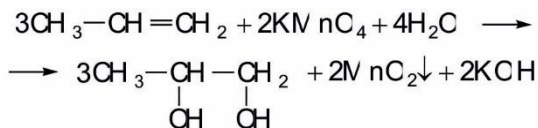
Гликольдерді алу. Гликольдерді бір атомды спирттерге қолданған әдістермен синтездейді.

1. Дигалогенді туындылардың гидролизі:

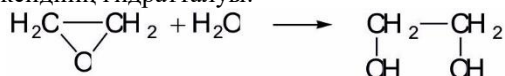
2. Алкендердің тотығуы:



Пропиленді калий перманганатының су ерітіндісімен тотықтырғанда пропиленгликоль түзіледі (*Вагнер реакциясы*):

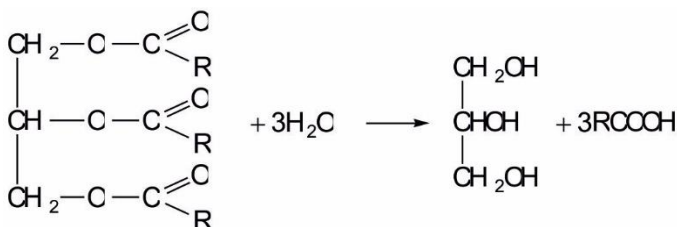


4. Этилен оксидінің гидратталуы:

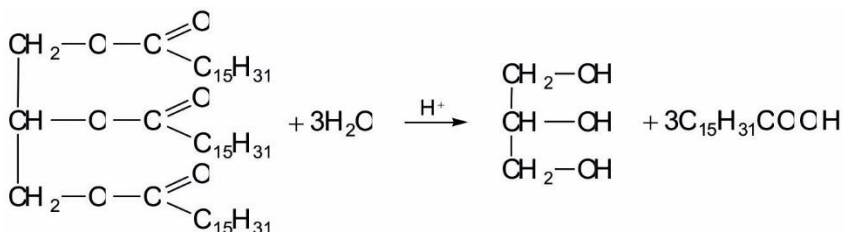


Глицеринді алу. Глицериннің үш атомды спиртін де бірнеше әдіспен алады.

1. Сілтілі немесе қышқылды катализаторлардың қатысуымен өсімдік немесе жануар майларын сабындау:

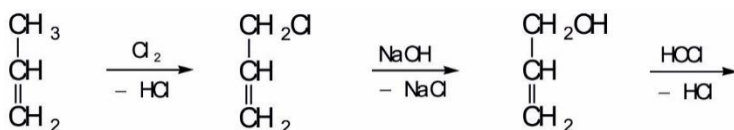


Мысалы, глицерин трипальмитаты майының гидролизі:



Сілтілі ортада сәйкес қышқылдардың тұздары түзіледі. NaOH қатысқанда, сабынның қатты құрамдас бөлігі натрий пальмитатын $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ алады

2. Пропиленнен *Вильямс реакциясы бойынша*:



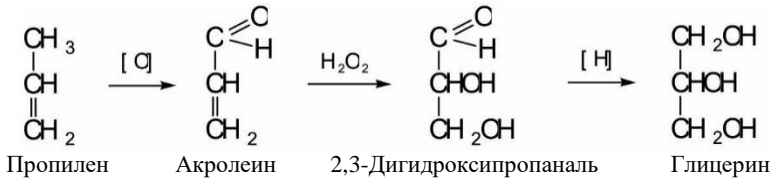
I

3-Хлорпропандиол-1,2

Глицерин

3. Жоғары температура кезінде катализатордың (Si₂O) қатысуымен пропиленнің тотығуы:

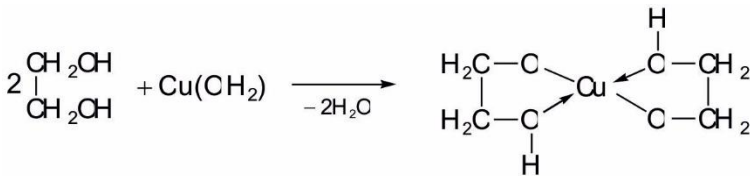
□



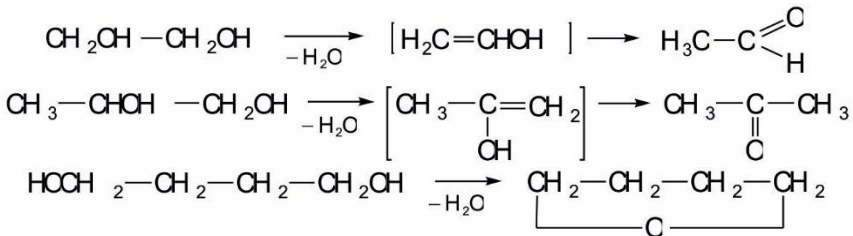
10.3.2. Көп атомды спирттердің химиялық қасиеттері

Гликольдердің химиялық қасиеттері. Гликольдің қатысуымен химиялық реакциялар бір немесе екі гидрокситопқа қатысты.

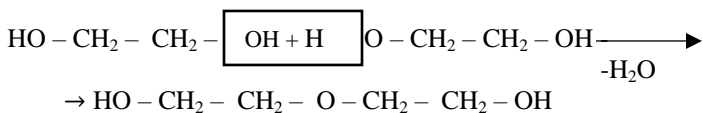
Гликоляттардың түзілуі. Екі атомды спирттер сілтілі металдармен ғана емес, сонымен қатар ауыр металдардың гидроксидтерімен де әрекеттесуге түседі:



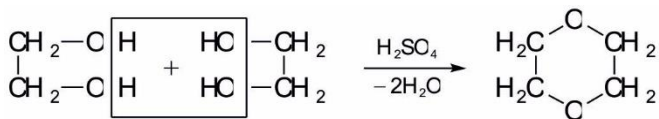
Гидратыздану. Ішкі молекулалық гидратыздану кезінде келесілер әрекеттесуі мүмкін:



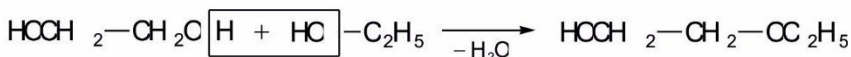
Молекула аралық гидратсыздану полимердің түзілуіне әкелуі мүмкін:



Молекула аралық гидратсыздану кезінде циклдік өнім – диоксан да түзілуі мүмкін:



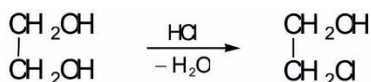
Қарапайым эфирлердің түзілуі. Суды алатын реагенттер қатысқанда қарапайым эфирлер түзілуі мүмкін:



Минералдық және карбондық қышқылдармен әрекеттесу. Минералдық және карбондық әрекеттесу нәтижесінде күрделі эфирлер түзілуі мүмкін, мысалы:

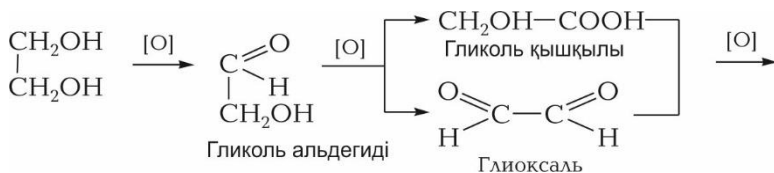


Этиленгликольді галогендеу. Хлорлы сутектің немесе бромдысутектің әсері кезінде бір гидрокситоп алмастырылады:



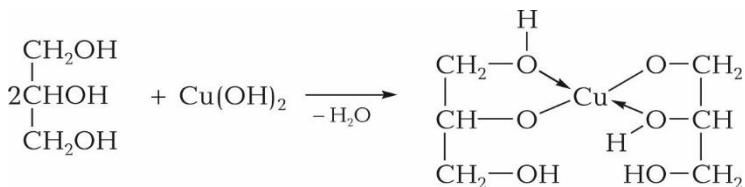
PCl₅ немесе SOCl₂ галогенидімен этиленгликольге әсер еткенде, екі гидрокситопты галоген атомына ауыстыруға болады.

Тотығу. Тотығу кезінде этиленгликоль бірқатар өнімдерді түзеді:

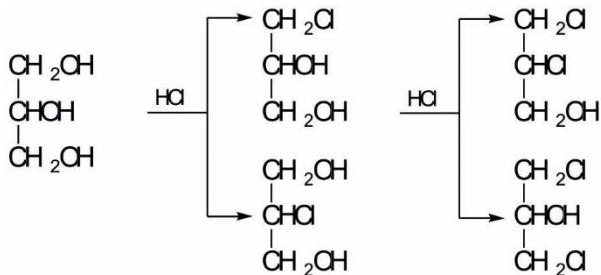


Глицериннің химиялық қасиеттері. Көбінесе глицериннің химиялық қасиеттері этиленгликольдің қасиеттеріне ұқсайды.

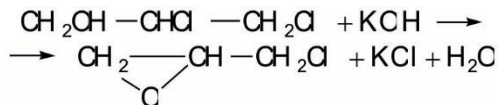
Глицераттардың түзілуі. Сілтілі металдармен және ауыр металдардың гидроксидтерімен әрекеттесу кезінде глицераттар түзіледі, мысалы:



Глицеринді галогендеу. Глицериннің хлорлы сутекпен өзара әрекеттесуі кезінде моно- және дихлоргидриндер түзіледі:

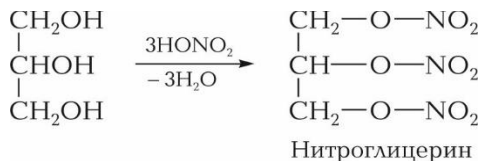


Дихлоргидриндерге калий гидроксидімен әрекет етіп, эпихлоргидриндер алынады:



Эпихлоргидрин эпоксидті полимерлерді алу үшін бастапқы өнім болып табылады.

Күрделі эфирлердің түзілуі. Органикалық және минералдық қышқылдар глицеринмен (күкірт қышқылының қатысуымен) күрделі эфирлерді береді:





Нитроглицерин – өте үлкен жарылу күшіне ие токсинді майлы сұйықтық. Оны динамиттің өндірісі үшін қолданады. 1%-дық спирттік ерітінді ретінде нитроглицеринді медицинада тамыр кеңейтетін зат ретінде қолданады.

Глицериннің тотығуы. Глицерин тотыққанда әртүрлі өнімдер түзіледі: глицеринді альдегид $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHON} - \text{CHO}$, дикарбонды қымыздық қышқылы $\text{HOOC} - \text{COOH}$, дигидроксиацетон $\text{HOCH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2\text{OH}$ және б.

10.3.4. Көп атомды спирттердің кейбір өкілдері

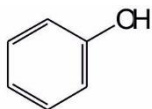
Этиленгликоль (этандиол) $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$ – суда және көптеген органикалық еріткіштерде (спиртте, ацетонда және б.) ерітін түссіз сұйықтық. Этиленгликоль этанолға қарағанда қышқылдырақ қасиеттерге ие. Химиялық талшықтардың өндірісі өнеркәсібінде кеңінен қолданылады. Этиленгликольдің су ерітінділерін қыс мезгілінде автокөлік қозғалтқыштарын салқындату үшін антифриз ретінде қолданады. Мысалы, этиленгликольдің 50%-дық су ерітіндісі тек -34°C температурада ғана қатады.

Глицерин (пропантриол-1,2,3) $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHON} - \text{CH}_2\text{OH}$ – жабысқақ гигроскопиялық токсинді емес сұйықтық (290°C температурада ыдыраумен қайнайды), дәмі тәтті. Сумен кез келген қатынаста араласады. Жарылғыш заттардың өндірісі, антифриз және полиэфирлік полимерлерді әзірлеу үшін қолданылады. Парфюмерияда, былғары, тоқыма және таға өнеркәсібінде қолданылады.

10.4. ФЕНОЛДАР

10.4.1. Фенолдардың изомериясы және физикалық қасиеттері

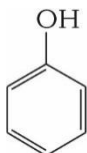
Тікелей бензолды сақинамен байланысқан гидрокситоп молекуласынан тұратын органикалық қосылыстарды *фенолдар деп атайды*:



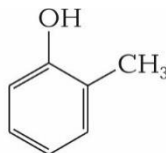
немесе $C_6H_5 - OH$

Фенолдардың жалпы формуласы: $Ar - OH$, мұнда Ar – тұйық тізбекті радикал (арил).

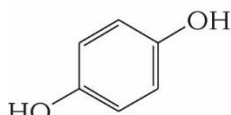
Гидрокситоптардың санына байланысты ядрода бір-, екі- және үш атомды фенолдарды ажыратады:



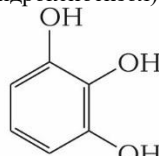
Фенол
(гидроксibenзол)



2-Метилфенол
(2-метил-1-гидроксibenзол)

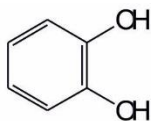


Гидрохинон
(1,4-дигидроксibenзол)

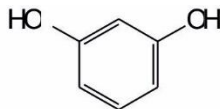


Пирогаллол
(1,2,3-тригидроксibenзол)

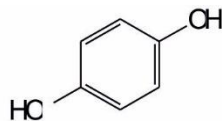
Изомерия. Фенолдар жағдайында изомерия гидрокситоптың күйімен шартталған. Басқа қос орны алмастырылған хош иісті қосылыстарға тәрізді екі атомды фенолдар үшін де үш изомер белгілі: – *орто*- (*o*-), *мета*- (*m*-) және *пара*- (*p*-):



Пирокатехин
(*o*-дигидроксibenзол)

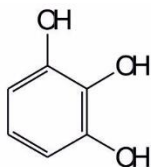


Резорцин
(*m*-дигидроксibenзол)

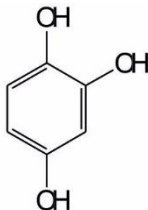


Гидрохинон
(*p*-дигидроксibenзол)

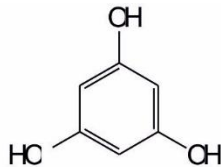
Үш изомерлік үш атомды фенол бар



Пирогаллол
(1,2,3-тригидрокси-
бензол)



Оксигидрохинон
(1,2,4-тригидрокси-
бензол)



Флороглуцин
(1,3,5-тригидрокси
бензол)

Физикалық қасиеттері. Фенолдар – күшті өзіндік иіске ие кристалды заттар немесе кристалды заттар (10.2 кесте). Фенолдардың тығыздығы шамамен бір бірлік. Гидроксигрупптың сутек атомының үлкен қышқылдылығы спирттермен салыстырғанда фенолдардың физикалық қасиеттеріне әсер етеді. Олар мықтырақ сутек байланыстарын түзеді, жоғарырақ қайнау температурасына ие, сәйкес циклдік қаныққан спирттермен салыстырғанда үлкен ерігіштікке

Кесте 10.2. Фенол мен циклогексанолдың физикалық қасиеттері

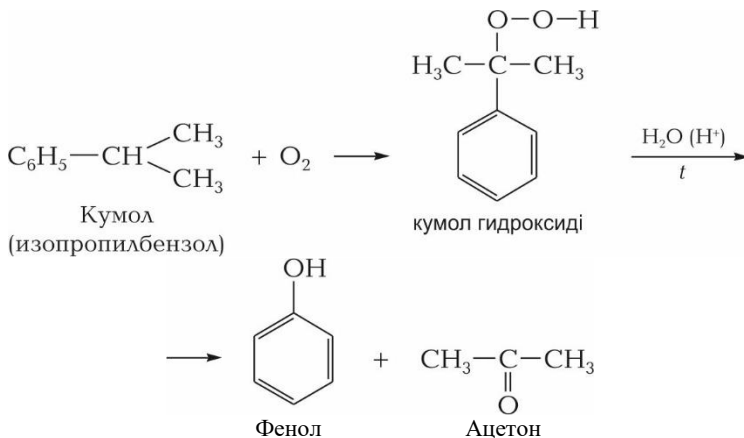
Аты	$t_{пл}^{\circ}C$	$t_{кип}^{\circ}C$	100 г судағы ерігіштігі*, г
Фенол	41,0	181,0	9,0
Циклогексанол	25,5	161,0	3,6

* 20 °C температура кезінде.

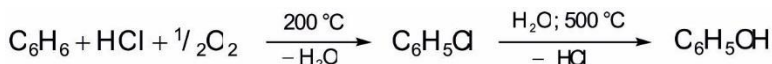
10.4.2. Фенолдарды алу жолдары

Фенол және оның гомологтары – *орто*-, *мета*- және *пара*-крезол едәуір мөлшерде таскөмір шайырында болады. Алайда өнеркәсіпте фенолды синтетикалық әдіспен алады.

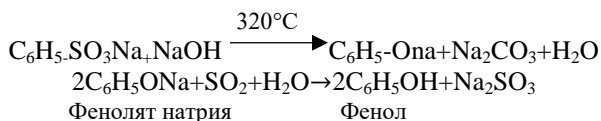
Кумолды әдіс. Кумолдың тотығуын (изопропилбензолдың) ауа оттегімен жүргізеді, ал түзілген кумол гипероксидін күкірт қышқылында ыдыратады. Әдіс экономикалық жағынан тиімді, себебі фенолмен бірге басқа маңызды өнім – ацетонды алады:



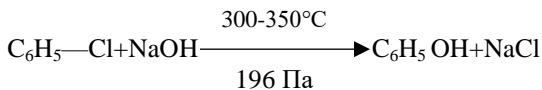
Әдіс хлорлы сутектің үнемі түрленуімен ұтымды, гидролиз сілтінің шығынын қажет етпейді.



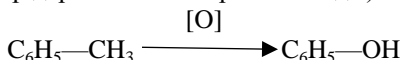
Тұздардан сульфакышқылдарды алу (сілтілі балқытпа). Бұл әдісті фенолды алу әдісінде көрсетеміз



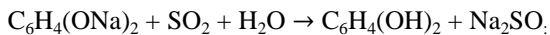
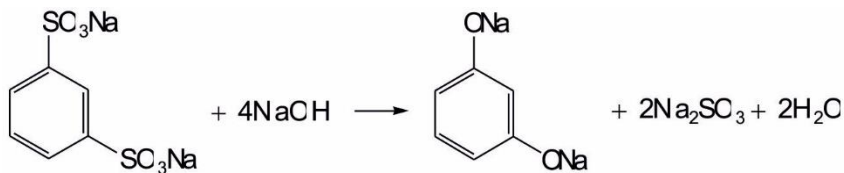
Хош иісті галогенді туындыларды алу. Фенол синтезінің мысалын келтірейік:



Толуолдың тотығуы. Фенолды толуолдың тотығуымен алуыға болады (мыс (II) және магний тұздары катализатор бола алады):



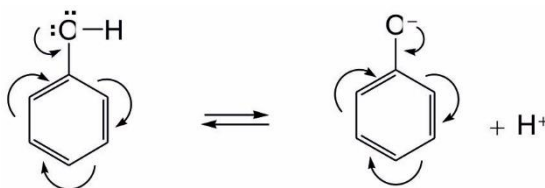
Екі- және үш- атомды фенолдарды алу. Екі- және үш атомды фенолдарды бір атомды фенолдың синтезі үшін жарамды көптеген әдістермен алады. Мысалы, м-дисульфакышқыл тұздарының сілтілі балқытпа кезінде резорцин алады:



10.4.3. Фенолдың химиялық қасиеттері

Фенолдың химиялық қасиеттері гидрокситоппен байланысты бензолды сақинамен анықталады.

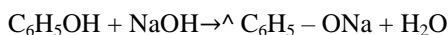
Гидрокситоп бойынша реакциялар. *Қышқылды қасиеттер.* Гидрокситоп атомы электрондарының бөлінбеген жұбының бензолдық сақинаның электрондық жүйесімен түйісуі электрондық тығыздықтың сақинаға қарай жылжуына әкеледі. Нәтижесінде О – Н гидрокситоптың сутек атомы фенолятионды түзумен протон түрінде бөліне алатындай болып тұрақсыз болып қалады:



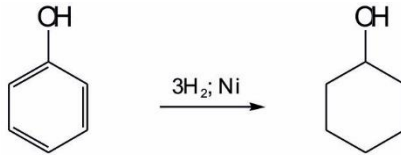
Сондықтан фенолдар қышқылдық қасиеттері бойынша алифаттық спирттерден едәуір басым болады.

Фенолдардың қышқылдылығы сақинадағы орынбасқыштардың сипатына байланысты болады. Бензолдық сақинаға электрондық акцепторлық орын басушыларды енгізу (нитротоптар, галоген атомдары және б.) фенолдың қышқылды қасиеттерінің артуына әкеледі. Мысалы, тринитрофенол (пикрин қышқылы) күші бойынша тұз қышқылына жақындайды.

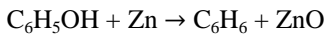
Сілтілермен өзара әрекеттесуі. Сілтілермен әрекеттескенде, фенолдар – фенолят тұздарын түзеді:



Тотықсыздану реакциясы. Фенолдың катализдік (Ni) сутектендірілуі кезінде циклогексанол түзіледі:

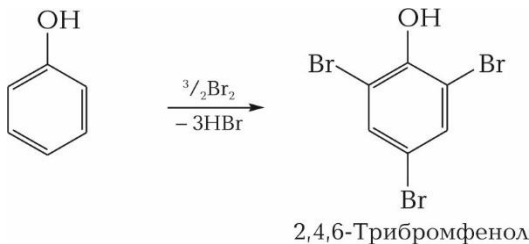
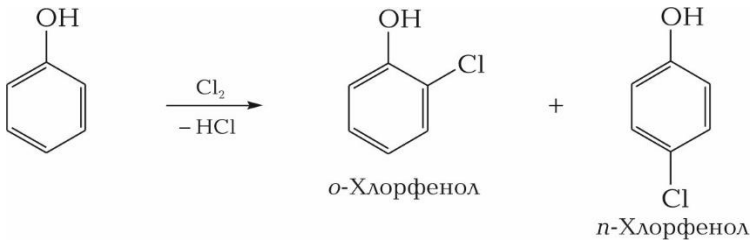


Фенолдарды мырыштық тозақмен айыру гидрокситоп тотықсыздандырылады және көмірсутек түзіледі:

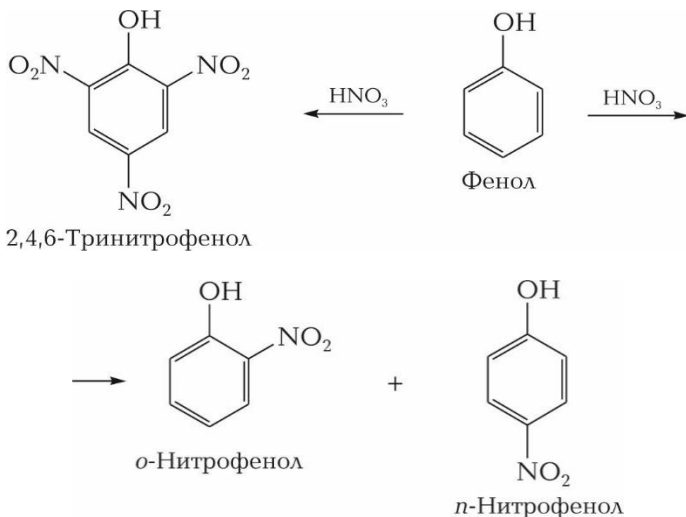


Бензолдық сақина реакциясы. Гидрокситоп ең күшті *орто*-, пара-ориентант болып табылады. Сутек атомдарын бензолды сақинада электрофильді орынбасу реакциясы фенолдар үшін айтарлықтай оңай және бензолға қарағанда жұмсағырақ жағдайда өтеді.

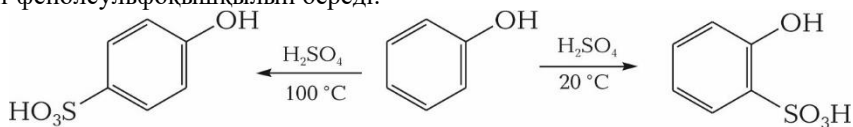
Фенолды галогендеу. Бром суының әсері кезінде бензолды сақинаның 3 атомын бром атомына алмастыру өтеді. Түзілген 2,4,6-трибромфенол ақ тұнба түрінде түседі; хлор фенолға әсер еткенде *о*- және *п*-хлорфенол түзіледі:



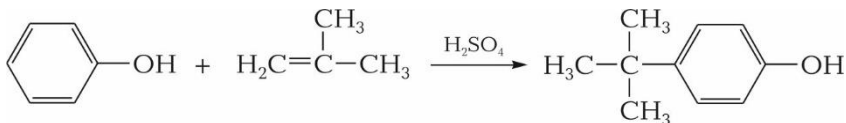
Фенолды нитрлеу. Фенолды нитрлеу реакциясы бензолды нитрлеуге қарағанда, жұмсақтақ жағдайда өтеді. При действии разбавленной азотной кислоты при температуре 20 °C температурада сұйытылған азот қышқылының әрекеті кезінде нитрофенолдың *о*- және *п*- қоспалары түзіледі; нитрлеудің соңғы өнімі пикрин қышқылы деп аталатын 2,4,6-тринитрофенол болып табылады:



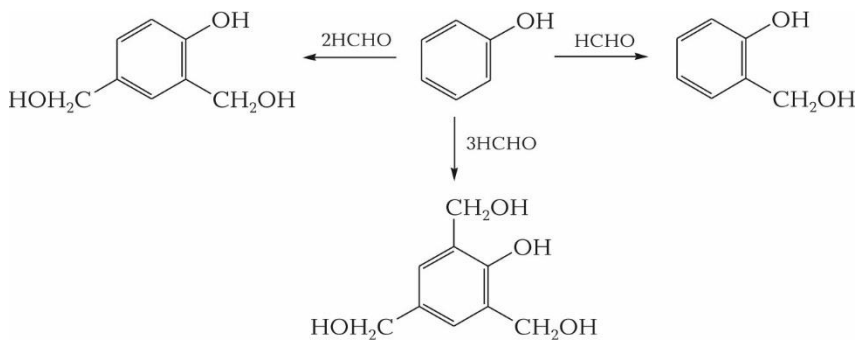
Фенолды сульфаттау. Фенолды 20 °С температурасында сульфаттау реакциясы о-фенолсульфоқышқылын береді, ал одан да жоғары температурада – п-фенолсульфоқышқылын береді:



Фенолды алкилдеу. Карбон қышқылдарының галогенангидридтерімен алкилдеу, сонымен қатар алюминий хлориді, күкірт қышқылы және басқа заттардың қатысуымен алкендермен және спиртпен алкилдеу жағдайға байланысты *пара-*, сондай-ақ *орто-изомерлерді* бере алады. Мысалы, күкірт қышқылының қатысуымен изобутиленмен алкилдеу параизомер – 4-трет-бутилфенолды береді:

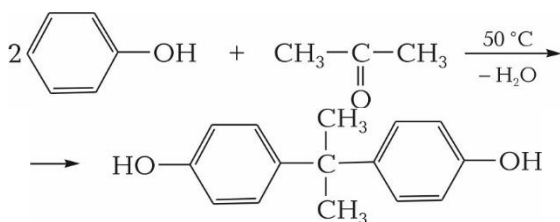


Конденсациялау реакциясы. Альдегидтермен конденсация реакциясы қышқылыд, сондай-ақ сілтілі ортада сутек атомдары *орто-* және *пара-*күй есебінен өтуі мүмкін. Маңызды реакциялардың бірі гидроксиметилфенолдарды түзумен фенолды формальдегидпен конденсациялау болып табылады:



Әрі қарай конденсациялау кезінде жоғары молекулалық қосылыстар – фенолоформальдегидті шайырлар түзіледі.

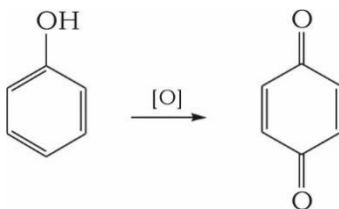
Фенолды ацетонмен конденсациялау келесі жолмен өтеді:



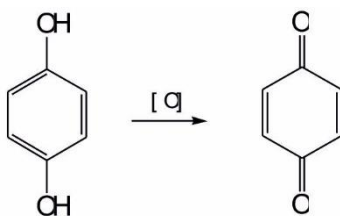
Бұл өнім эпоксидті полимерлер мен поликарбонаттрадың өндірісі үшін қолданылады.

Тотығу реакциясы.—Фенолдар оңай тотығады және әртүрлі өнімдердің қоспалары түзіледі.

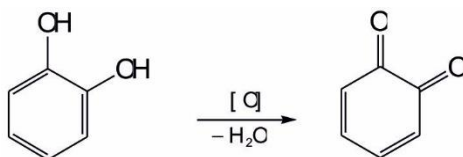
Фенолды хром қоспасымен тотықтыру ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H^+O_4) л-бензохинон береді:



Гидрохинонның тотығуы л-бензохинонның түзілуімен өтеді:

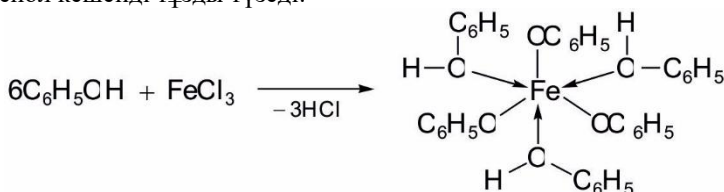


Пирокатехин тотығу кезінде төзімділігі төмен а-бензохинонды түзеді:



Темір хлоридімен (III) сапалы реакция. Фенол C_6H_5OH темір хлоридімен (III) $FeCl_3$ кешенді ионның түзілуі нәтижесінде күлгін бояуды, крезолдың $CH_3C_6H_4OH$ – көк бояуды, көп атомды фенолдар – әртүрлі реңктердің бояуын береді. Бұл реакцияны фенолды сапалық анықтау үшін қолданады.

Фенол кешенді тұзды түзеді:



10.4.4. Фенолдардың кейбір өкілдері

Фенол (карбол қышқылы) C_6H_5OH – кристалды зат ($t_{\text{бал}} = 43^\circ C$); ауада онай тотығады, бұл ретте түсі түссізден алқызылдан қоңырға дейін өзгереді. Суда нашар ериді (Фенолдың $15^\circ C$ кезіндегі қанық ерітіндісі шамамен 8 % C_6H_5OH тұрады). Антисептик болып табылады. Теріге тигенде күйіп қалуды болдырады; фенол булары улы. Фенол – органикалық синтездің бағалы өнімі. Оны бояуларды, полимерлердің, дәрілік препараттардың, жарылғыш заттардың және с.с. өндірісі үшін қолданады.

Крезолдарды (о-, м-, п-метилфенол) $CH_3C_6H_4OH$ «шикі крезол» деп аталатын қоспа түріндегі тас-көмір шайырынан алады. Синтетикалық шайырларды, бояуларды, улыхимикаттарды алу үшін қолданылады. Крезолдардың су эмульсиялары сабын ерітіндісімен бірге – ветеринарияда қолданылатын антисептиктер.

Пирокатехин – кристалды зат ($t_{\text{бал}} = 105 \text{ }^\circ\text{C}$); өсімдіктерде кездеседі. Суретті айқындағыш ретінде, органикалық синтезде бастапқы өнім ретінде қолданылады.

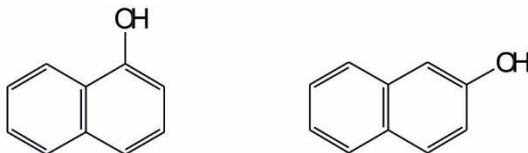
Резорцин – кристалды өнім ($t_{\text{бал}} = 111 \text{ }^\circ\text{C}$). Бояуларды, полимерлерді алу үшін, сонымен қатар медицинада қолданылады.

Гидрохинон – кристалды зат ($t_{\text{бал}} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$). Тотығу кезінде хинонға өтеді. Суретте айқындағыш ретінде қолданылады.

Пирогаллол – кристалды зат ($t_{\text{бал}} = 132 \text{ }^\circ\text{C}$). Пирогаллолдың сілтілі ерітінділерін қоспадан оттек газдарын сіңіру үшін қолданады. Көптеген бояғыштардың синтезінде қолданылады.

Пикрин қышқылы (2,4,6-тринитрофенол) $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ – сары түсті кристалды зат, дәмі ащы ($t_{\text{бал}} = 121,8 \text{ }^\circ\text{C}$). Күшті қышқылды қасиеттерге ие, бұл үш нитрогрупптардың әсерінен туындаған. Жоғары жарылғыш күшке ие (әсіресе ауыр металдардың тұздары).

Нафтолдар – Нафталиннің гидрокситуындыларынан а- және р-нафтол кызығушылық тудырады:



Нафтолдар фенолдардың қасиеттеріне ие, сілтілерде ериді, темір хлоридімен (Ш) бояу береді (а-нафтол – көгілдір, р-нафтол – жасыл).

Нафтолдар мен олардың туындылары, әсіресе сульфотуындыларды, азобояғыштарда кеңінен қолданады.

10.5.

ҚАРАПАЙЫМ ЭФИРЛЕР

10.5.1. Қарапайым эфирлердің номенклатурасы, изомериясы, физикалық қасиеттері

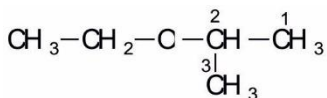
Қарапайым эфирлер – бұл молекуласында екі көміртекті радикалдар өзара оттек атомымен байланысқан (оттек көпірімен) органикалық қосылыстар: $\text{R} - \text{O} - \text{R}'$; мысалы:

$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$
Диметил эфирі
(метоксиметан)

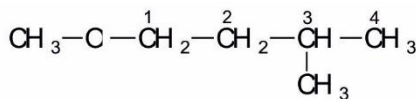
$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$
Диэтил эфирі
(этоксизтан)

$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$
Метилэтил эфирі
(метоксиэтан)

Қарапайым эфирлердің номенклатурасы әдетте оттек атомымен қосылған көміртекті радикалдардың атауларымен байланысты; жүйелік номенклатураға сәйкес – алкокситоп (R – O –) байланысты шекті көмірсутек атауымен:



2-Этоксипропан
(этилизопропил эфири)



1-Метокси-3-метилбутан
(метилизопентил эфири)

Қарапайым эфирлер оларға изомерлі спирттер мен фенолдарға қарағанда төменірек қайнау температурасына ие (°C) мысалы:

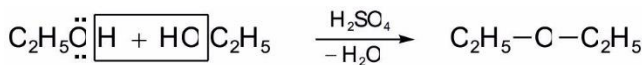
$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$	-23,7	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	78,3
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{CH}_3$	155	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	191

Бұл қарапайым эфирлер спирт молекулалары тәрізді сутек байланыстарын түзбеуіне және ассоциацияланбауымен түсіндіріледі. Төменгі спирттерге қарағанда, қарапайым эфирлер сумен араласпайды, алайда қатардың бірінші өкілдері суда ішінара ерігіш. Қарапайым эфирлер – органикалық заттарды жақсы еріткіштер; жағымды иісі бар. Қарапайым эфирлердің тығыздығы бірліктен төмен.

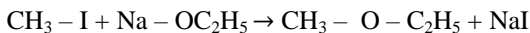
10.5.2. Қарапайым эфирлерді алу әдістері

Қарапайым эфирлер табиғатта кездеспейді. Оларды синтетикалық жолмен алады.

1. Минералды қышқылдардың әсерімен спирттерді гидратсыздандыру:



2. Галогеналкандардың алкоголятармен әрекеттесуі:



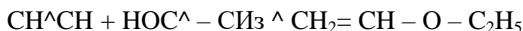
3. Спирттерді алкендерге қосу, реакция Марковниковтың ережесіне сәйкес бор трифторидінің қатысуымен қышқылды ортада жүреді

:



4. Қарапайым алкилвинилді эфирлерді ацетиденді спиртпен және қатты сілтімен 1,5 – 1,6 МПа қысымда қыздырғанда алады (А.Е.Фаворский және

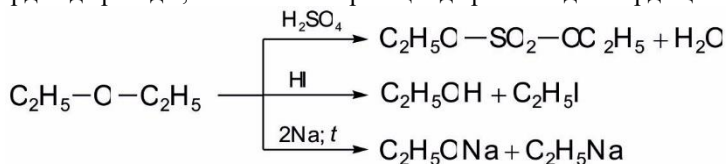
М.Ф.Шостаковский реакциясы):



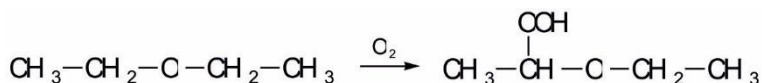
10.5.3 Жай эфирлердің химиялық қасиеттері.

Қарапайым эфирлер – едәуір инертті заттар. Күрделі эфирлерге қарағанда олар гидролизденбейді. Суықта қарапайым эфирлер металл натриймен, фосфор пентахлоридімен және сұйытылған минералды қышқылдардың көбісімен әрекеттеспейді.

Концентрацияланған қышқылдармен және металдармен өзара әрекетесу. Концентрацияланған қышқылдар (H_2O_4 , HI) суықта да қарапайым эфирлерді ыдыратады, ал металл натрий қыздырған кезде олардың ажыратады:



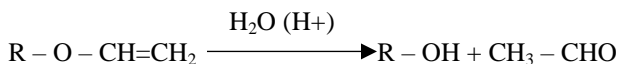
Өздігінен тотығу. Көптеген эфирлер ауамен байланыста, әсіресе жарықта сақтағанда өздігінен тотығуға ұшырайды (ауотототығу). Үдеріс молекулалық оттектің қатысуымен баяу жүреді. Бұл ретте гидропероксидтер түзіледі, мысалы:



Пероксидтер жарылу қауіпі бар, әсіресе қыздырғанда; олар күшті тотықтырғыштардың қасиеттеріне ие. Диэтил эфирін айдаған кезде ұшқыш емес пероксид қалдықта жиналып, жарылыстың себебі болуы мүмкін. Сондықтан айдау алдында пероксидті қосылыстарды жою үшін диэтил эфирін натрий гидроксидімен жуады немесе тотықсыздандырғыштармен өңдейді (Na_2SO_3 , FeSO_4 және б.).

Полимерлену. Қарапайым винил эфирлері полимерлене алады және жоғары молекулалық қосылыстардың өндірісі үшін маңызды жартылай өнімдер болып табылады.

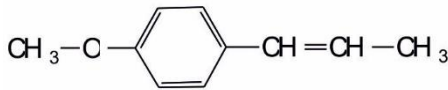
Винил эфирлерінің гидролизі. Қаныққан қарапайым эфирлеріне қарағанда, винилді қарапайым эфирлер қышқылды ортада оңай гидролизденеді, тұрақсыз винил спиртінің орнына ацетальдегид түзіледі:



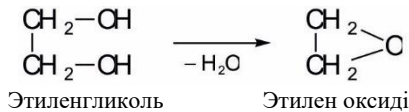
10.5.4. Жай эфирлердің кейбір өкілдері

Диэтилэфирі – өзіндік иісі бар сұйықтық; $t_{кв} = 34,6 \text{ }^\circ\text{C}$; $D_d = -116,3 \text{ }^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 0,714$. Оңай тұтанады; жұптары ауамен бір қоспада жарылуы қауіпі бар; аутототығуға қабілетті. Мұқият сақтауды және абайлап ұстауды қажет етеді. Көптеген органикалық заттардың еріткіші ретінде қолданылады. Диэтил эфирі анестезия әсеріне иеі.

Фенолдар мен нафтолдардың қарапайым эфирлерінде өзіндік иіс бар, соның арқасында парфюмерияда қолданылады. Ең маңыздылары фенолдың метил (анизол) және этил (фенетол) эфирлері болып табылады, оларды еріткіштер ретінде қолданады, сонымен қатар бояулардың, дәрілік заттардың синтезінде қолданылады. Қанықпаған бүйірлік тізбектен тұратын фенолдардың қарапайым эфирлері табиғатта таралған. Мысалы, анетоланис майында болады:

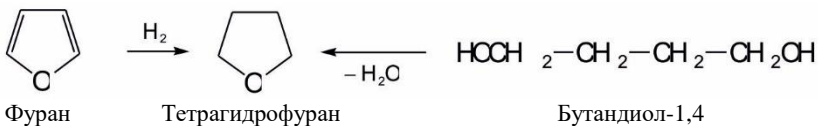


Қарапайым эфирлерге *циклдік қарапайым эфирлер (органикалық оксидтер, немесе эпоксиқосылыстар)* тұрады. оларды гликольдердің ішкі молекулалық гидратсыздану өнімдері ретінде қарастыруға болады:



Этилен оксиді – жоғары реакциялық қабілетті зат. Полиэтиленоксидті түзіп тотыға алады. Полиэтиленоксид – бетон қоспасы үшін керемет созығыш қоспа болып табылады.

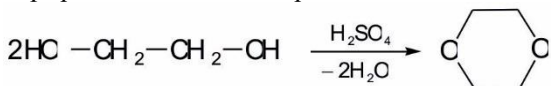
Тетрагидрофуран (тетраметиленоксид, оксолан) – циклдік қарапайым эфир; сұйықтық болып табылады ($t_{кай} = 66 \text{ }^\circ\text{C}$); сумен араласады. Бес мүшелі фуран гетероциклін гидраттау немесе бутандиол-1,4 гидратсыздандыру арқылы алады:



Тетрагидрофуранды еріткіш ретінде органикалық реакцияларды жүргізгенде қолданады, мысалы Гриньяр реакцияларында диэтил эфирінің орнына.

1,4-Диоксан – сұйықтық ($t_{кай} = 101,5 \text{ }^\circ\text{C}$; $d = 1,03$); сумен, диэтил эфирімен, бензолмен араласады. Органикалық және көптеген органикалық емес

заттардың жақсы еріткіші. Улы. Сақтау кезінде қауіптілігі жоғары пероксидтерді түзеді. Күкірт қышқылының әсерінен этиленгликольден алады:



БАҚЫЛАУ ТАПСЫРМАЛАРЫ

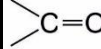
1. Изомерлі амил спирттерінің $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ құрылымдық формулаларын жазыңыз. Оларды оңтайлы және жүйелі номенклатураға сәйкес жазыңыз. Осы спирттердің қайсысы бірінші, екінші және үшінші болып табылатынын көрсетіңіз.
2. Қышқылды ортада
- 2- метилпропенді, триметилэтиленді гидраттау кезінде қандай спирттерді алуға болады?
3. Сілтілі ортада грег-бутилбромидті, 1-иод-3,4-диметилпентанды гидролиздеу кезінде қандай спирттер түзіледі?
4. Изобутил спиртінің ішкі молекулалық және молекулааралық гидратсыздандыру реакциясының теңдеуін жазыңыз.
5. Келесі спирттер үшін бромды сутекпен реакциялар қандай механизмдер бойынша өтеді (S_w1 немесе S_w2): 3-метилбутанол-1,
- 3- метилгексанол-3? Реакция механизмі қандай?
6. Металл натрий мен фосфор пентахлоридінің келесі реакциялармен теңдеуін жазыңыз: бутандиол-1,2, бутандиол-2,3.
7. $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ құрамындағы барлық изомерлік фенолдардың құрылымдық формулаларын жазыңыз. Оларды атаңыз.
8. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ құрамындағы изомерлі қарапайым эфирлердің құрылымдық формулаларын жазыңыз. Оларды атаңыз.
9. Этил және пропил спирттерінің қоспаларын өткізгенде әртүрлі температурада алюминий оксидтерінің қандай қосылыстары түзіледі?

11 Тарау

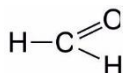
КАРБОНИЛЬДІ ҚОСЫЛЫСТАР (АЛЬДЕГИДТЕР ЖӘНЕ КЕТОНДАР)

11.1.

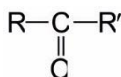
ЖАЛПЫ СИПАТТАМАСЫ

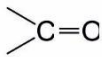
Альдегидтер және кетондар – көмірсутектердің туындылары, олардың молекуласында бір немесе бірнеше карбонильді топтар бар. 

арбонильді топты кейде оксотоп деп атайды, олардың молекуласындағы карбонильді топ сутектің екі атомымен байланысты. 



Карбонильді топ екі бірдей немесе әртүрлі радикалдармен байланысты қосылыстарды кетонадар деп атайды. Кетондардың жалпы формуласы:



сондықтан оларды  кетотоптар деп те атайды.

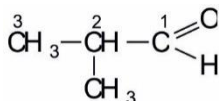
Карбонильді топпен байланысты радикалдардың сипаттамаларына байланысты альдегидтер мен кетондар қаныққан және қанықпаған болуы мүмкін.

11.2. КАРБОНИЛЬДІ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ НОМЕНКЛАТУРАСЫ ЖӘНЕ ИЗОМЕРИЯСЫ

Жүйелік номенклатураға сәйкес сәйкес алкандардың атына -аль жұрнағын қосады, ал нөмірлеуді альдегидті топтан бастайды (оның орнын әдетте санмен көрсетпейді – ол әрдайым тізбек шетінде болады).

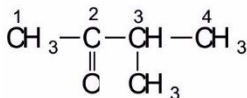
Әдетте сәйкес карбон қышқылдарының атауларынан туындаған альдегидтердің атаулары қолданады: құмырсқа альдегиді (формальдегид), сірке альдегиді (ацетальдегид), пропион альдегиді, май альдегиді және с.с.

Оңтайлы номенклатураға сәйкес альдегидтерді сірке альдегидінің туындылары ретінде қарастырады, мысалы:

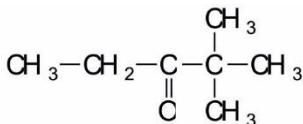


2-Метилпропаналь,
диметилсірке альдегиді

Кетондардың атауларында оңтайлы, сондай-ақ жүйелі номенклатура қолданылады. Жүйелі номенклатураға сәйкес шекті көмірсутектің атына карбонильді топтың орнын көрсетіп, *-он* жұрнағын қосады. Бұл ретте нөмірлеуді карбонильді топқы ең жақын тұрған тізбектен бастайды. Оңтайлы номенклатураға сәйкес алдымен карбонильді топпен байланысты радикалдарды атайды, содан кейін «кетон» сөзін қосады:

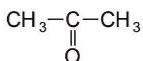


3-Метилбутанон-2,
Метилизопропилкетон

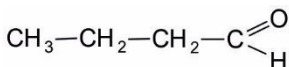


2,2 Диметилпентанон-3,
этил-шреш-бутилкетон

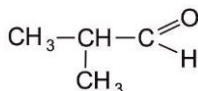
Кейбір кетондар тривиал атауларға ие; мысалы, диметилкетон (пропанон) ацетон деп атайды.



Альдегидтер мен кетондардың изомериясы карбонильді топпен байланысты көмірсутекті радикалдардың құрылымымен байланысты, ал кетондардың жағдайында көмірсутекті тізбектегі осы топтың күйімен байланысты. Альдегидтердің изомериясы гомологиялық қатардың төртінші қатарынан басталады:

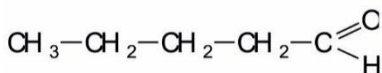


Бутаналь
n- май альдегиді

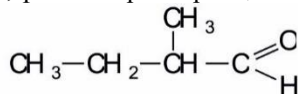


2-Метилпропаналь
изомай альдегиді

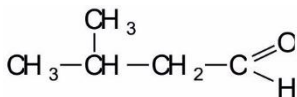
Көміртектің бес атомымен альдегидтер төрт изомерден тұрады: бір изомер көміртек тізбегінің қылыпты құрылымымен, үш изомерге тармақталған:



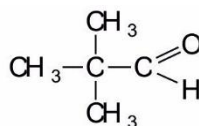
Пентаналь,
Валериан альдегиді



2-Метилбутаналь,
метилэтилсірке альдегиді

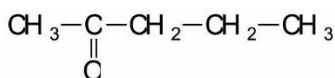


3-Метилбутаналь,
Изовалериан альдегиды

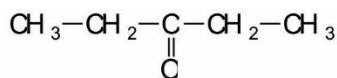


2,2-Диметилпропаналь,
триметилсірке альдегиді

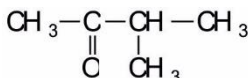
Кетондардың изомериясы көміртектің бес атомынан тұрады



Пентанон-2
Метилпропилкетон



Пентанон-3
диэтилкетон



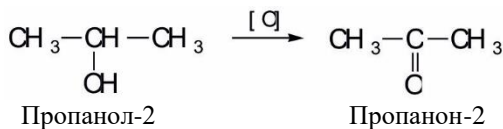
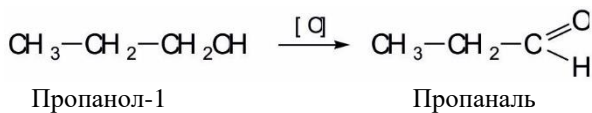
3-Метилбутанон-2,
Метилизопропилкетон

Шекті альдегидтер мен кетондардың жалпы формуласы бірдей: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$. Осылайша, альдегидтер және кетондар топ аралық изомерлер болып табылады

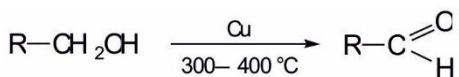
11.3. КАРБОНИЛЬДІ ҚОСЫЛЫСТАРДЫ АЛУ ЖОЛДАРЫ

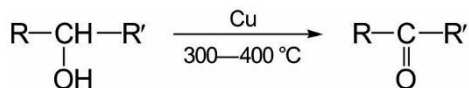
Карбонильді қосылыстарды алудың негізгі зертханалық және өнеркәсіптік жолдарын қарастырайық.

Спирттердің тотығуы (гидратсыздану). Бірінші спирттерді тотықтырғанда альдегидтер түзіледі, екінші – кетондар:



тықтыруды сұйық және газ фазаларында өткізуге болады. Бірінші жағдайда тотықтырғыш ретінде хром қоспасы немесе калий перманганатының ерітіндісі, екінші жағдайда – ауа оттегі және катализатор қолданылады, ал үдерісті жоғары температурада жүргізеді:

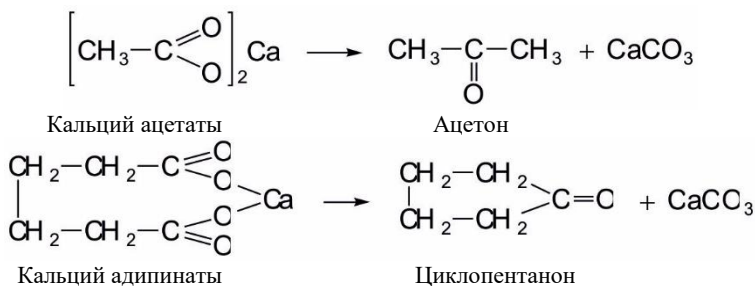




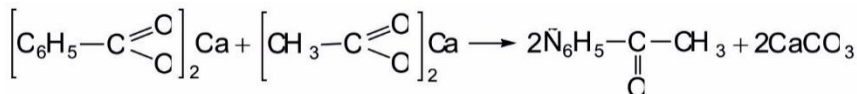
Карбон қышқылдарының («құрғақ айдау») кальций тұздарын (барий) декарбоксылдеу. Бір негізді қышқылдардың тұздары ашық тізбекті



кетондар береді, ал екі негізді қышқылдардың тұздары циклдік кетондар береді. Түзілетін кетонның молекуласы бастапқы тұздың молекуласына қарағанда, көміртектің бір атомынан кем болады:

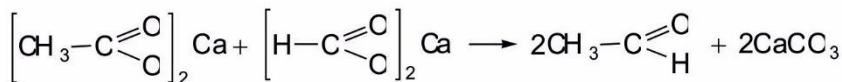


Екі түрлі қышқылдардың тұздарының қоспасынан симметриялы емес кетондарды алады:



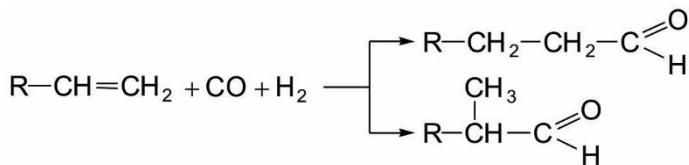
Бұл реакцияға бір уақытта ацетондар $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ және бензофенондар $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O}$ қатысады.

Егер құрауыштардың бірі құмырсқа қышқылының тұзы болса, онда альдегидтер түзіледі:

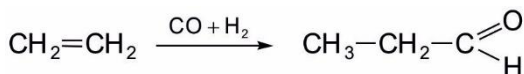


Бір уақытта формальдегид және ацетон түзіледі.

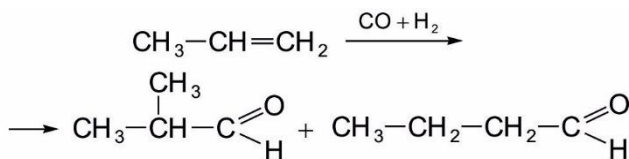
Оксосинтез. Бұл – көміртек оксидінің (II) CO және сутектің H_2 алкендерге тікелей қосылуы:



Осылай өнеркәсіпте альдегидтер алынады. Реакцияны қыздыру кезінде өткізеді (100 – 200 °С және қысымда (19,6 МПа дейін) катализатордың қатысуымен (Co + [^]O₂ + MgO):



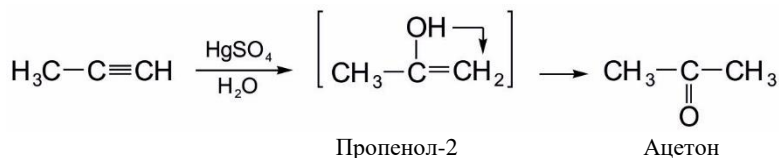
Этилен гомологтарынан қалыпты және тармақталған тізбекті альдегидтер түзіледі:



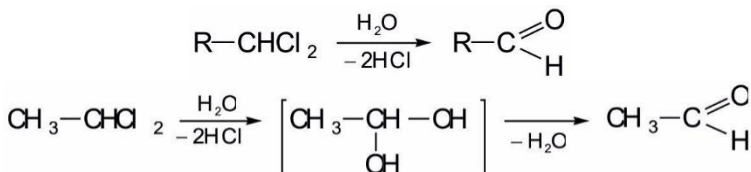
Ацетилендер мен оның гомологтарының гидратталуы (М. Г. Кучеров реакциясы). Ацетилен гидратталғанда сірке альдегиді түзіледі:



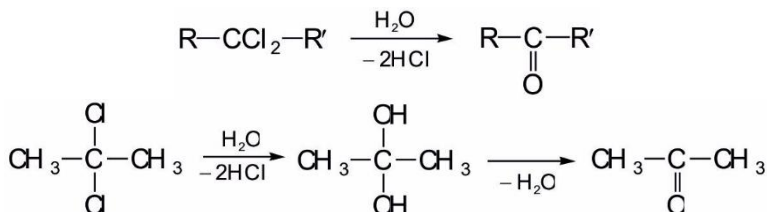
Винил спирті Сірке альдегиді Ацетилен гомологтары гидратталғанда кетондар түзіледі:



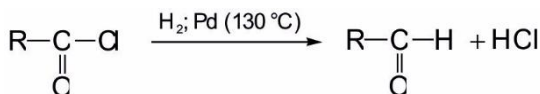
Алкилдигалогенидтердің гидролизі. Алкилдигалогенидтердің гидролизі кезінде, галогеннің екі атомы шеткі көміртек атомымен байланысты молекулаларда альдегидтерді алуға болады:



Егер галогеннің екі атомы көміртектің ортаңғы атомдарының жанында тұрса, онда гидролиз кезінде кетондар түзіледі:



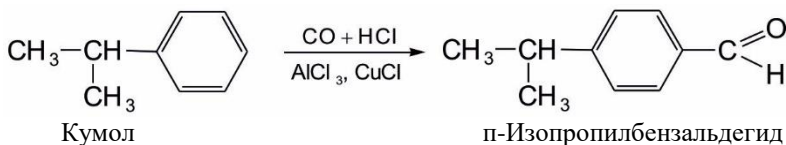
Карбон қышқылдарының хлорангидридтерін тотықсыздандыру. Қышқыл хлорангидридтері қышқылдардың өзіне қарағанда едәуір оңай тотықсыздандырылады, нәтижесінде альдегидтер түзіледі:



Фридель – Крафтс реакциясы бойынша хош иісті кетондардың синтезі. Хош иісті көмірсутектерден және қышқыл хлорангидридтерінен ацильдеу реакциясы бойынша кетондар алынады:

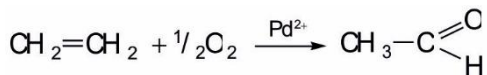


Бензолдық ядроға альдегидті топты тікелей енгізу. Катализаторлардың қатысуымен көміртек оксиді (II) мен хлорлысутек қоспасының хош иісті көмірсутегінің әсерімен жүзеге асырады (*Гаттерман әдісі*). Реакция бензол гомологтарымен оңай жүреді және көбінесе пара-изомерлер түзіледі:



Этиленнің тотығуы. Бұл үдеріс катализатор палладий тұзы (II)

қатысуымен жүреді:



11.4. КАРБОНИЛЬДІ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Метаналь (құмырсқа альдегиді) – газ, альдегидтердің келесі гомологтары – сұйықтықтар, жоғары альдегидтер – қатты заттар. Ацетон және кетондардың гомологиялық қатарының өкілдері – сұйықтықтар, жоғары кетондар – қатты қосылыстар (11.1 кесте).

Кесте 11.1. Кейбір альдегидтер мен кетондардың физикалық қасиеттері

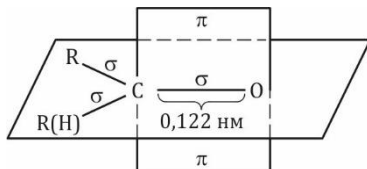
Қосылыс	Формула	$T_{пл} \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{кип} \text{ } ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
Метаналь (құмырсқа альдегиді, формальдегид)	$\text{H}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	-92,	-21,0	0,8150*
Этаналь (сірке альдегиді, ацетальдегид)	$\text{CH}_3-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	-123,5	20,2	0,7800
Пропаналь (пропион альдегиді)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	-81,0	48,8	0,8070
Бутаналь (май альдегиді)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	-99,0	74,7	0,8170
2-Метилпропаналь (изомай альдегиді)	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	-65,9	64,0	0,7940
Пропанон (ацетон)	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	-95,3	56,2	0,7910
Бутанон-2 (метилэтилкетон)	$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-86,4	79,6	0,8050
Пентанон-3 (диэтилкетон)	$\text{C}_2\text{H}_5-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5$	-42,0	102,7	0,8160

* -20 °C температура кезінде.

Құмырсқа және сірке альдегиді, сонымен қатар молекулалық салмағы аз кетондар суда ерігіш. Молекулалық салмағы өскен сайын қосылыстардың ерігіштігі азая түседі. Барлық альдегидтер мен кетондар органикалық еріткіштерде ерігіш (этил спиртінде, диэтил эфирінде және б.). Төменгі альдегидтер өткір иісті. Көптеген жоғары альдегидтер мен кетондар гүл иісі тәрізді жағымды иіске ие; парфюмерияда қолданылады.

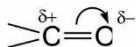
КАРБОНИЛЬДІ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Альдегидтер мен кетондардың жоғары химиялық белсенділігі карбонильді топтың болуымен анықталады. Бұл топтың қос байланысы бір және бір п-байланыспен байланысқан. Карбонильді топтың схемалық құрылымы 11.1. суретте көрсетілген.



Сур. 11.1. Карбонильді топтың құрылымы

Карбонильді топтағы қос байланыс өте қатты полярланған. Нәтижеінде п-электрондық тығыздықтың оттект атомына ығысуы болады:

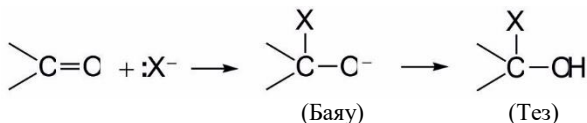


Қос байланыстың мұндай полярлануы альдегидтер мен кетондардың жоғары реакциялық қабілеттілігінің себебі болып табылады, ол ең алдымен нуклеофильді қосылыс реакцияларында білінеді.

Альдегидтер мен кетондардың химиялық реакцияларының негізгі түрлері карбонильді топ бойынша қосылу, орынбасу, тотығу, полимерлену және конденсациялану реакциялары болып табылады.

Карбонильдік топ бойынша қосылу реакциясы

Қосылу реакциялары нуклеофильді механизм бойынша өтеді. Олар карбонильді топтың көміртегінің оң зарядталған атомының нуклеофильді реагенттің бос электрондық жұбымен әрекеттесуінен басталады, бұдан кейін түзілген анионға протон (немесе басқа катион) қосылады:



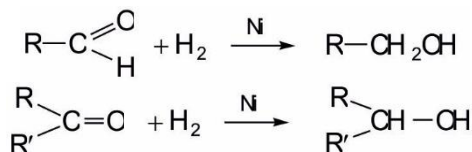
Карбонильді топтың көміртек атомында ішінара оң заряд (5+) көп болған сайын, нуклеофильді қосылыстың жылдамдығы соғұрлым жоғары болады. Бұл зарядтың артуы немесе азаюы карбонильді топтың көміртек атомдарымен байланысты орынбасқыштардың жаратылысына байланысты. Электрондық-акцепторлық орынбасқыштар 5+ зарядын арттырады және нуклеофильді

реагенттердің қосылуына ықпал етеді. Керсінше, электрондық бір текті орынбасқыштар 5+ зарядын төмендетеді, нуклеофильді қосылу үдерісі қиындай түседі. Мысалы, сірке альдегиді нуклеофильді қосылу реакцияларында, оның үш хлорлы орынбасушы аналогы – хлоральге қарағанда аз белсенділікті танытады:

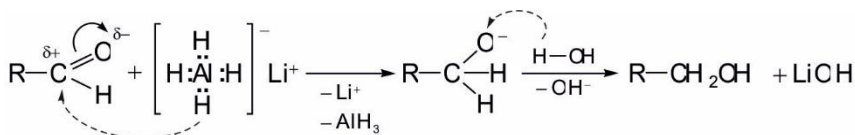


Осылайша, алкильді радикалдар бұл реакцияны бәсеңдетеді, ал хлоральда (радикал есебінен – CO₃) карбонильді топтың көміртек атомының реакциялық қабілетінің артуы байқалады. Кетондарда карбонильді топтың альдегидтерімен салыстырғанда, молекуланың белсенділігін түсіретін екі радикалы байланысты. Сондықтан альдегидтер кетондарға қарағанда үлкен химиялық белсенділікке ие.

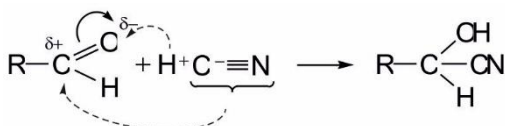
Сутектің қосылуы (сутектендіру). Карбонильдік топ бойынша сутек атомы қосылған соң, альдегидтер алғашқы спирттерге өтеді, ал кетондар – екінші спирттерге өтеді:



Бұл жағдайда тотықсыздандырғыш ретінде жиі литийалюминийгидрид LiAlH₄ қолданылады. Оның әсері таңдамалы. Карбонильді топты тотықсыздандыра, ол қос көміртек- көміртекті байланысты қозғамайды (шекті емес альдегидтерде және кетондарда). Тотықсыздандыру реакциясы гидритті ионның қатысуымен болады (H⁻):

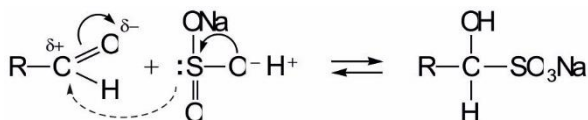


Көгерткіш қышқылды HCN қосу. Реакция негіздің қатысуымен өтеді (цианид-ионның – белсенді нуклеофильді бөлшектің түзілуі болады):

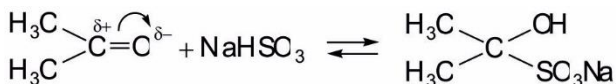


Алынған қосылыстарды *гидроксинитрилдер* деп атайды (немесе *циангидриндар*).

Натрий гидросульфитінің NaHSO₃ қосылуы. Реакция нуклеофильді әрекетесуден басталады:

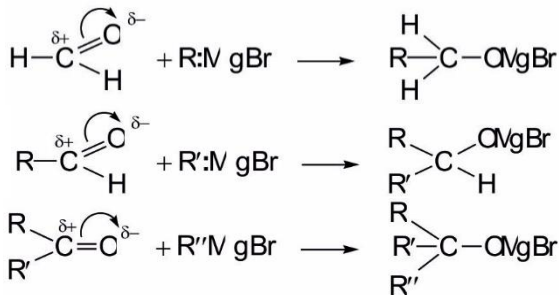


Гидросульфит-ионның нуклеофильді шабуылынан кейін протонның қосылуы жүреді. Бұл реакцияға кемінде бір метильді топтан тұратын кетондар ғана түседі:



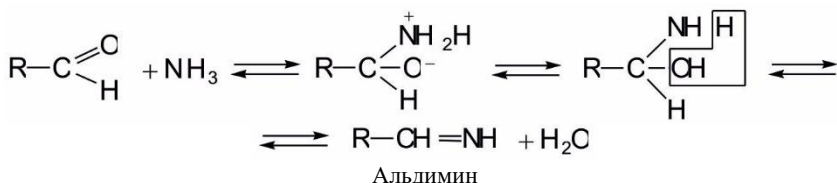
Мұндай реакциялардың нәтижесінде альдегидтердің немесе кетондардың гидросульфитті қосылыстары түзіледі.

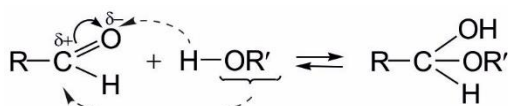
Магнийорганикалық қосылыстардың қосылуы (Гриньяр реактивтері). Әрекеттесу келесі жолмен жүреді



Сумен ыдыратқанда формальдегидтен бірінші спирттер, басқа альдегидтерден – екінші, кетондардан – үшінші спирттер түзіледі.

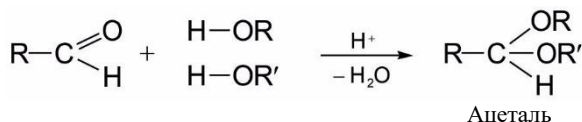
Аммиактың қосылуы. Реакция келесі жолмен жүреді:





Жартылай ацеталь

Жартылай ацетальдер – айтарлықтай тұрақсыз қосылыстар. Спирт шамадан артық болғанда, хлорлы сутектің қатысуымен ацетальдер түзіледі:

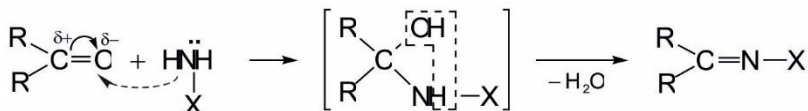


Ацеталь

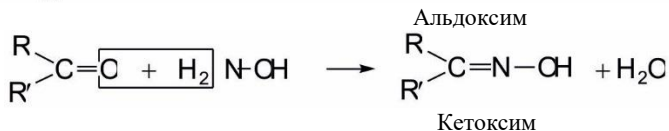
Кетондар ортоқұмырсқа қышқылдары эфирлері қатысқанда, кетальдерді түзеді (яғни неғұрлым қатты жағдайда).

Орынбасу реакциясы

Карбонильді топтың оттегі атомының орынбасу реакциясы. Бұл реакцияларды су молекуласы мен басқа қосылыс молекуласының кейінгі ажырауымен, реагенттің карбонильді топқа алдын ала қосылу нәтижесі ретінде қарастыруға болады; мысалы:

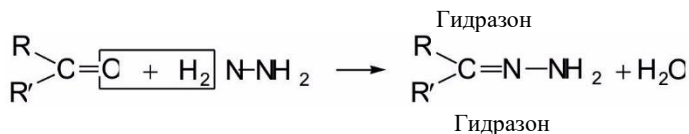


Оксимдер мен гидразондардың түзілуі. Альдегидтер мен кетондардың H^\wedge – OH гидроксилминдермен өзара әрекеттесуі кезінде оксимдер түзіледі:

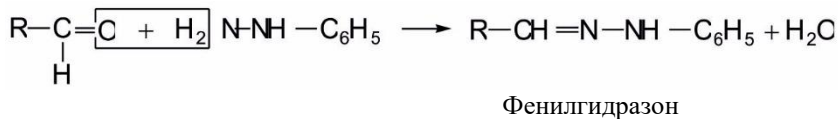


Альдегидтер мен кетондардың $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$ гидразиндерімен әрекеттескенде гидразондар түзіледі:

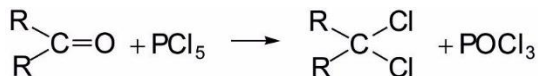




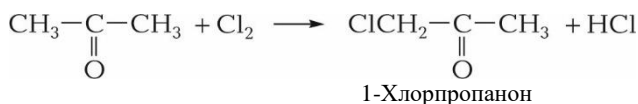
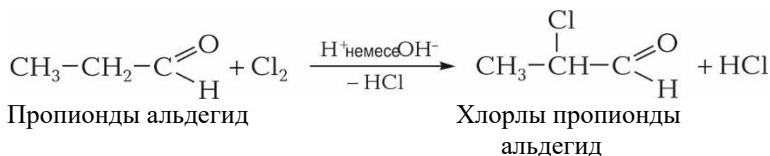
Альдегидтер мен кетондар фенилгидразинмен $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ келесі фенилгидразондарын береді:



Карбонильді топтың оттегі атомының хлор атомына орынбасуы. Карбонильді қосылыстарға фосфордың пентахлоридімен POCl_3 әсер еткенде алкилгалогенидтер түзіледі:

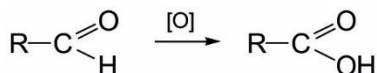


Радикалдағы сутек атомдарының орнын басу реакциялары. Карбонильді топ молекулада а-күйіндегі көміртек атомына тиесілі атомдардың қозғалмалылығын арттырады. Осылай, сутек атомы галоген атомына (хлор, бром, иод) оңай алмасады:

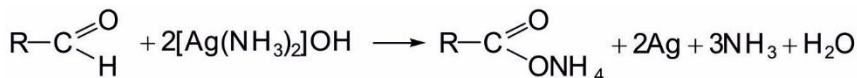


Тотығу реакциясы

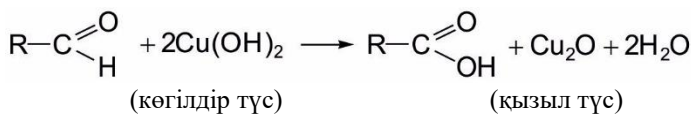
Альдегидтер және кетондар тотықтырғыштардың әсеріне әртүрлі әсер етеді. Альдегидтік топта сутек атомының болуы осы топтың карбоксильді топқа дейін тотығуының жеңілдігін шарттайды, нәтижесінде молекулада көміртек атомдарының сол санымен қышқылдар түзіледі:



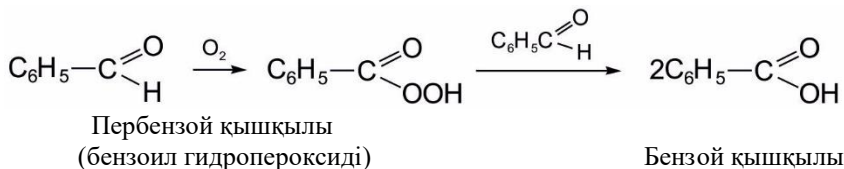
Альдегидтер әлсіз тотықтырғыштармен тотығады, мысалы кешенді қосылыс болып табылатын күміс оксидінің аммиак ерітіндісімен. Бұл ретте, реакция болатын әйнек түтікшенің бетінде күміс металдың қабаты түзіледі («күміс әйнек» реакциясы):



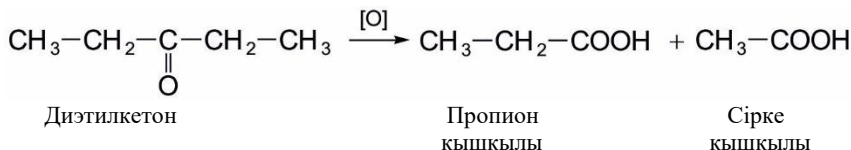
Бұл реакция, сонымен қатар мыс гидроксидімен (II) тотықтыру реакциясы альдегидтерге сапалы болып табылады (мұндай реакцияларға кетондар қатыспайды):



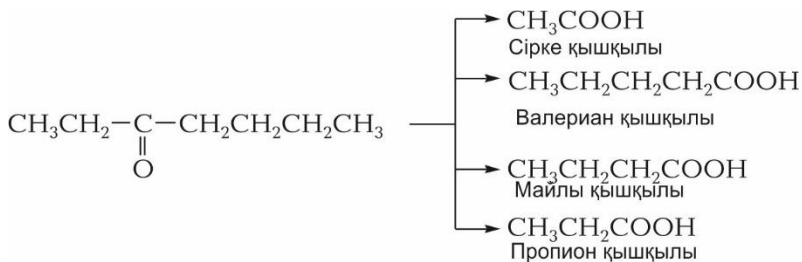
Альдегидтердің көбісі ауа оттегімен оңай тотығады. Аралық өнімдер ретінде пероксидті қосылыстар түзіледі. Бензальдегидтің тотығуы толығырақ зерттелген:



Кетондар қиынырақ тотығады. Күшті тотықтырғыш кетондарына әсер еткенде көміртекті тізбектің үзілуі және әртүрлі қышқыл қоспаларының түзілуі болады. Симметриялы кетондар тотыққанда екі қышқылдан артық түзілмейді:



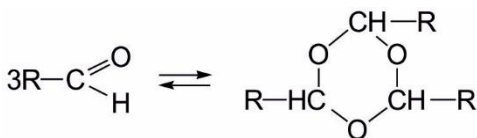
Әртүрлі радикалды кетондар бірнеше қышқылдарды түзеді:



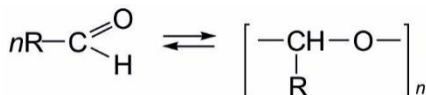
Тотығу үдерісінде алған өнімдер бойынша кетондардың құрылымы туралы айтуға болады.

Полимерлеу реакциясы

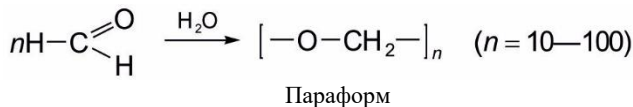
Полимерлеу реакциясы тек альдегидтер үшін ғана тән. Минералды қышқылдардың әсерінен альдегидтер циклдік өнімді түзумен полимерленуге қабілетті:



немесе сызықты полимерлік қосылыстар:

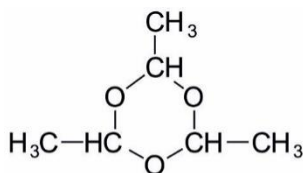


Құмырсқа және сірке альдегидтері сызықты және циклдік қосылыстарды түзе алады. Бұл ретте құмырсқа альдегидісү ортасында сызықты полимерлік өнім – параформды түзумен полимерленеді:

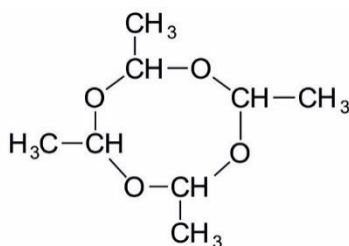


Құмырсқа альдегиді жоғары молекулалық қосылыс – полиформальдегидті бере алады. Бұл полимерді ($n \sim 1\,000$) формальдегидті катализатордың қатысуымен (темір карбонилы) сусыз ортада полимерлеумен алады. Полиформальдегидті синтетикалық талшықтың өндірісі үшін қолданады.

Сірке альдегиді минералды қышқылдардың әсерімен циклдік тример (паральдегид) және тетрамер (метальдегид) түзеді:



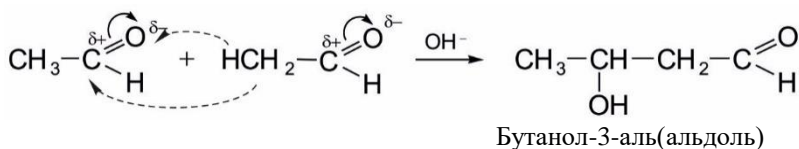
Паральдегид



Метальдегид

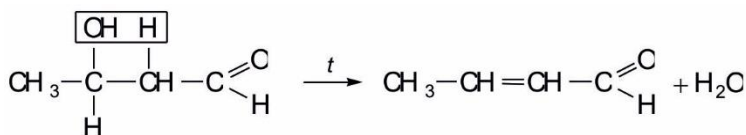
Конденсациялау реакциялары

Альдолды конденсация. Карбонильді топтың әсерінен көршілес а-көміртекті атомның сутек атомдары біршама қозғалғыштыққа ие болады. Сутек атомы, протон түрінде ажырап, альдегидтің басқа молекуласының карбонильді тобының оттегі атомына өтеді, ал қалған анион көршілес молекуланың көміртек атомымен байланысады. Нәтижесінде альдол (гидроксиальде-гид) түзіледі:



Мұндай реакция *альдолды конденсация* деп аталады.

Кротонды конденсация. Альдолды қыздырғанда су молекуласының ажырауы болуы мүмкін:



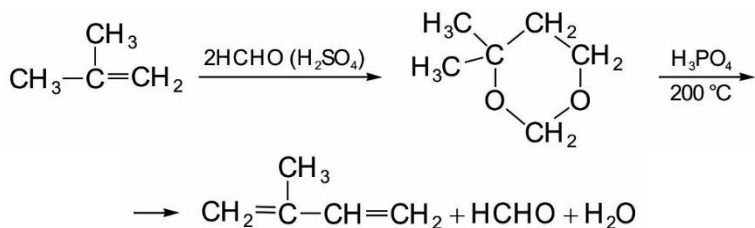
Кротонный альдегид
(бутен-2-аль)

Мұндай конденсация, су молекуласының ажырауымен және шексіз альдегидтің түзілуімен қоса жүреді, *кротонды конденсация* деп аталады (кротон альдегидінің аты бойынша).

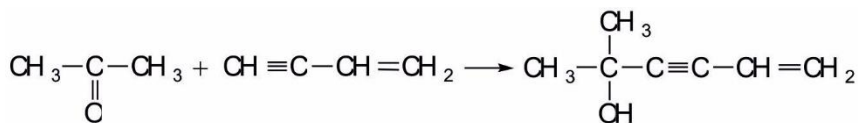
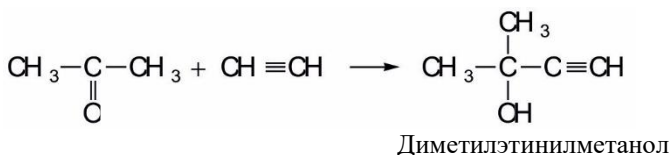
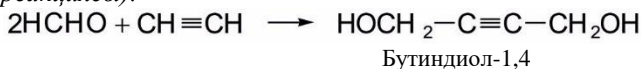
Альдолды-кротон конденсациясына альдегидтер ғана емес, кетондар да түсе алады (қаттырақ жағдайда):



Альдегидтер мен кетондардың көмірсутектермен конденсациясы.
Алкендермен конденсация. Формальдегидтің артық мөлшерінің күкірт қышқылының қатысуымен изобутиленмен әрекеттесуі кезінде 4,4-диметил-1,3-диоксан түзіледі, одан фосфор қышқылының әсерімен изопрендерді алуға болады:



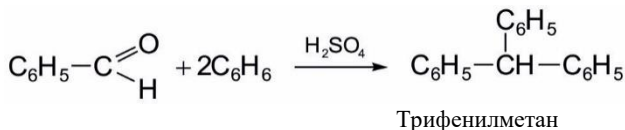
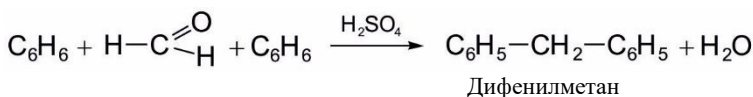
Ацетилен және 1-алкинмен конденсация. Реакция ұнтақ түріндегі сілтілердің немесе сілтілі металдардың алкогольтарының қатысуымен өтеді (*Фаворский реакциясы*):



Диметил(винилэтинил)метанол

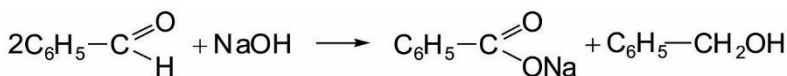
Хош иісті көмірсутектермен конденсация. Хош иісті көмірсутектер

альдегидтермен конденсацияланғанда дифенил- және трифенилметан қатарының қосылыстарын береді:

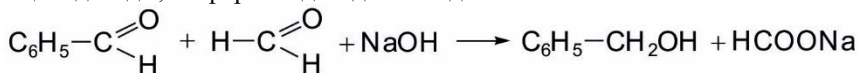


Альдегидтердің айырықша реакциялары

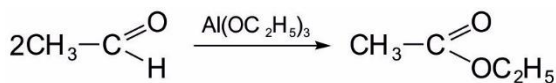
Бір уақытта өздігінен тотығу-өздігінен тотықсыздану (С.Каннищаро реакциясы). Бұл реакция молекулаларында көміртек атомдары а-күйінде сутек атомдарымен байланысты емес альдегидтер үшін тән. Сілтілі ортада альдегидтің бір молекуласы қышқылға дейін тотығады, екіншісі – спиртке дейін тотықсызданады:



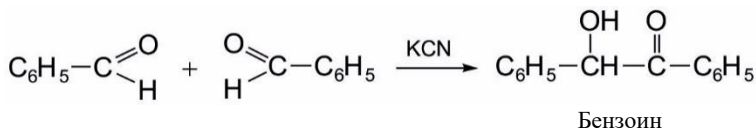
Каннищароның «айқасты» реакциясында хош иісті альдегид тотықсызданады, ал формальдегид тотығады:



Күрделі эфирлердің түзілуі (В.Е.Тищенко реакциясы). Молекулаларында көміртек атомдары а-күйінде сутек атомдарымен байланысты болатын алифаттық альдегидтер катализатордың қатысуымен күрделі эфирлерге айналады:

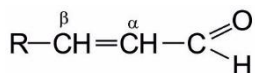


Бензои конденсациясы (Н.Н.Зинин реакциясы). Бензой альдегиді калий цианидінің әсерінен конденсация реакциясына түседі:

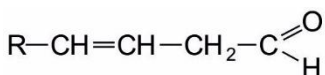


ҚАНЫҚПАҒАН КАРБОНИЛЬДІ ҚОСЫЛЫСТАР

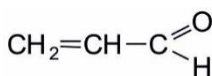
Егер карбонильді топпен қанықпаған радикалдар байланысты болса, онда мұндай альдегидтер мен кетондарды *қанықпаған* деп атайды. Бұл ретте қос байланыс карбонильді топтың жанында болуы мүмкін (α, β- қанықпаған альдегидтер және кетондар):



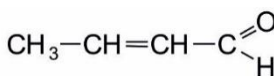
немесе одан бір немесе бірнеше метилен топтары:



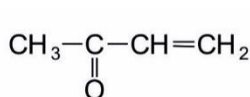
α, β-қанықпаған (түйістірілген) альдегидтер мен кетондар айырықша қызығушылық тудырады. Мұндай қосылыстардың ең қарапайым өкілдерінің бірі акролеин және кротон альдегиді, ал қанықпаған кетондардан – метилвинилкетон болып табылады:



Акролеин

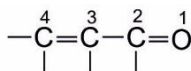


Кротон альдегиді

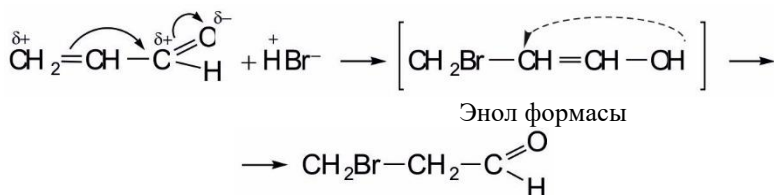


Метилвинилкетон

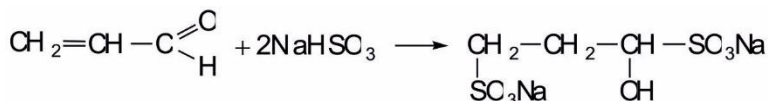
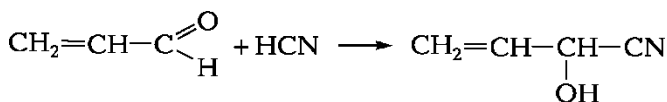
Қанықпаған альдегидтер мен кетондар карбонильді қосылыстар мен қанықпаған қосылыстардың қасиеттерін білдіреді. Реакция жағдайы мен реагент сипатына байланысты реакциялар 1, 2, немесе 3, 4, немесе 1, 4 күйлерінде жүзеге асырылуы мүмкін, себебі түйіндес байланыстардың жүйесі бар:



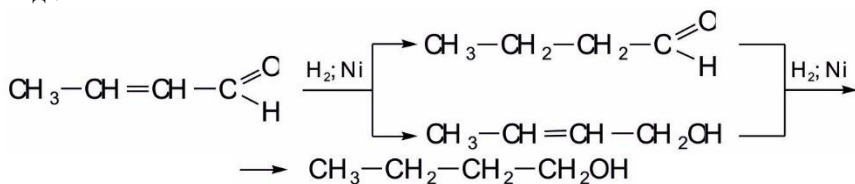
Мысалы, бұл қосылыстарға галогенді сутектердің қосылуы Марковников ережесіне қарсы – молекулалардың электрондық полярлануына сәйкес жүреді:



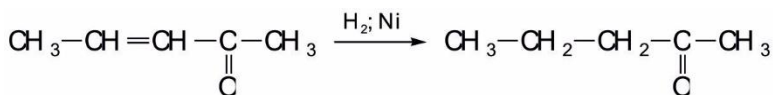
HCN күшті қышқылы карбонильдік топ бойынша акролеинге қосылады, ал натрий гидросульфаты – карбонильді топ бойынша және этилендік байланыс бойынша қосылады:



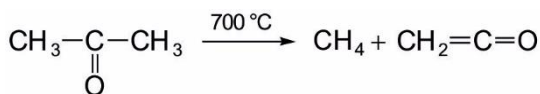
α, β -қанықпағанальдегидтерді сүтөктендіру қаныққан бірінші спирттерге әкеледі:



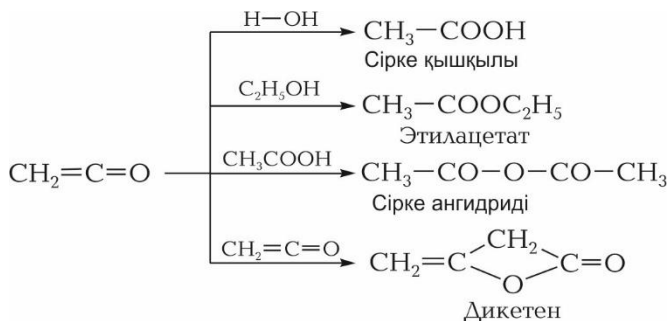
α, β -қанықпаған кетондар бұл жағдайда қаныққан кетондарды түзеді:



Ацетонның немесе сірке қышқылының пиролизі кезінде кетен $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ түзіледі:



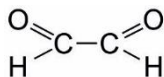
Кетен айырықша реакциялық қабілетімен ерекшеленеді:



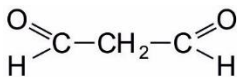
Бірінші үш реакция кетенді сірке қышқылының өзіндің ангидриді ретінде қарастыруға мүмкіндік береді. Соңғы реакция – кетеннің дикетенге өз бетінше димеризациясы. Кетен кетон қасиеттерін көрсетпейді, бірақ қосылу реакциясына оңай түседі.

11.7. ДИКАРБОНИЛЬДІ ҚОСЫЛЫСТАР

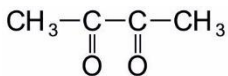
Молекулада екі карбонильді топ – диальдегидтер және дикетондардан тұратын қосылыстар бар:



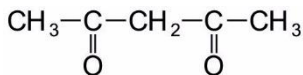
Этандиаль, глиоксаль (α -диальдегид)



Пропандиаль, малон альдегиді (β -диальдегид)

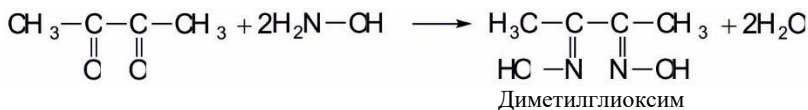


Бутандион-2,3, диацетил (α -дикетон)

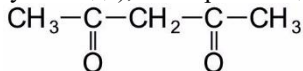


Пентандион-2,4, ацетилацетон (β -дикетон)

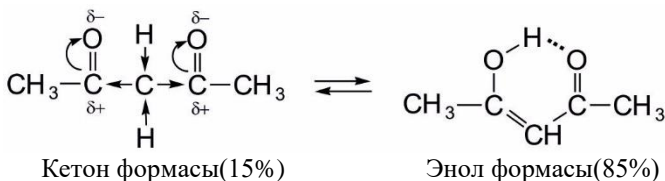
Диальдегидтер мен дикетондардың қасиеттері карбонильді топтардың өзара орналасуына байланысты. Қатар (α -күйі) карбонильді топтардан тұратын қосылыстар жоғары реакциялық қабілетке ие:



β -күйіндегі карбонильді топтардан тұратын қосылыстарда (мысалы, ацетилацетон молекуласында), екі карбонильді топтың арасында тұрған метилен



топтарының – сутек атомдары, аса қозғалғыштыққа ие. Алайда осы сутек атомдарының бірі протон түрінде карбонильді оттегі атомына жылжып, енольді нысанды құрады:



Бұл кето-енольді таутомерия жағдайларының бірі.

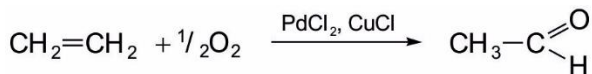
11.8. КАРБОНИЛЬДІ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ КЕЙБІР ӨКІЛДЕРІ

Формальдегид (құмырсқа альдегиді, метаналь) HCHO – өткір тітіркендіргіш иісті газ. Көптеген органикалық заттар толық жанбағанда түзіледі. Формальдегид іздері түгінде түзіледі, мұнымен ет және балық өнімдерін қақатау кезіндегі оның сақтағыштық әрекеті түсіндіріледі.

Өнеркәсіпте формальдегидті метанолдан – қыздырылған мыс (немесе күміс) катализатормен ауамен бірге спирт буларын өткізу арқылы алады. Формальдегидті *формалин деп аталатын* 40%-дық су ерітіндісі ретінде немесе қатты қосылыстар триоксан $(\text{HCHO})_3$ және параформальдегид $(\text{HCHO})_n$ түрінде сақтайды.

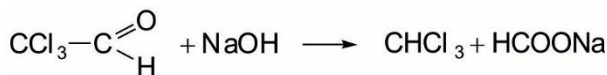
Формальдегидті полимерлік материалдарды алу үшін қолданады. Ол микроағзалар үшін токсинді, сондықтан егіс алдында ұрықтарды дәрілеу үшін зарарсыздандыратын құрал ретінде қолданады, былғары өнеркәсібінде (теріні илеу) анатомиялық препараттарды және б. сақтау үшін қолданады.

Ацетальдегид (сірке альдегиді, этаналь) CH_3CHO – жасыл жапырақ иісі бар тез қайнайтын сұйықтық. Өнеркәсіпте альдегидті Кучеров реакциясы бойынша этил спиртіні тотықтыру, этиленоксидті изомерлеу арқылы, ауа оттегімен этиленді тотықтыру кезінде алады:



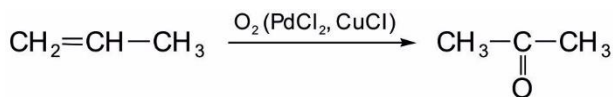
Ацетальдегидті сірке қышқылын, этилацетатты, металдегидті, паральдегидті, сонымен қатар этил спиртін алу үшін қолданады. Ацетальдегидке хлордың артық мөлшерімен әсер еткенде хлоральді алады.

Хлораль CCl_3CHO – сұйықтық ($t_{\text{қай}} = 98^\circ\text{C}$); сумен тұрақты гидрат – хлоральгидратты $\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}_2$ түзеді. Су ерітіндісінің хлоральіне сілтімен әсер еткенде көміртек-көміртектегі байланыстың ажырауы болып, хлороформ түзіледі:



Бензальдегид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ – түссіз май түріндегі ащы бадам иісті сұйықтық. Бензальдегид табиғатта ащы бадам дәндерінде және басқа жемістердің сүйектерінде қосылыстар түрінде кездеседі. Өнеркәсіпте бензальдегидті толуолды хлорлаумен, кейінгі гидролиз немесе катализдік тотықтыру арқылы алады. Бензальдегидті бояғыштарды, хош иісті заттарды және б. синтезі үшін қолданады.

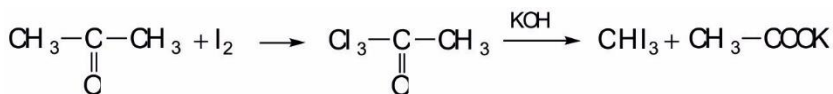
Ацетон CH_3COCH_3 – өзіндік иісі бар сұйықтық; сумен кез келген ара қатынаста араласады; органикалық заттардың жақсы еріткіші. Өнеркәсіпте ацетонды бұрында кальций ацетатын айдау арқылы алатын. Қазір басқа әдістер де бар – сірке қышқылын катализдік кетондау, қанттардың ацетонобутилды ашуы, изопропил спиртінің гидратсыздануы немесе пропиленнің тікелей тотығуы:



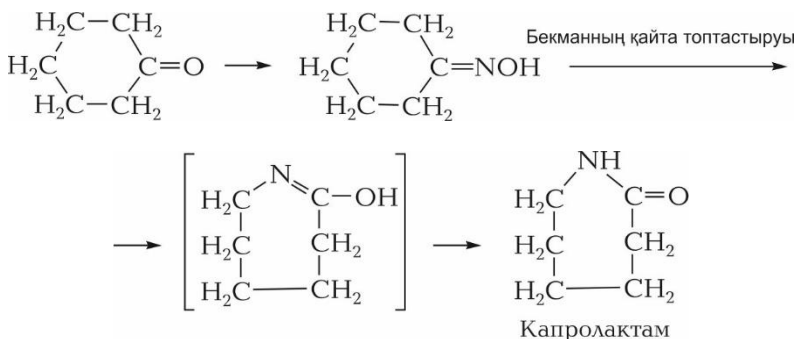
Алайда фенол мен ацетонды бірге алудың кумолды әдісі ең маңыздысы болып табылады.

Ацетон лактар, кинотаспа, жасанды ацетаттық талшық, ацетилен үшін еріткіш ретінде, түтінсіз дәрі өндірісінде желатиндегіш ретінде, хлороформды иодо-форм, кетен және б. синтездеу үшін қолданылады. Ацетонның ацетиленмен конденсациялану өнімін изопренді алу үшін қолданады. Ацетонның винилацетиленмен конденсациялану өнімін винилацетиленді полимерлерді, желімдерді, лактарды және б. алу үшін қолданады.

Ацетонға сапалы реакция, оған сілті және иодтың әрекеті кезінде иодоформның түзілуі болып табылады:



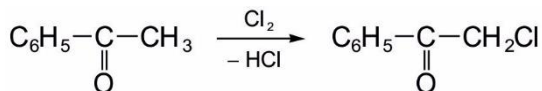
Циклогексанон – сұйықтық ($t_{\text{қай}} = 166 \text{ }^\circ\text{C}$); синтезируют дегидрированием циклогексанолды сутексіздендірумен немесе циклогександы тотықтырумен синтездейді. Циклогексанонды синтетикалық талшықты алуға арналған бастапқы зат капролактамы алу үшін қолданады:



Циклогексанонды екпінмен тотықтырғанда адипин қышқылы түзіледі, оны синтетикалық талшық найлонды алу үшін қолданады.

Ацетофенон (метилфенилкетон) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ – жағымды гүл иісті зат; иіс сабын өндірісінде қолданылады. Фридель – Крафтс реакциясы бойынша немесе этилбензолды тотықтыру арқылы алады.

Ацетофенонды органикалық синтезде алады. Хлор ацетофенонға әсер еткенде, күшті лакриматорлардың бірі кристалды зат – хлорацетофенон түзіледі ($t_{\text{бал}} = 52 \text{ }^\circ\text{C}$):



Бірінші дүниежүзілік соғыста ацетофенонды әскери улағыш зат ретінде қолданды.

Акролеин (пропеналь) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ – өткір иісті сұйықтық. Пропиленнің тікелей катализдік немесе сірке альдегидімен формальдегидтің кротон конденсациясымен алады. Оңай полимерленеді; кейбір полимерлерді алу үшін қолданылады.

Кротон альдегиді (бутен-2-аль) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ – өткір тітіргендіргіш иісті сұйықтық. Сірке альдегидін кротондық конденсациялау арқылы алады. Тотықтыру кезінде кротон қышқылын береді, оның эфирлерін полимерлерді алу үшін қолданады.

Кетен (этенон) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ – газ ($t_{\text{қай}} = -41 \text{ }^\circ\text{C}$). Целлюлоза ацетаттарының өндірісінде тиімді ацетилдеуші агент.

БАҚЫЛАУ СҰРАҚТАРЫ

1. Құрылымдық формулаларды жазыңыз және жүйелік номенклатураға сәйкес атаңыз: а) изомайлы альдегид; б) метил-изобутилкетон; в) этилпропилсіркелі альдегид; г) триметилсіркелі альдегид; д) этил-втор-бутилкетон.
2. Қандай реакциялардың көмегімен бутанола-1-ден бутанон-2 алуға болады?
3. Сутектің, цианосутегінің, натрий гидросульфатының келесі қосылыстарға қосылу реакцияларының теңдеулерін жазыңыз: а) пропион альдегиді; б) пентанон-2.
4. Келесі заттардың арасындағы реакция теңдеулерін жазыңыз:
а) бензальдегид және метанол; б) циклогексанон және метанол.
5. Қосылыстар әрекеттескенде қандай заттар түзіледі:
а) сірке альдегиді және бутилмагнийбромид; б) метилэтилкетон және изопропилмагнийхлорид?
6. Майлы альдегид пен диэтилкетонның альдоль және кротон конденсациясы реакциясының теңдеуін жазыңыз.
7. Тотығу кезінде қандай реакциялар түзіледі: а) майлы альдегид; б) изовалериан альдегиді; в) метилпропилкетон?
8. Формальдегидтің келесі заттармен реакциясын жазыңыз: а) сумен; б) фенилмагнийбромидпен; в) аммиакпен.

12 Тарау

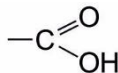
КАРБОКСИЛЬДІ ҚОСЫЛЫСТАР (КАРБОН ҚЫШҚЫЛДАРЫ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ТУЫНДЫЛАРЫ)

12.1.

ЖАЛПЫ СИПАТТАМАСЫ

Молекуласында бір немесе бірнеше карбоксильді топтары бар көмірсутек

туындыларын *карбон қышқылдары* деп атайды



Карбоксильді топпен байланысты радикалдың жаратылысына сәйкес карбон қышқылдарын қаныққан және қанықпағандарға бөледі.

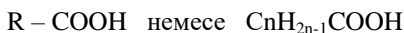
Карбоксильді топтардың саны қышқылдардың негізділігін анықтайды. Бір карбоксильді топтан тұратын қышқылдар бір негізді, екі – екі негізді және с.с. бұдан басқа, көміртек атомдарының саны бойынша радикалда төменгі және жоғары радикалдар болады.

12.2.

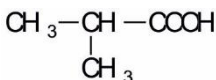
ҚАНЫҚҚАН БІР НЕГІЗДІ КАРБОН ҚЫШҚЫЛДАРЫ

12.2.1. Қаныққан бір негізді карбон қышқылдарының номенклатурасы, изомериясы

Шекті бір негізді карбон қышқылдарының ортақ формуласы:



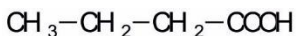
Карбон қышқылдарының атауларын кейде олар бірінші рет бөлінген көздермен байланыстырады (мысалы, құмырсқа қышқылы, сірке қышқылы, май қышқылы). Күрделірек карбон қышқылдарын сірке қышқылының туындылары ретінде қарастыруға болады және оңтайлы номенклатураға сәйкес қарастыруға болады:



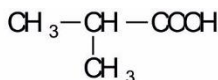
Диметилсірке қышқылы

Карбон қышқылдарының атаулары жүйелік номенклатураға сәйкес сәйкес қаныққан көмірсутек атауларына *-овая* жалғауын және «қышқыл» сөзін қосып

туындайды. Негізгі тізбектің нөмірленуін карбоксильді топтың құрамына кіретін көміртек атомынан батайды. Карбон қышқылдарының изомериясы көміртек тізбегінің құрылымымен анықталады. Қаныққан бір негізгі карбон қышқылдарының гомологиялық қатарының алғашқы үш өкілімен анықталады: метан (құмырсқа) қышқылы HCOOH , этан (сірке) қышқылы CH_3COOH және пропан (пропион) қышқылында $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ изомерлер жоқ.

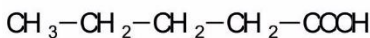


Бутан (майлы) қышқылы

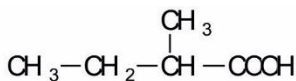


2-Метилпропан
(изомайлы) қышқылы

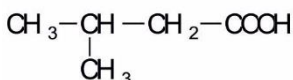
Изомерлер бұл қатарда $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ көміртегінің төрт атомынан тұратын қышқылда пайда болады:



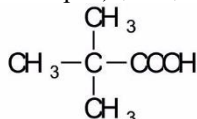
Пентан
(валериан) қышқылы



2-Метилбутан
(метилэтилсірке) қышқылы



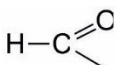
3-Метилбутан
(изовалериан) қышқылы



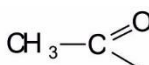
2,2,-Метилпропан
(триметилсірке) қышқылы

Гидрокситопты жою нәтижесінде қышқыл молекуласынан түзілетін бір

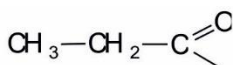
валентті қалдыкті $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ қышқылды радикал немесе ацил деп атайды. Ацил атаулары қышқылдардың латын атауларынан шығады:



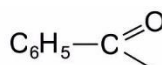
Формил



Ацетил



Пропионил



Бензоил

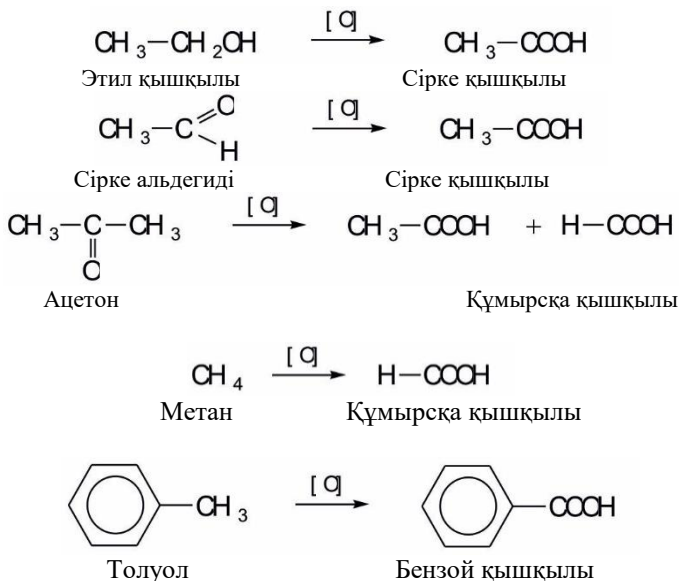
Тұздардың атауларын -ил жұрнағын -ат жұрнағына ауыстырумен ацил аттарынан шығарады мысалы, сәйкес металдың атын қосып, формиат, ацетат, пропионат, бензоат (CH_3COONa – натрий ацетаты).

12.2.2. Қаныққан бір негізді карбон қышқылдарын алу әдістері

Карбон қышқылдары табиғатта бос күйінде кездеседі (мысалы, құмырсқа

қышқылы – қалақайда, жемістерде, изовалериан – шүйгіншөп тамырында және с.с.), сонымен қатар олардың туындылары ретінде (мысалы, күрделі эфирлер). Алайда карбон қышқылдарын алдың негізгі әдісі органикалық синтез болып табылады.

1. Спирттерді, альдегидтерді, кетондарды, алкандарды, бензол гомологтарын тотықтыру:



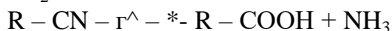
2. Үшгалогенді туындылардың гидролизі (бір көмртек атомында галогеннің үш атомы) қышқылдардың түзілуіне әкеледі:



3. Карбон қышқылдарының күрделі эфирлерінің гидролизі қышқылдар мен спирттерді алуға әкеледі. Гидролиз реакциясы және оған қарсы этерификация реакциясы қайтарымды:

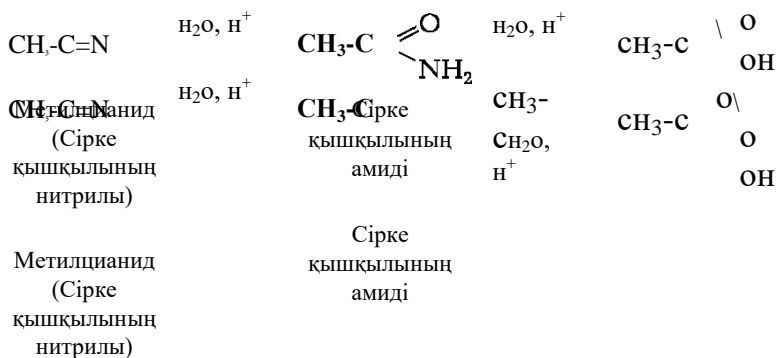
Күрделі эфир гидролизі реакциясының тепе-теңдігі сілтінің су ерітіндісі әсерінен өнімдерді түзуге қарай ығысады:

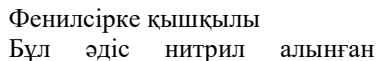
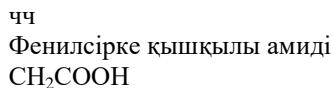
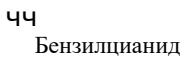
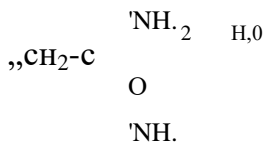
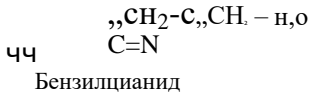
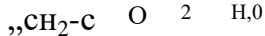
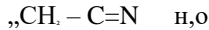
4. Қыздыру кезінде қышқылды немесе сілтілі ортада R — C=N нитрилдерінің гидролизі:



J

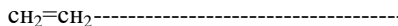
Қышқылды ортада алдымен амидтер түзіледі, олар кейін қышқылдарға дейін гидролизденеді:





бастапқы алкилгалогенидпен салыстырғанда, ұзынырақ тізбекті қышқылды алуға мүмкіндік береді.

1. Оксосинтез: Қыздыру кезінде қысыммен никель катализаторының қатысуымен алкендерге көміртек оксиді (II) және сумен әсер еткенде мұнай крекингі өнімдерінен қышқылдарды алуға болады



Әдіс тиімді, әсіресе жоғары май қышқылдарын алу үшін.



COOH



I



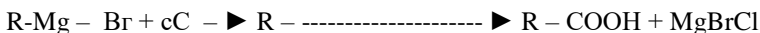
2. Магнийорганикалық қосылыстардың көміртек оксидімен

(IV) әрекеттесуі:

8-



8- HCl



^O



12.2.3. Қаныққан бір негізді карбон қышқылдарының

физикалық қасиеттері

Қаныққан бір негізді карбон қышқылдарының алдыңғы үш мүшесі: құмырсқа, сірке және пропион – кез келген қатынаста сумен араласатын өткір иісті сұйықтықтар

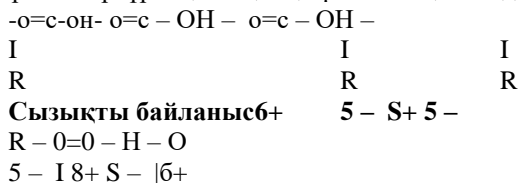
(кесте12.1). Май қышқылдарынан бастап – суда нашар еритін, өткір және жағымсыз иісті майлы сұйықтықтар. Жоғары қышқылдар – иісі жоқ қатты заттар. Олар суда ерімейді, бірақ эфир мен бензолда ериді. Қалыпты жағдайда айдағанда ыдырайды.

Кесте 12.1. Кейбір қаныққан бір негізді карбон қышқылдарының физикалық қасиеттері

Қышқыл	Формула	$t^{\circ}\text{C}$	U,	d_4^{20}
Метан	НСООН	100	8,4	1,220
Этан	СН ₃ СООН	118	16,6	1,049
Пропан	С ₂ Н ₅ СООН	141	-22,0	0,992
Бутан	С ₃ Н ₇ СООН	163	-7,9	0,959
2-Метилпропа-	(СН ₃) ₂ СНСООН	154	-47,0	0,949
Пентан	СН ₃ (СН ₂) ₃ СООН	187	-34,5	0,942

Қышқылдар қайнаудың және балқудың жоғары температураларына ие. Бұл сутекті байланыстардың болуымен шартталған едәуір байланыстың болуымен түсіндіріледі. Мұндай байланыстар қышқылдың бір молекуласы гидрокситобының сутек атомының және басқа молекуланың карбонильді тобының **оттек** атомымен әрекеттесуі нәтижесінде түзіледі.

Қышқылдардағы сутекті байланыстар спирттерге қарағанда жоғары беріктігімен ерекшеленеді, себебі қышқыл молекулаларында О-Н полярлық болады. Молекулалардың байланысы сызықты болы мүмкін, бірақ көбінесе циклдік – димерлі байланыс тән. Мұндай димерлерде екі оттек атомы арасындағы ядроаралық қашықтық 0,27 нм тең; сутек атомдары оттек атомдарынан әртүрлі қашықтықтарға алшақтатылды:





0,1 нм

0,17 нм

Димерлі

байланы

с



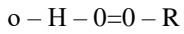
0,1 нм

0,17 нм

Димерлі

байланы

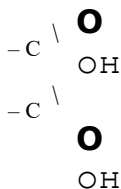
с



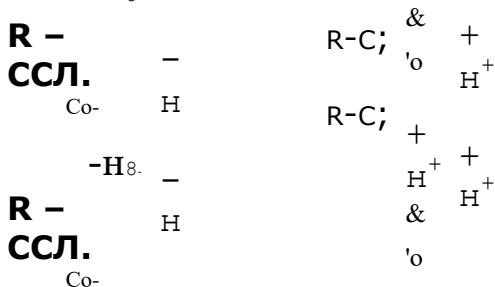
Газ түріндегі күйдің өзінде қышқыл молекулаларының көп бөлігі димер түрінде болады. Тек жоғары температурада ғана димерлер мономерлерге ыдырайды.

12.2.4. Қаныққан бірнегізді карбон қышқылдарының химиялық қасиеттері

Карбон қышқылдарының химиялық қасиеттері карбоксильді топтың құрылымымен анықталады:



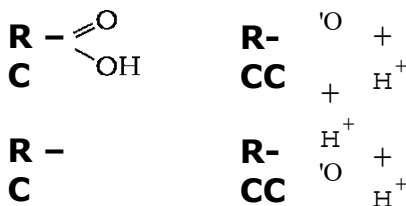
О-Н байланысының электрондық тығыздығы оттегі атомына 8.



ығыстырылды, осылай ол үлкен электрлік терістікке ие. Өз кезегінде полярлы карбонильді топтың әсермен мұндай ығысу одан да үлкен деңгейде күшейеді. Нәтижеінде сутек атомының протон түрінде ажырауы жеңілдейді – қышқылды диссоциация үдерісі жүреді (су ерітіндісінде протон гидроксоний ионына H₃O⁺ алмасады):

Қышқылдардың су ерітінділері индикаторлардың түн өзгертеді және электролиттер болып табылады.

Карбон қышқылдары карбоксилат-аниондары мен протондарды түзумен диссоциацияланады; су ерітіндісінде тепе-теңдік бар:



Қышқыл күшінің сипаттамаы үшін диссоциация үдерісінің тепе-теңдік константасын (қышқылдық константасы)қолданады:

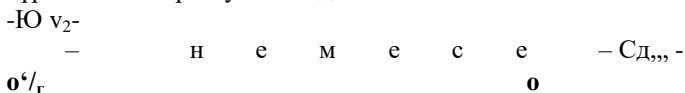
$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOОН}]}$$

$$K^a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOОН}]}$$

Қышқылдардың диссоциацияға қабілеттілігін бағалау үшін қышқылдық константасының теріс логарифмдерін қолданған ыңғайлы: $pK_a = -\lg K_a$, pK_a мәні аз болған айын, соғұрлым қышқыл күшті:

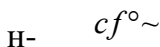
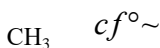
Қышқыл	K_a	pK_a
Құмырсқа	$17,7 \cdot 10^{-5}$	3,75
Сірке	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,75
Пропион		4,87
Бензой	$6.5 \cdot 10^{-5}$	4.20

Рентгендік-құрылымдық зерттеулерге сәйкес карбоксилат-аниондағы екі атомда көміртек атомынан бірдей қашықтықта жатыр. **Осының** негізінде С-О екі байланысы бойынша электрондық тығыздықты тегіс үлестірумен карбоксилат-анион құрылымын көрсетуге болады:



Қышқылдардың күшіне, яғни протонның ажырауының жеңілдігіне карбоксильді топпен байланысты радикал жаратылысы ықпал етеді. Ең күштісі құмырсқа қышқылы болып табылады. Радикалға енгізу, әсіресе электроакцепторлық топтардың а-күйіне, қышқылдық қасиеттерді күшейтеді. А, р - күйде қос байланыстың болуы карбон қышқылдарының күшін көтереді, карбоксилат-аниондардың **түзілуін** жеңілдетеді. Хош иісті қышқылдар алифаттылардан күштірек; осылай, бензой қышқылы C_6H_5COOH сірке қышқылынан күштірек болып табылады.

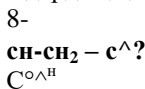
Карбон қышқылдары көптеген минералды қышқылдарға қарағанда едәуір әлсіз (бірақ көмір қышқылынан күшті), себебі электрондық донорлық қасиеттерге ие (+Г-әсер) алкильді радикалдар карбонильді топтың көміртек



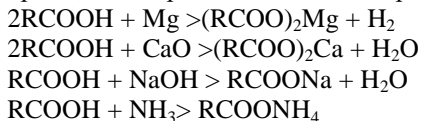
атомындағы оң зарядты ішінара азайтады:



Бұл гидроксигрупптан электрондық тығыздыққа кедергі келтіреді, яғни қышқыл күшінің азаюына әкеледі. Сонымен қатар радикалдағы сутек атомдарын электрондық акцепторлық атомдарға (немесе топтарға) алмастыру осы қышқылдардың қышқылдығының артуына әкеледі:

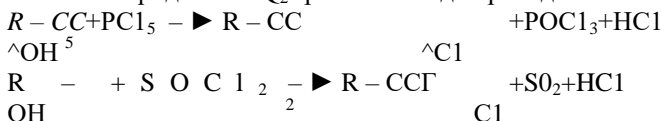


Тұздардың түзілуі. Карбон қышқылдары металдармен, негізгі оксидтермен, сілтілермен немесе негіздермен әрекеттесе тұздар түзеді:

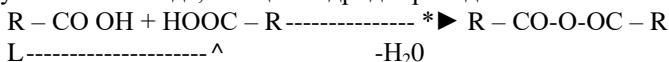


Функционалды туындылардың түзілуі. *Галогенангидридтердің түзілуі.*

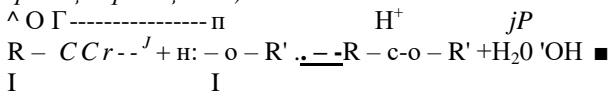
Галогенангидридтер – карбоксилдың гидроксильді тобын галоген атомына ауыстыру өнімі. Олар карбон қышқылдары фосфор галогендерімен (P0₅, P0₃) немесе тионилхлоридпен SOQ₂ әрекеттескенде түзіледі:



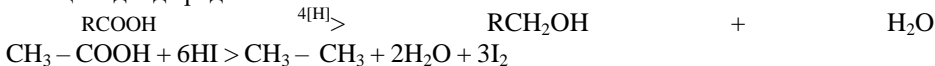
Ангидридтердің түзілуі. Карбон қышқылының екі молекуласынан су молекуласын жойғанда, оның ангидриді түзіледі:



Күрделі эфирлердің түзілуі. Карбон қышқылдары және спирттер минералды қышқылдардың қатысуымен күрделі эфирлерді түзеді (*этерификация реакциясы*):

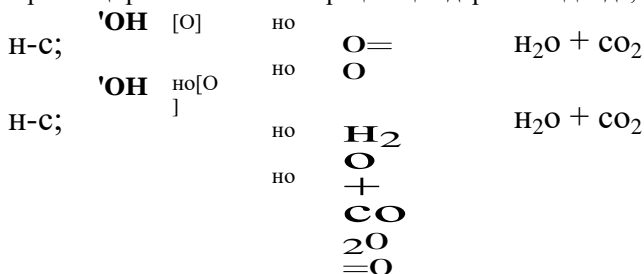


Тотықсыздандыру. Қышқылдар қиын тотықсызданады. Литий аломогидриді немесе диборан В₂Н₆ әсерінен олар бірінші спирттерге дейін тотықсызданады; иодты сутек оларды көмірсутектерге дейін тотықсыздандырады:

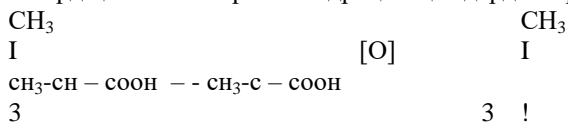


Тотығу. Қалыпты көміртекті тізбекті шекті қышқылдар қиын тотығады. Басқа қышқылдарға қарағанда құмырсқа қышқылы оңай тотығады, су мен көмірқышқыл газы түзіледі:

Көміртектің үшінші атомы бар қышқылдар тотыққанда, молекуласында



көміртектің сол мөлшерімен гидроқышқылдарды береді:



ОН

Изо май қышқылы Изомай қышқылы гидроксиді

Сутек пероксиді әсер еткенде р-гидроксиқышқылдар түзіледі:

H₂O₂

CH₃ - CH₂ - CH₂ - COOH -----> CH₃ - CHOH - CH₂ - COOH

ГидроксиМайқышқылы

Галогендеу. Реакция а-көміртекті атоммен байланысты сутек атомын орынбасудың тізбекті механизмі (S_R) бойынша жүреді. Мысалы, сірке қышқылы хлормен әрекеттескенде әртүрлі хлорлы алмастырғыш қышқылдар алынуы мүмкін:

Р(қызыл)

CH₃ - COOH + Cl₂ -----> CH₂Cl - COOH + HCl

Хлорсіркеқышқылы

Р(қызыл)

CH₂Cl - COOH + Cl₂ -----> CHCl₂ - COOH + HCl

Дихлорсіркеқышқылы

Р(қызыл)

CHCl₂ - COOH + Cl₂ -----> CCl₃ - COOH + HCl

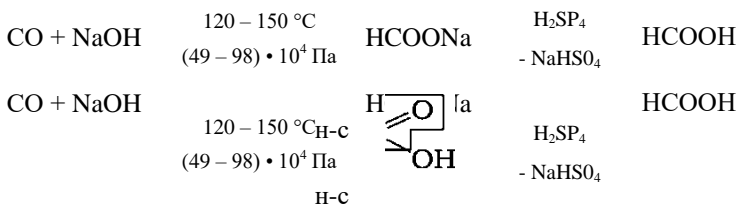
Трихлорсірке қышқылы

Галоген атомдарының саны артқан сайын, галогенді алмастырылған қышқылдардың күші де арта түседі. Диссоциация деңгейі бойынша трихлор сірке қышқылы хлорлы сутекке жақын.

12.2.5. Қаныққан бір негізді карбон қышқылдарының кейбір өкілдері

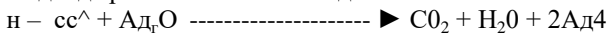
Метан (құмырсқа) қышқылы HCOOH – бұл өткір иісті түссіз сұйықтық. Бастапқыда қышқыл қызыл орман құмырсқаларынан алынды. Құмырсқа қышқылы бос күйінде кездеседі. Ол қалақай шырынында, қылқанда, жемістерді, сонымен қатар терде және зәрде болады. Өнеркәсіпте құмырсқа қышқылын оның натрий тұзынан алады, ол балқытылған натрий гидроксиді арқылы көміртек оксидін (II) алған кезде түзіледі:

Құмырсқа қышқылының карбоксильді тобы радикалмен емес, сутек



атомымен байланысты. құмырсқа қышқылының құрылымдық формуласына біршама басқаша қарап, молекула альдегидті топтан тұратынына көз жеткізуге болады:

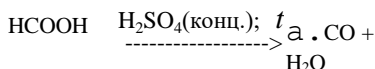
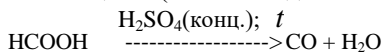
Сондықтын құмырсқа қышқылы, альдегидтер тәрізді күшті тотықсыздандырғыш болып табылады:



ОН

Концентрацияланған күкірт қышқылымен қыздырғанда құмырсқа қышқылы көміртек оксиді (II) және суды түзумен ыдырайды:

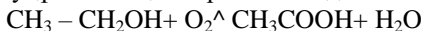
Күкірт қышқылын тоқыма (баянған кезде жылтыратқыш ретінде), былғары



өнеркәсібінде (теріні илеу), медицинада, кейбір полимерлердің өндірісінде, сонымен қатар органикалық синтезде қолданады.

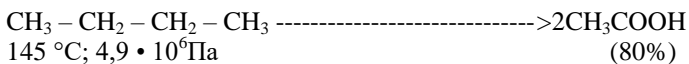
Этан (сірке) қышқылы CH₃COOH – бұл өткір иісті түссіз сұйықтық. 16,6 °C температурада қататын сусыз сірке қышқылын *мұзды* деп атайды. Сірке қышқылының 70 – 80%-дық су ерітіндісін *сірке эссенциясы* деп атайды, ал 5 – 7%-дық су ерітіндісін – *асханалық сіркесу* деп атайды.

Сірке қышқылы табиғатта кеңінен кездеседі. Ол зәрде, теріде, өтте, жануарлар терісі мен өсімдіктерде кездеседі. Спирттен тұратын (шарап, пиво және т.б.) сұйықтықтар ашығанда түзіледі. Бұл ауада үнемі болатын «сірке саңырауқұлағының» әсерінен болады:



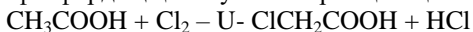
Өнеркәсіпте сірке қышқылын марганец тұздарының (И) қатысуымен мұнай көмірсутектерінің сұйық фазалы тотығуы кезінде алады:

O₂



Сонымен қатар, сірке қышқылын Кучеров реакциясы бойынша ацетиленнен немесе этил спиртін тотықтыру арқылы алуға болады. Сіркеқышқылыхимиялық өнеркәсіпте ацетаттық жібекті, бояғыштарды, күрделі эфирлерді, ацетонды, хлорлы сіркелі қышқылды, сірке ангидридін, тұздарды және с.с. алғанда кеңінен қолданады. Тағам өнеркәсібінде, сонымен қатар органикалық синтезде қолданылады.

Хлорэтан (хлорсіркелі) қышқыл OCH₂COOH – қатты кристалды зат. Қызыл фосфордың қатысуымен сірке қышқылын хлорлау барысында алады:



Хлор атомы қышқылды қасиеттерді күшейтеді (рK_a = 2,86). Хлорлы сірке қышқылы – бояуларды, ПАВ және басқа органикалық қосылыстардың өндірісінде бағалы өнім.

Трифторэтан (трифторсірке) қышқылы CF₃COOH – сұйықтық. Бұл қышқыл (рK_a = 0,23) хлорлы сіркеге қарағанда күштірек. Катализатор ретінде спирттер мен целлюлозаны ацильдеу кезінде қолданылады.

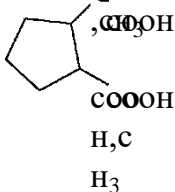
3-Метилбутан (изовалериан) (CH₃)₂CH – CH₂ – COOH қышқылы дәрілік валериан өсімдігі тамырларының эфирлік майларында кездеседі.

Гексан және энант CH₃(CH₂)₁₆COOH қышқылдарының туындыларын синтетикалық полиамидті талшықтарды алу үшін қолданады.

Нафтен қышқылы В.В.Марковниковпен 1892 ж. ашылды. Табиғи мұнай осы қышқылдардың аз мөлшерінен тұрады. Негізінен бұл бес мүшелі циклмен алициклдік қышқылдар – циклопентанкарбон қышқылы және оның гомологтары, мысалы:

а. COOH

COONa , CH_3CO
 OH



Кобальт, марганец, қорғасын және басқа металдардың нафтенаттарын олифаның қатайтқышының катализатор ретінде қолданады.

Бензой қышқылы $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ өсімдік текті өнімдерде кездеседі: бальзамдарда, ладанда, эфир майларында. Жануарлар ағзаларында ақуыз заттарының ыдырау өнімдерінде бар. Бұл – кристалды зат ($t_{\text{қай}} = 122^\circ\text{C}$); оңай айналады. Суық суда нашар ериді, температура көтерілуімен судағы ерігіштігі артады; этил спиртінде, диэтил эфирінде жақсы ериді. Өнеркәсіпте толуолды немесе бір бүйірлік тізбекті басқа бензол гомологтарын тотықтырумен, бензотрихлоридтің гидролизімен $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3$ алады. Бояу өндірісінде және сақтағыш құрал ретінде қолданылады. Натрий бензоатын коррозия ингибиторы ретінде қолдануға болады.

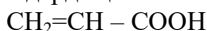
12.3.

ҚАНЫҚПАҒАН БІР НЕГІЗДІ КАРБОН ҚЫШҚЫЛДАРЫ

12.3.1. Қанықпаған бір негізді қышқылдардың изомериясы, номенклатурасы, алу әдістері, химиялық қышқылдары

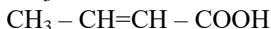
Қанықпаған бір негізді карбон қышқылдары шексіз карбоксильді топпен байланысты көмірсутекті радикалдардан тұрады.

Қанықпаған карбон қышқылдарының молекулаларында бірнеше қос байланыстар, сонымен қатар үш байланысты молекулаларда болады. Мұндай қышқылдардың мысалы:

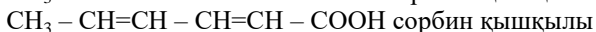


акрил қышқылы

метакрил қышқылы



кротон қышқылы



сорбин қышқылы



пропиол қышқылы

Сонымен қатар жоғары қанықпаған қышқылдар бар (олеин, линоль және линолен).

Изомерия. Қанықпаған қышқыл изомериясы қанықпаған көмірсутек изомериясына ұқсас.

Көміртектің үш атомынан тұратын көміртекті акрил қышқылының $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ изомерлері жоқ, ал көміртектің төрт атомынан тұратын қанықпаған қышқылдың үш изомері бар:



Винилсіркелі

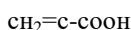
Кротон

(бутен-3) қышқылы

(бутен-2) қышқылы



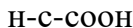
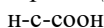
I



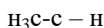
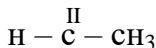
Метаакрил

(2-метилпропен) қышқылы

Кротон қышқылы сонымен қатар геометриялық изомерлердің екі түрінде болуы мүмкін (*цис*-, *транс*-):



II



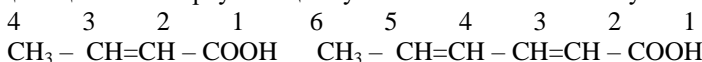
транс-Изомер
(кротон қышқылы)

цис-Изомер
(изокротон қышқылы)

транс-Изомер
(кротон қышқылы)

цис-Изомер
(изокротон қышқылы)

Номенклатура. Қанықпаған қышқылдар үшін номенклатура негізгі тривиал атаулармен байланысты. Жүйелі номенклатураға сәйкес олардың аты тиісті қанықпаған көмірсутектің атауынан және *-овая* жалғауынан түзіледі.



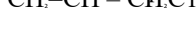
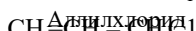
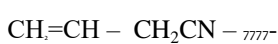
Бутен-2 қышқылы

Гексадиен-2,4 қышқылы

Алу әдістері. Қанықпаған бір негізді қышқылдар келесі әдістермен алынуы мүмкін:



1) карбоксильді топтың қанықпаған алкилгалогенидтеріне енгізу:

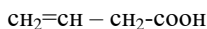


Нитрил бутен-3 қышқылы

Аллилхлорид

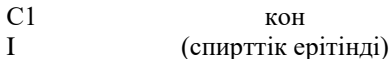


Нитрил бутен-3 қышқылы

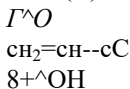


Винилсірке(бутен-3) қышқылы

2) сілтілердің спирттік ерітінділерінің әсерінен галогендің орынбасу қышқылдарының дегидрагалоненденуі:

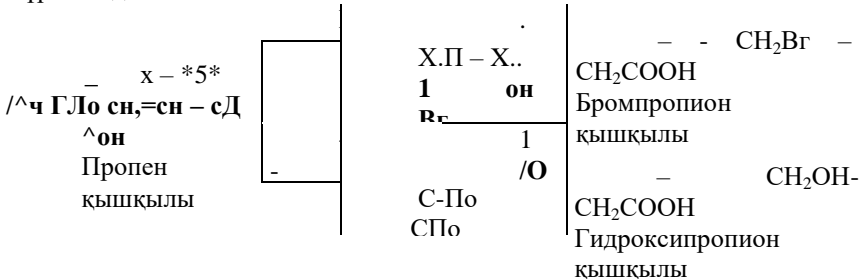


Химиялық қасиеттері. а,р-қанықпаған бір негізді қышқылдар қаныққандарға қарағанда күштірек. Мұның себебі қос байланыстың теріс индуктивті (-I) әсеріне негізделген:

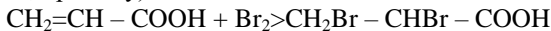


Қанықпаған бірнегізді қышқылдардың химиялық қасиеттері қос байланыс пен карбоксильді топтың болуымен анықталады. Қанықпаған қышқылдар қышқылдардың, сондай-ақ қанықпаған қосылыстардың қасиеттерін айқындауы мүмкін.

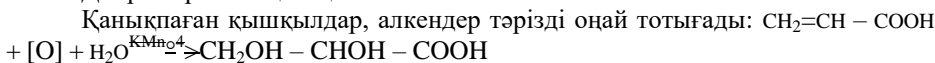
Карбонильді топ – электрондардың күші акцепторы. Галогенді сутектерді а,р-қанықпаған қышқылдарға қосу, сондай ақ қышқылдардың гидраттануы 1,4-қосылыс (Марковников ережесіне қарсы) типі бойынша жүргізіледі:



Бұл қышқылдар үшін галогендеу реакциясы тән болып табылады (мысалы, бромдеу):



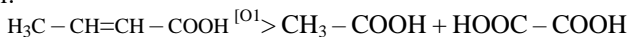
Дибромпропионқышқылы



Пропен қышқылы

Дигидроксипропион қышқылы

Екпінді тотығу кезінде қанықпаған қышқылдың молекуласы қос байланыс орны бойынша ажырайды және екі қышқылды түзеді – бір негізді және екі негізді:



Кротонқышқылы

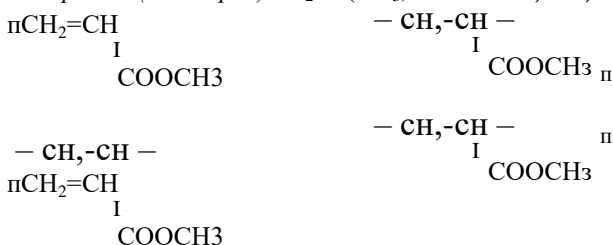
Сірке қышқылы Қымыздық қышқылы

12.3.2.

Қанықпаған бір негізді карбон қышқылдарының кейбір өкілдері

Пропен (акрил) қышқылы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ – өткір иісті сұйықтық. Бұл қышқылды және оның эфирлерін этилен оксидінен және ацетиленнен не окосинтезбен алуға болады. Акрил қышқылы және оның метил эфирін және нитрилді полимерлік қосылыстардың өндірісі кезінде мономер ретінде қолданады, мысалы полиметилакрилат:

2-Метилпропен (метакрил) қышқылы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ қышқылы – сұйықтық.



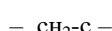
Өнеркәсіпте бұл қышқыл және оның метилдік эфирін (метилметакрилат) ацетоннан және көгереткіш қышқылдан не изобутиленнен алады. Метилметакрилат – полиметилметакрилат (оргэйнек немесе плексиглас) полимерін алуға арналған мономер:



I



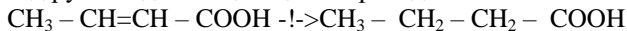
CH_3



L CH_3 II

Бутен-2 (кротон) қышқылы $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ екі изомер түрінде болады: кротон қышқылы (*транс*-форма, $t_{\text{пл}} = 72^\circ\text{C}$) және изокротон қышқылы (*цис*-форма, $t_{\text{кай}} = 172^\circ\text{C}$).

цис-нысан тұрақты емес және *транс*-нысанға оңай өтеді. Екі нысанды сутектендіру кезінде май қышқылы түзіледі:



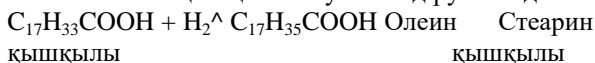
Сорбин қышқылы $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ – молекулада қос екі байланыстан тұратын қышқылдардың өкілі. Бұл – кристалды зат

($t_{\text{бал}} = 134 \text{ }^\circ\text{C}$). табиғатта кездеседі. Синтетикалық жолмен алынады. Сорбин қышқылы – тағам өнімдері үшін бағалы сақтағыш құрал. Шамамен 0,1 % концентрацияда ол бұзылудан ет және балық өнімдерін, ірімшікті сақтайды, жеміс-жидекті шырындардың, шәрбаттардың, шараптардың және б. ашып кетуінің алдын алады.

12.3.3. Жоғары қаныққан және қанықпаған карбон қышқылдары. Сабындар

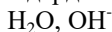
Жоғары карбон қышқылдары. Жоғары алифаттық қышқылдар көміртек тізбегінің қалыпты құрылымына ие және көміртектің 10 аса атомдарынан тұрады. **Радикалға** байланысты олар қаныққан және қанықпаған болуы мүмкін. Мысалы, *қаныққан қышқылдар*: лаурин $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$, миристин $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$, пальмитин $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, стеарин $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$; *қанықпаған қышқылдар*: олеин $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ және эрук $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{COOH}$ (бір қос байланыспен), линол $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (екі қос байланыспен), линолен $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ және элеостеарин $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ (үш қос байланыспен) және арахидон $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (төрт қос байланыспен).

Бұл қышқылдардың шығу тегі табиғи. Олар өсімдік және жануар майларының құрамына (глицериннің күрделі эфирлері ретінде) және балауыздарға кіреді. Мысалы, пальмитин қышқылы спермацетте және ара балауызында бар. Стеарин қышқылы пальмитин тәрізді майлардан шығарылуы мүмкін немесе олеин қышқылын сутектендіру кезінде алынуы мүмкін:



алайда қазіргі уақытта жоғары алифаттық қышқылдарды алудың негізгі әдісі – органикалық синтез.

Сабындар және жуу құралдары. Жоғары қаныққан қышқылдардың тұздарын *сабындар* деп атайды. Қатты сабын пальмитин және стеарин қышқылдарының натрий тұздарының қоспасы болып табылады. Пальмитин және стеарин қышқылдарының калий тұздарының қоспасын сұйық сабын береді. Сабынды сілтілі ортада гидролиздеу немесе синтетикалық жоғары шекті қышқылдардан алады:



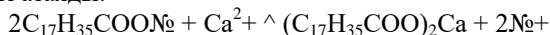
Май ----> Глицерин + жоғары қаныққан қышқылдардың тұздары (сабын)

Қатты майлар қатты сабындарды береді. Сұйық сабындар (көптеген қанықпаған жоғары қышқылдардан тұратын) жұмсағырақ сабындарды береді.

Сабынның жуғыштық қабілеті оның беткі белсенділігімен байланысты. Гидрофобнаның барлық ластанулары (суды итеру), су оларды дымқылдатпайды, олардан тамшы түрінде ағып кетеді. Егер суға сабын ерітіндісін немесе басқа беткі-белсенді затты қосса, судың дымқылдатқыш қасиеті артады.

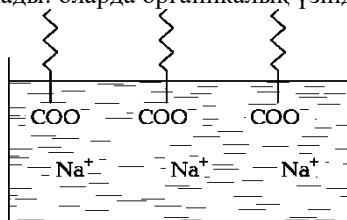
Беткі белсенді заттарда гидрофобты қасиетке ие көмірсутекті тізбек гидрофильді (суды жақсы көретін) топпен байланысты. Сабынның молекулалары RCOONa осындай қағида бойынша құрылған. Сабын ерітіндісіндегі RCOONa молекулаларының орналасуы 12.1 суретте көрсетілген. Екі фазаның шекарасында сабын молекулаларының осындай бағыты нәтижесінде беткі тартылыс азайып, сабын ерітіндісінің дымқылдату және көбік түзуші қасиеті, оның жуу әсері артады. Қатты суда (кальций, магний, темір

тұздарына бай) ерімейтін тұздардың қауыздары түзіледі және сабынның жуу қасиеті азаяды:



Қазіргі уақытта тұрмыста кір және жүнді жуу үшін синтетикалық жуу құралдарын қолданады (немесе детергенттер), олар сабынға қарағанда күштірек жуу әсеріне ие, маталарды бүлдірмейді және қатты немесе теңіз суында қолданылады. Синтетикалық жуу құралдарының құрамына беткі-белсенді заттар, силикаттар, фосфаттар, хош иісті заттар, оптикалық ағартқыштар кіреді.

Синтетикалық жуу құралдарының кемшіліктері: су қоймаларға түсіп олар көп көпіршіктің түзілуіне әкеледі; олардың құрамына кіретін фосфаттар суқоймаларды «тыңайтады» және су өсімдіктерінің тез өсуін болдырады. Бұл жағдайдың шешімі биыдырағыш синтетикалық жуу құралдарын қолдану болып табылады: оларда органикалық үзінді алифаттық сызықтық тізбек болуы тиіс.



Сур. 12.1. Су ерітіндісінде RCOONa молекулаларының орналасуы

ЕКІ НЕГІЗДІ ҚАРБОН ҚЫШҚЫЛДАРЫ

12.4.1.

Екі негізді карбон қышқылдарының номенклатурасы, алу әдістері және химиялық қасиеттері

Екі негізді немесе дикарбон қышқылдары молекуласында екі карбоксильді топтар бар:

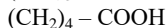
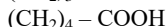
R радикалының сипаттамасына байланысты екі негізді қышқылдар



қаныққан және қанықпаған



болуы мүмкін.



Қымыздық қышқылы



Номенклатура.

Көптеген қышқылдар тривиал атауларға ие:

этандиол (қымыздық) қышқылы

пропандил(малон) қышқылы бутандиол

(кәріптас) қышқылы пентандин (глутар)

қышқылы гександион (адипин) қышқылы

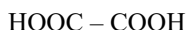
Жүйелік номенклатураға сәйкес екі

негізді қышқылдардың атаулары сәйкес

көмірсутек атаулары мен *-диовая*

жалғауларынан тұрады немесе «дикарбон

қышқылы» сөзінен:



Малон қышқылы

HOOC



Этилен-1,2-дикарбон қышқылы

Изомерия. Қанықпаған екі негізді қышқылдар жағдайында изомерия көміртек тізбегіне байланысты, онымен екі карбоксил байланысты, ал қанықпаған жағдайда – осы тізбектегі қос байланыстың күйіне байланысты. Сонымен қатар, қанықпаған екі негізді қышқылдар екі геометриялық (*цис-* және *транс-*) изомерлер түрінде болуы мүмкін.

Мысалы, ең қарапайым екін негізді қанықпаған қышқыл $\text{HOOC} - \text{CH}=\text{CH} - \text{COOH}$ (этилен-1,2-дикарбон) *транс-нысанда* және *цис-нысанда* бар:

н-с-соон

II

ноос-с-н

Фумар қышқылы

(*транс-изомер*)

Алу әдістері. Екі негізді

н-с-соон

II

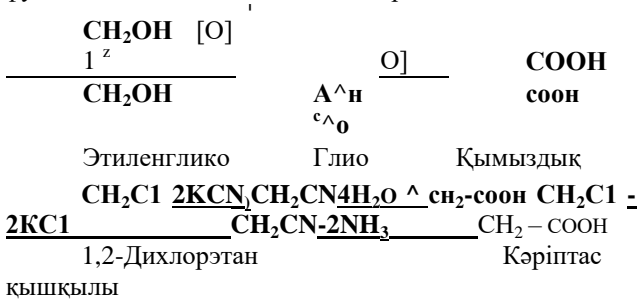
н-с-соон

Малон қышқылы

(*цис-изомер*)

н-с-соон

қышқылдарды алған кезде бастапқы реагенттер ретінде карбоксильдіге айналуға қабілетті екі функционалдық топты қосылыстар қолданылады:



Екі негізді қышқылдар бір карбоксильді топтан тұратын қосылыстардан да түзіледі, мысалы:

COOH

COOH

I -----

CH₂Cl

соон

Малон қышқылы

KCN

----->

-KCl

COOH

I -----

CH₂CN

2H₂O

-NH₃

I

CH₂

I

Екі негізді қанықпаған қышқылды екі негізді гидроксиді қышқылынан алуға болады:

ноос-сн-сн₂-соон – ноос-сн=сн-соон

I

-н₂о

он

Алма қышқылы

Этилен-1,2-дикарбон қышқылы

Химиялық қасиеттері. Екі негізді қышқылдар – түссіз кристалды заттар.

Төменгі қышқылдар суда ерігіш, молекулалық салмағының артуымен ерігіштік азаяды.

Екі негізді қышқылдардың химиялық қасиеттері молекулада екі карбоксильді топтың болуымен анықталады, ал екі негізді қанықпаған қышқылдардың негізінде тағы қос байланыспен анықталады.

Карбоксильді топтар бір-біріне әсер етіп, осы қышқылдардың қасиеттерін арттырады:

Г*- 8-

&+- UO

it?-

c^o-

e°

Екі негізді

-H

I O- + H⁺

COOH

-H

I O- + H⁺

COOH

қышқылдардың қатарында -H

ең күштісі қымыздық -H

қышқылы болып табылады.

Дикарбон

қышқылдары үшін су ерітіндісінде сатылы диссоциация тән:

COOH_{pK_n,i=U3}

I <

COOH

COO-

I +H⁺,, COOH

p[^]_{a2} = 4,19

COO-

I

COO-

+ 2H⁺

COOH_{pK_n,i=U3}

I <

COOH

COO-

I +H⁺,, COOH

p[^]_{a2} = 4,19

COO-

I

COO-

+ 2H⁺

Диссоциацияның бірінші константасы екіншісіне қарағанда едәуір жоғары.

Екі негізді қышқылдардың химиялық қасиеттері көбінесе бір негізді қышқылдардың қасиеттерімен ұқсас. Олар тұздарды, күрделі эфирлерді, хлорангидридтерді және с.с. түзеді. Екі карбоксильді топтан тұрып, бұл қышқылдар екі қатар туындыларды түзуге қабілетті: қышқылды және ортаңғы тұздар, қышқылды және орташа эфирлер:

COONa

COONa

COOCH₃

COOCH₃

I

I

I

I

COONa

COOH

COOCH₃

COOH

Ортаңғы тұз Қышқылды тұз

ОртаңғыэфирҚышқылдыэфир

Дикарбон қышқылдары айырықша қасиеттерді айқындайды. Осылай, термиялық ыдырау кезінде олар сипаттамасы карбоксильді топтардың өзара орналасуымен анықталатын әртүрлі өнімдерді түзеді. Бұл топтар қасында **тұрған** немесе бір метилендік топтан кейін орналасқан қышқылдар, балку температурасынан жоғары қыздырғанда,декарбоксильденуге ұшырайды:

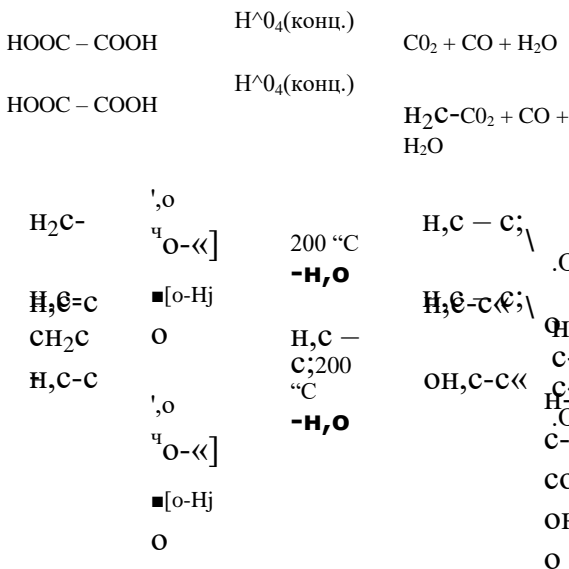
200 °C

HOOC – COOH ----- >HCOOH + CO₂

150 °C

HOOC – CH₂ – COOH----- > CH₃COOH + CO₂

Концентрацияланған күкірт қышқылының қатысуымен және қыздырған кезде қымыздық қышқылы көміртек монооксидіне, көміртек диоксидіне және суға ыдырайды:

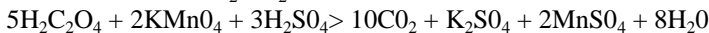
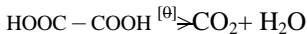


1, 4 және 1, 5 күйдегі карбоксильді топтармен қышқылдар (кәріптас және глутар қышқылдары) 200 °C жоғары қыздырғанда ішкі циклдік ангидридтерді түзеді:

12.4.2. Екі негізді карбон қышқылдарының кейбір өкілдері

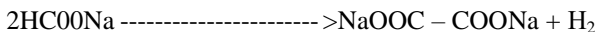
Этандион (қымыздық) қышқылы HOOC – COOH әдетте кристаллогидрат түрінде болады H₂C₂O₄ • 2H₂O (f_{на} = 101 °C). Сусыз қышқыл 189,5 °C температурада балқиды. Табиғатта тұздар түрінде (оксалаттар) және бос түрінде тараған. Кальций оксалаты Ca(COO)₂ барлық өсімдіктерде, калий қышқыл тұзы KOOC – COOH – қымыздықта, саумалдықта болады. Сілтілі металдардың оксалаттары суда ерігіш, ал кальций оксалаты суық суда мүлдем ерімейді. Зат алмасу бұзылғанда адам ағзасында кальций оксалаты бауырда, бүйректе, зәр шығаратын жолдарда тастардың пайда болуын тудырады. Кальций оксалатының аз ерігіштігі аналитикалық химияда **кальцийді** сапалық және сандық анықтау үшін қолданылады.

Қымыздық қышқылының өзіне тән қасиеті қыздырған кезде декарбоксильдену қабілеті және оңай тотығуы, мысалы, калий перманганатымен:

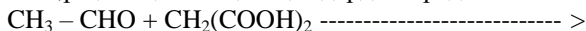


Бұл қасиетті аналитикалық химияда калий перманганаты ерітіндісінің тиртін орнату үшін қолданады. Өнеркәсіпте қымыздық қышқылын маталарды бояғанда, ағартқыш құрал ретінде, маталардан тотты, сияны жою үшін қолданады.

Қымыздық қышқылын алудың өнеркәсіптік әдісі – кейінгі гидролизбен натрий формиатын қыздыру:



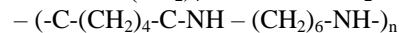
Пропандиол (малон) қышқылы НСООН – CH₂ – СООН өнеркәсіпте монохлорсірке қышқылынан мононитрил арқылы кейінгі гидролизбен синтезделеді. Альдегидтермен және кетондармен конденсациялау кезінде малон қышқылы, р-қанықпаған қышқылдарды береді:



Кротон қышқылы

Малон қышқылының ең маңызды туындысы малон эфирі деп аталатын диэтил эфирі болып табылады. Бұл жағымды иісті сұйықтық әртүрлі зертханалық синтездер үшін қолданылады.

Гександиол (адипин) қышқылы HOOC – (CH₂)₄ – СООН полимерлі қосылыстарды алуда маңызы зор. Адипин қышқылы гексаметилендиаминмен H[^] – (CH₂)₆ – N[^] поликонденсацияға түсіп, жоғары молекулалық өнім – полиамид-6,6 түзеді:



Бұл полимерде полиметилен топтары ақуызды заттарға тән топтармен байланысты. Бұл



Полимерден бағалы синтетикалық талшық – анид (найлон) түзіледі.

Этилен-1,2-дикарбон қышқылы HOOC – CH=CH – СООН – бұл қанықпаған қышқыл екі изомер түрінде болады. Олардың бірі – маллеин қышқылы (цис-изомер) екіншісі - фумар қышқылына (транс-изомер) қарағанда төзімділігі төменірек. Иод немесе бром іздерінің әсерімен, жарық немесе қыздыру кезінде маллеин қышқылы төзімдірек нысан - фумар қышқылына өтуге қабілетті:

Н-С-СООН

HOOC-С-Н

Н-С-СООН

Н-С-СООН

Маллеин қышқылы
HOOC-С-НН-С-
COOH (U= 130 °C; p[^] = 1,84)

Фумар қышқылы
HOOC-С-НН-С-
COOH (U= 287 °C; pKa = 3,02)

Н-С-СООНН-С-СООН

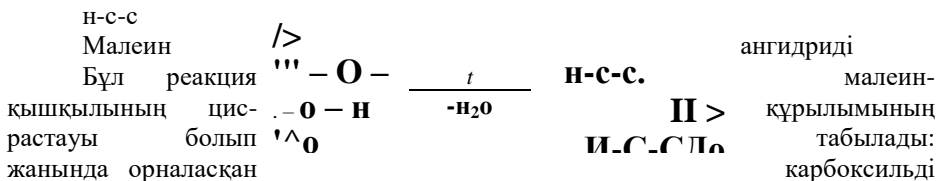
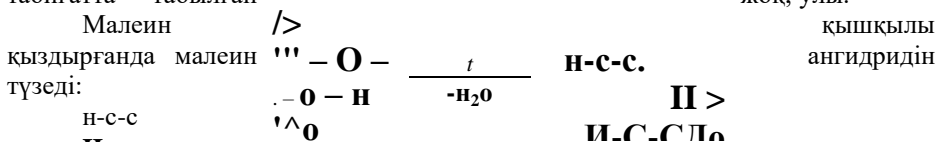
Н

Н-С-СООН

Малеин қышқылы (U= 130 °C; p[^] = 1,84)

Фумар қышқылы
(U= 287 °C; pKa = 3,02)

Фумар қышқылы табиғатта кең таралған, саңырауқұлақтарда, қыналарда, жануар жасушаларында аз мөлшерде, зат алмасуға қатысады. Малейн қышқылы табиғатта табылған жоқ; улы.



Фталь (1,2-бензолдикарбон, орто-фтал) қышқылы C₆H₄(COOH)₂ – ыстық суда еритін кристалды зат, 206 – 208 °С температурада балқиды(ыдыраумен). Нафталинді тотықтыру арқылы алады. Фталь қышқылының диэфирлері – дибутил- және диоктилфталатар кең қолданысқа ие болды, олар будың өте аз қысымына, жоғары қайнау температурасына ие. Оларды сынаптың орнына вакуумдық және диффузиялық сорғыларда, пластикалық пластификаторлар ретінде қолданады.

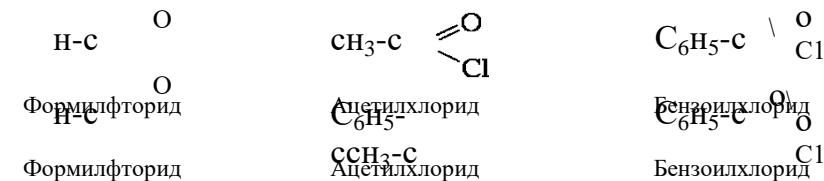
Терефталді (1,4-бензолдикарбон, пара-фтал) қышқылы C₆H₄(COOH)₂ 300 °С дейін қыздырғанда балқымай айналады; суда және органикалық еріткіштерде нашар ериді. Өнеркәсіпте оны п-кислолды тотықтыру немесе оның тотықтырғыш аммонолизімен алады. Терефтал қышқылын өнеркәсіпте көп мөлшерде өндіреді және синтетикалық талшық лавсанды алу үшін шикізат ретінде қолданады.

12.5

КАРБОН ҚЫШҚЫЛДАРЫНЫҢ ГАЛОГЕНАНГИДРИДТЕРІ

Карбоксильді топтың гидроксильді галогеннің Х атомына алмастырылған карбон қышқылдарының туындыларын *галогенангидридтер* деп атайды; бұл қосылыстарды *ацилгалогенидтер* деп атайды.

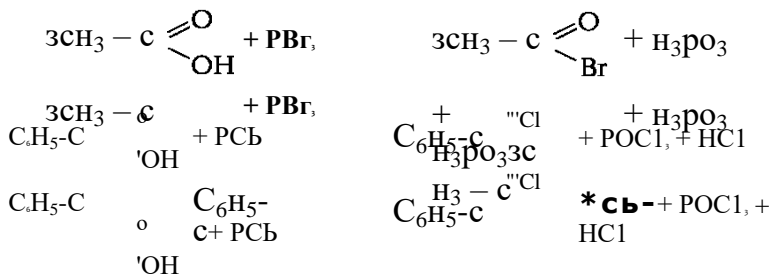
Номенклатура. Галогенангидридтердің атауын алкилгалогенидтердің атауларына сай құрады, бірақ бұл жағдайда ацильді топтың атауынан шығады,



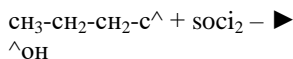
мысалы:

Алу әдістері. Галогенангидридтерді:

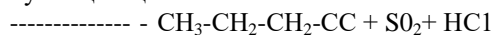
1) фосфор галогенидтерінің қышқылдарға әсер ету арқылы:



2) пиридиннің катализатор ретінде қатысуымен қышқылдарға немесе тионилхлорид қышқылдарының ангидридтеріне SOCl_2 әсер ету арқылы алады:

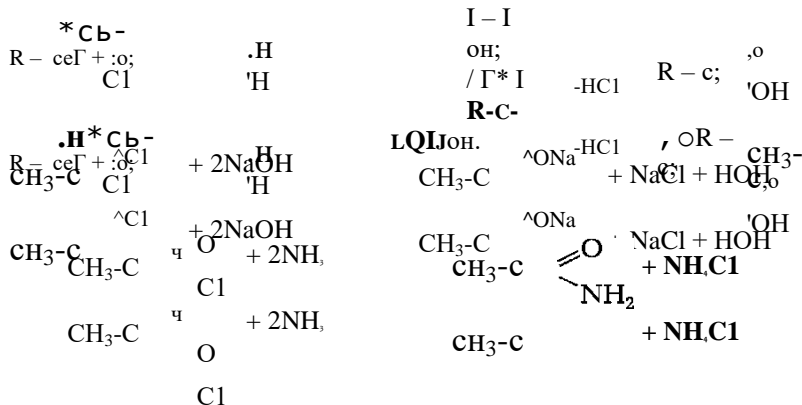


Бутан қышқылы



Бутирилхлорид

Химиялық қасиеттері. Галогенангидридтер жоғары реакциялық қабілеттілікке ие. Ацильді топпен байланысты галоген атомы, өте қатты қозғалмалы және металл атомы мен белсенді (қозғалмалы) сутек атомынан тұратын қосылыстармен реакцияға оңай түседі:



Мұндай реакцияларды *ацильдеу реакциясы* деп атайды, себебі олар көптеген заттардың молекулаларына ацильді радикал

Кейбір өкілдері. *Формилхлорид* $HC\bar{O}O$ – хлорангидридтің ең қарапайым өкілі. Бұл ангидрид бос күйінде бөлінбеген (CO және HO ыдырайды).

Формилфторид $HC\bar{O}F$ – күшті иісті газ, -26 °С. температурада сұйытылады. Бөлме температурасында CO және HF ыдырайды. Алғашқы рет бензоилфторид және құмырсқа қышқылынан А. Н. Несмеяновпен алынды.

Ацетилхлорид CH_3COO – 51 °С температурада қайнайтын сұйықтық. Ауада түтіндейді, сумен екпінді әсер етеді. Ацетильдегіш құрал ретінде кеңінен қолданылады. Өнеркәсіпте сусыз натрий ацетаты және сульфурхлорид ретінде кеңінен қолданылады.

Бензоилхлорид C_6H_5COO – сұйықтық ($t_{кай} = 197$ °С); жағымсыз тітіркендіргіш иіске ие. Фосфор пентахлоридінің бензой қышқылына немесе хлордың бенз-альдегидке әсерімен алады. Бензолдаушы агент ретінде органикалық синтез ретінде қолданылады.

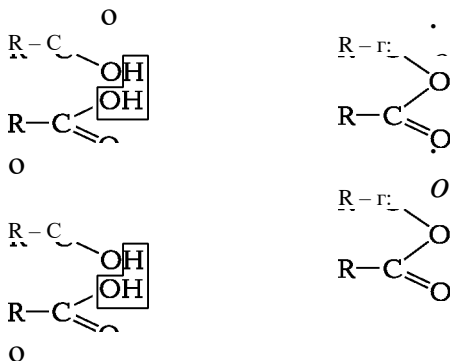
Фосген $COCl_2$ – көмір қышқылының толық хлорангидриді ($t_{кай} = 8,3$ °С); балғын шөп иісіне ие. Өнеркәсіпте оны көміртек моноксидінен және хлордан белсенді көмірдің қатысуымен алады. Фосгенді Бірінші дүниежүзілік соғыста тұншықтыратын және жалпы улы жауынгерлік улаушы зат ретінде қолданды. Жасырын әрекет ету кезеңіне ие – алғашқы екі сағат ішінде улану

12.6.

белгілерін бермейді; хлорға қарағанда шамамен 10 есе токсинді. Аса қауіптілікке қарамастан, оны жиі зертханалық синтездерде және өнеркәсіпте қолданады.

КАРБОН ҚЫШҚЫЛДАРЫНЫҢ АНГИДРИДТЕРІ

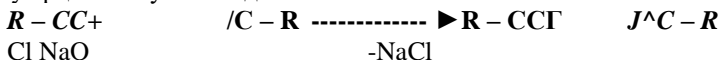
Қышқылдардың маңызды функционалдық туындылары *ангидридтер* болып табылады, оларды қышқылдардың гидратсыздану өнімдері ретінде қарастыруға болады:



Ангидридтердің молекуласында екі қышқылды радикал оттегі атомымен қосылған. Олардың атауларын сәйкес қышқылдары атауларының негізінде құрады.

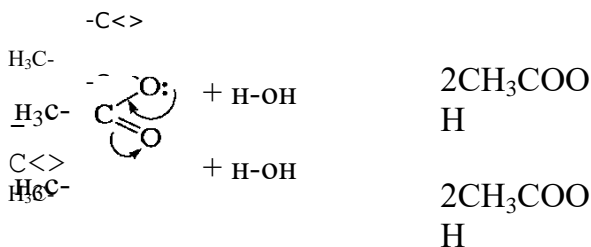
Алу әдістері. Су тек молекуласын жойған кезде, карбон қышқылының екі молекуласынан ангидрид түзіледі (жоғарыдан көр.).

Тәжірибе жүзінде мұны карбон қышқылы тұзына галогенангидридпер әсер ету арқылы алуға болады:



Химиялық қасиеттері. Қышқыл ангидридтері галогенангидридтері тәрізді ацильдеуші агенттер болып табылады және нуклеофильді қасиеттерге ие заттармен әрекеттеседі:

1) сумен әрекеттесу (гидролиз)



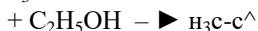
Сірке ангидридi

2) аммиакпен әрекеттесу (аммонолиз)



Сірке ангидридi

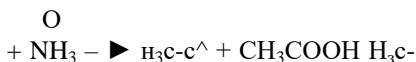
Сірке ангидридi



Сірке ангидридi

эфирi

4) егер ангидрид аралас болса (әртүрлі қышқылдармен түзілген), онда алкоголиз кезінде өнімдер қоспасы түзіледі:



Сірке қышқылының аминi

3) спирттермен әрекеттесу

(алкоголиз)



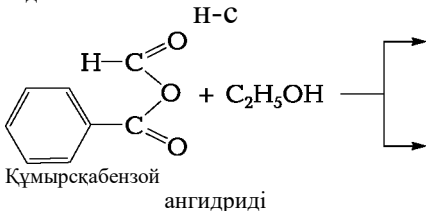
Күкірт қышқылының

Этил

сүйіншек ($t_{\text{кай}} = 90^\circ\text{C}$) сумен арапаластырылмайды, бірақ онымен қайып кетпесе де. Өнеркәсіпте кетеннен және сірке қышқылынан үлкен көлемде, сонымен қатар сірке қышқылының термокатализдік гидратсыздануы арқылы алады. Кейбіреулерінің термокатализдік гидратсыздануы арқылы алады. Уксус қышқылы ангидриді

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

Осылайша, уксус қышқылының термокатализдік гидратсыздануы арқылы алады. Уксус қышқылы ангидриді

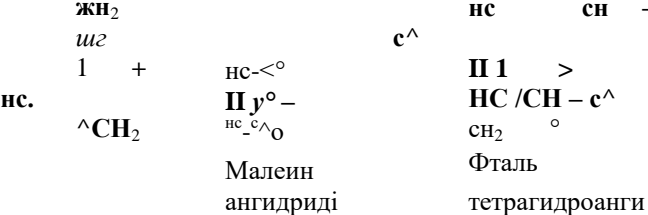
$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$


Сірке ангидридінің үлкен көлемдері жасанды ацетаттық талшықтардың өндірісі үшін шығындалады. Сірке ангидридінің ацетильдеуші зат ретінде қолданылады.

- Малеин ангидриді — кристалды зат
- НС-С О — кристалды зат
- НС-СМалеин ангидриді
- НС-С О

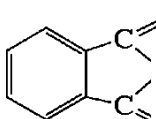
нс-с;
 ($t_{\text{кай}} = 60^\circ\text{C}$). Арудың негізгі өнеркәсіптік әдісі – бензолдың катализдік тотығуы. Басқа диен көмірсутектерін сәйкестендіру үшін синтетикалық каучуктың өндірісі кезінде газдарда бутадиенді сандық анықтау үшін қолданылады.

Малеин ангидриді – өте белсенді қосылыс. Ол диенофил ретінде диендік синтез реакцияларына ынталана түседі:



Малеин ангидридін эпоксидті полимерлерді қатайтқыш ретінде, полиэфирлік полимерлер,

Фталъ ангидриди



фармацевтикалық препараттар, қоспаларды және с.с. өндірісі кезінде қолданады.

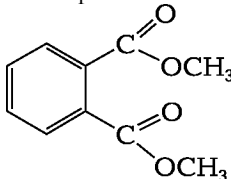
Фталъ ангидриди

кристалданатын қатты зат,

($t_{\text{бал}} = 128\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{қай}} = 285\text{ }^{\circ}\text{C}$); оңай айналдырылады.

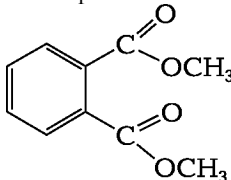
Өнеркәсіпте фталъ ангидридін нафталинді тотықтыру арқылы алады және органикалық синтезде қолданады. Спирттермен бірге ол фталъ қышқылының моно- және диэфирлерін түзеді:

Метилфталат



Диметилфталат

Метилфталат



Диметилфталат

12.7.

$\text{CH}_3\text{OH} (\text{H}^+)$

**КАРБОН
ҚЫШҚЫЛДАР
ЫНЫҢ
КҮРДЕЛІ
ЭФИРЛЕРІ**

Н-
с12.7.

12.7.1.

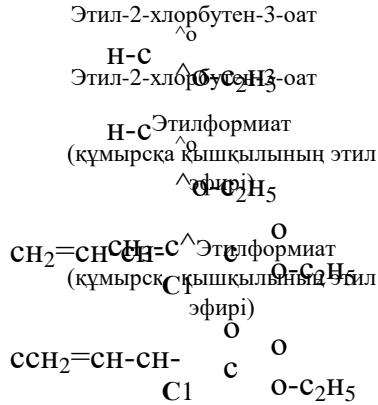
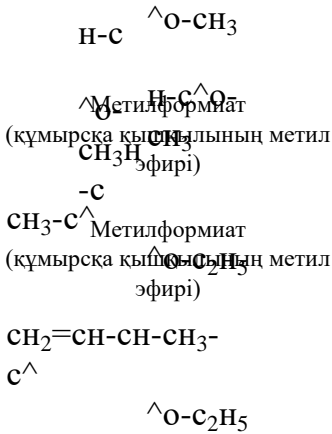
Карбон қышқылдарының күрделі эфирлерінің номенклатурасы, физикалық қасиеттері

Органикалық қышқылдардың күрделі эфирлері карбоксильді топтың сутек атомы көмірсутекті радикалға алмастырылған карбон қышқылдарының туындылары ретінде немесе спирттерде гидроксильді сутектің органикалық қышқылдың қышқылды радикалына алмастыру өнімі ретінде (ацил):

$\text{O}-\text{R}'$

Номенклатура. Күрделі эфирлердің атын спирттің көмірсутекті радикалының атынан және *-ат* (немесе *-оат*) жұрнақтарын қосып қышқыл атауларынан құрады

сонымен қатар спирттердің және эфир түзетін қышқылдардың атауын қолданады:



Этилацетат

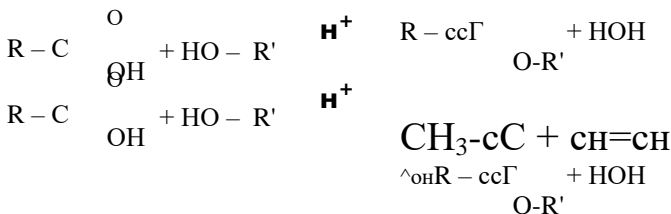
(сірке қышқылының этил эфирі)

Физикалық қасиеттері. Күрделі эфирлер табиғатта кеңінен таралған. Көптеген гүлдердің, жеміс-жидектердің хош иісі оларда күрделі эфирлердің болуымен шартталған. **Өсімдік** және жануар текті майлар күрделі эфирлерге жатады. Төменгі бір атомды спирттердің және төменгі қышқылдардың эфирлері – гүлдер мен жемістердің жағымды иісімен ұшқыш сұйықтықтар. Этилформиат ром иісіне ие, изопентилацетат – алмұрт иісіне, этилбутират – өрік иісіне, изопентилбутират – ананас иісіне, изопентил эфирі изовалериан қышқылы – алма иісі, бензилацетат – ақгүл иісі және б. Бұл эфирлер парфюмерия және тағам өнеркәсібінде «жеміс эссенциялары» ретінде қолданады. Олар суда аз ерігіш, органикалық еріткіштерде жақсы ериді, өздері еріткіш болып табылады. Күрделі эфирлердің қайнау температурасы сәйкес қышқылдарға қарағанда төмен, себебі оларға ассоциация тән емес. Осылай, сірке қышқылының қайнау температурасы 118 °С, ал этилацетаттікі 78 °С.

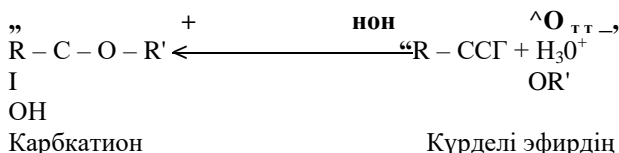
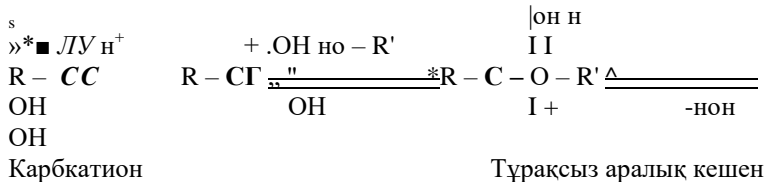
12.7.2. Карбон қышқылдардың күрделі эфирлерін алу әдістері

Органикалық қышқылдардың күрделі эфирлерін көбінесе табиғи өнімдерден немесе органикалық синтез әдісі арқылы алады.

Этерификация реакциясы. Бұл – минералды қышқылдың қатысуымен (мысалы, күкірт) карбон қышқылының спиртпен әрекеттесуі:



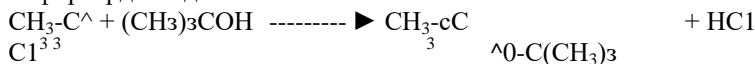
Этерификация реакциясының механизмін келесі жолмен көрсетуге болады:



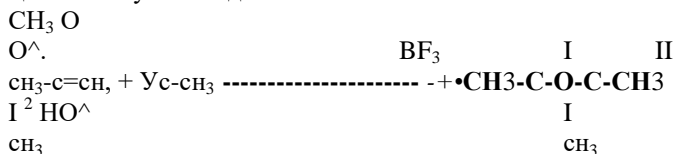
Этерификация реакциясы қайтарымды. Этерификация реакциясының жылдамдығы қышқылдар мен спирттердің құрылымына байланысты. Бір қышқыл спирті үшін этерификация жылдамдығы бойынша қатарға орналастыруға болады:



Спирттерді қышқылдардың хлорангидридтарымен немесе ангидридтермен ацильдеу. Осылайша үшінші эфирлер мен фенолдар үшін күрделі эфирлерді алады:



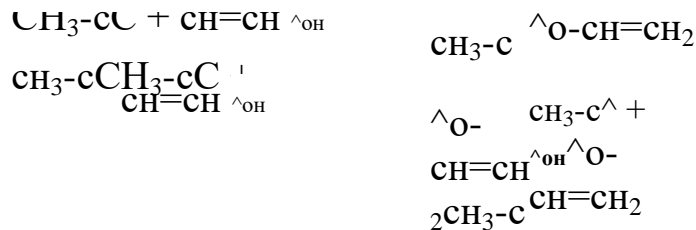
Карбон қышқылдарын алкендерге қосу. Осылай, мысалы, шреш-бутилацетатты алуға болады:



шреш-Бутилацетаты

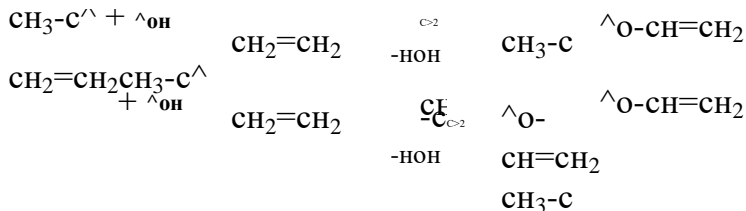
Карбон қышқылдарын ацетиленге қосу. Осылай күрделі винил эфирлерін алады (температура 200 °C; кадмий немесе мырыш тұздарының қатысуымен):

Винилацетат



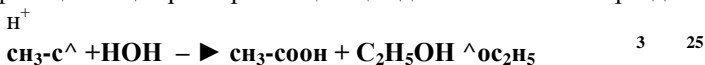
Металлорганикалық катализаторлардың этилен мен сірке қышқылының тотығу конденсациясы. Бұл әдіс полимерлердің синтезі үшін маңызды жартылай өнімді винилацетаты алуға мүмкіндік береді:

Винилацетат



12.7.3. Карбон қышқылдарының күрделі эфирлерінің химиялық қасиеттері

Гидролиз (сабындау) реакциясы. Гидролиз реакциясы — этерификацияның кері әсері. Ол қышқылды немесе сілтілі ортада өтеді:

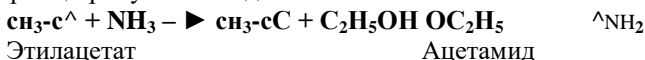


Қайта этерификация әдісі. Күрделі эфирлерді басқа спирттермен қыздырғанда минералды қышқылдар немесе алкогольаттың қатысуымен алкокситоптармен алмасу жүреді (—OR). Реакция қайтарымды, айналу деңгейі алынған спирттің мөлшеріне байланысты:



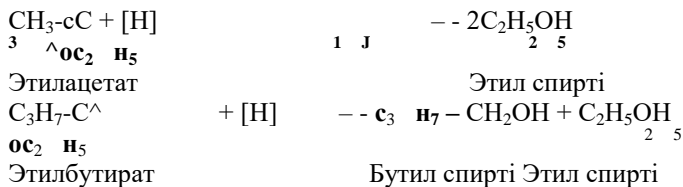
Реакцияны әртүрлі күрделі эфирлерді алу үшін қолданады.

Аммиакпен реакция (аммонолиз). Аммиактың әрекеті қышқыл амидтерінің түзілуіне әкеледі:



Тотықсыздану реакциясы. Күрделі эфирлерді тотықсыздандырған кезде екі спирт қоспасын түзеді:





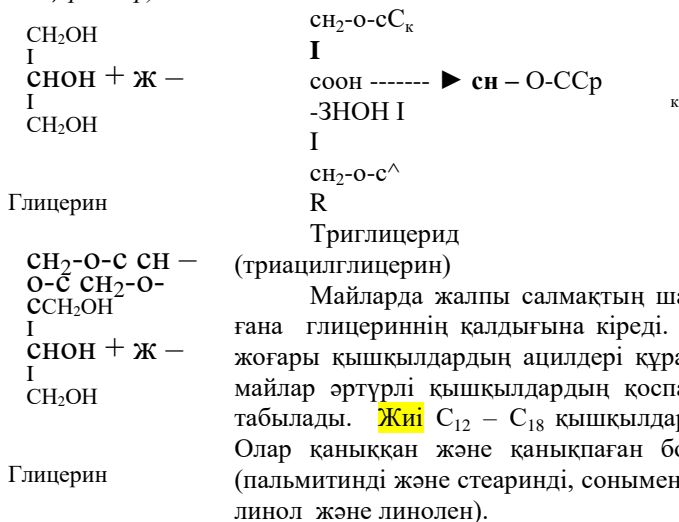
Күрделі эфирлердің тотықсыздануы қышқылдарға қарағанда, жеңілірек өтеді. Нәтижесінде күрделі эфир қышқылына сәйкес келетін бірінші спирт түзіледі. Тотықсыздандырғыштар ретінде литий алюмогидридi қолданылады, қайнап тұрған спиртке натрий, мыс-хром катализаторының қатысуымен **сутекті алады**.

Көптеген күрделі эфирлерді хош иістендіргіштер және еріткіштер түрінде қолданады.

12.7.4. Майлар, балауыздар

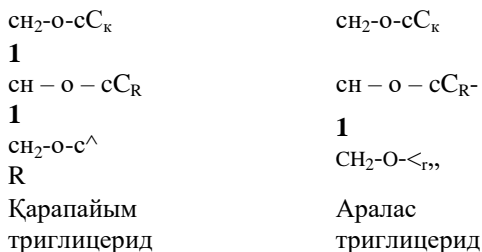
Майлар. *Майлар* – бұл глицерин мен жоғары бір негізді карбон қышқылдарының қоспасы.

Майлардың құрамына кіретін күрделі эфирлердің түзілуінде әртүрлі жоғары май қышқылдары қатыса алады, бірақ спирттердің ішінен – тек бір – глицерин ғана. Сондықтан бұл күрделі эфирлерді *триглицеридтер (триацилглицериндер) деп атайды*:



Бірдей қышқылдардың қышқылды қалдықтарынан (ацилдер) тұратын триглицеридтерді *қарапайым деп атайды*.

Егер триглицеридтердің құрамына әртүрлі қышқылдардың ацилдері кіреді, оларды *аралас деп атайды*:

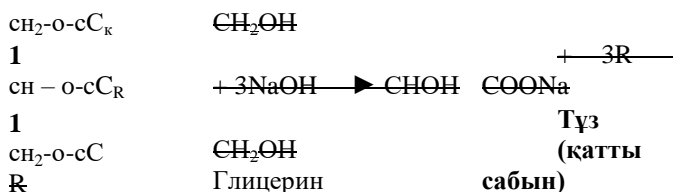


Бір уақытта қаныққан және қанықпаған қышқылдардан тұратын майлар, триглицеридтер кездеседі. Мысалы, шошқа майы (май) негізінен олеин, пальмитин және стеарин қышқылдарының триглицеридтері, сонымен қатар олеин, пальмитин, май, миристин және стеарин қышқылдарынан сиыр майы кіреді.

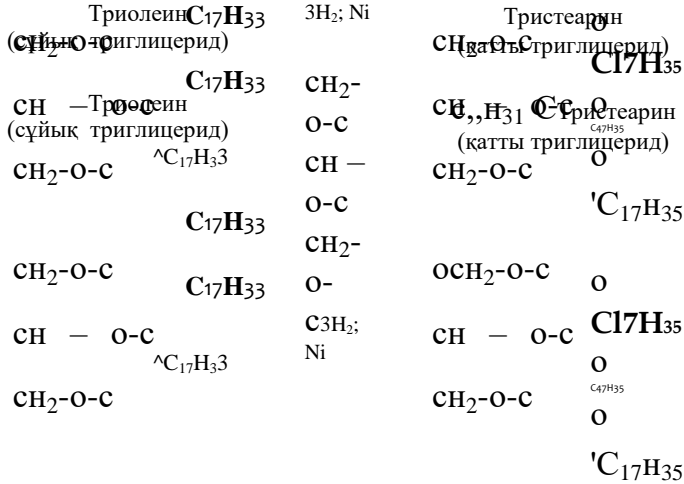
Сұйық майларды *майлар* деп атайды (балық майы деп аталатын нәлім бауырының сұйық майы, сонымен қатар қатты сиыр майын қоспағанда).

Қаныққан қышқылдардың триглицеридтері – қатты қосылыстар, қанықпаған – сұйық. Сондықтан құрамына қанықпаған майлардың триглицеридтері кіретін өсімдік майлары жиі сұйық өнімдер болып табылады.

Майлардың сабындалуы. Майларға сілтімен әсер еткенде глицерин және жоғары майлардың тұздарын – *сабындар* алынады (үдерістің атауы *сабындалуы осыдан шыққан*):



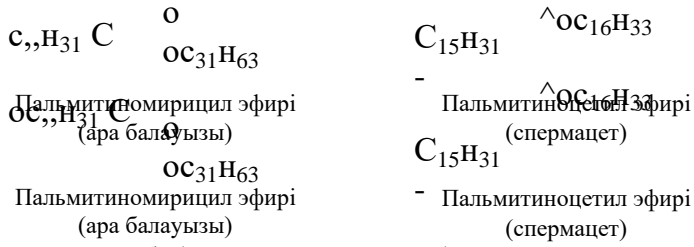
Майлардың гидрогенизациясы (сутектендіру). Бұл үдеріс ұсақ бөлшектелген никель катализаторының қатысуымен өтеді:



Бұл ретте сұйық өсімдік майлары қаттыларға өтеді. Осы әдіспен алынған қатты майларды (саломас) тек техникалық мақсатта ғана емес, сонымен қатар тағам майы – маргаринді өндіру үшін де қолданады.

Балауыздар. *Балауыздар* – бұл май тектес заттар өсімдік және жануарлар тектес. Химиялық құрамы бойынша балауыздар – күрделі эфирлер болып табылады. Алайда олардың құрамына глицериннің орнына бір атомды жоғары майлы спирттер – цетил, мирицил немесе церил кіреді:

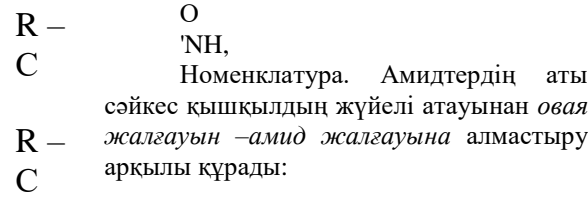
Балауыз өсімдік тектес (пальма, мақта), жануар (ара балауызы, спермацет)

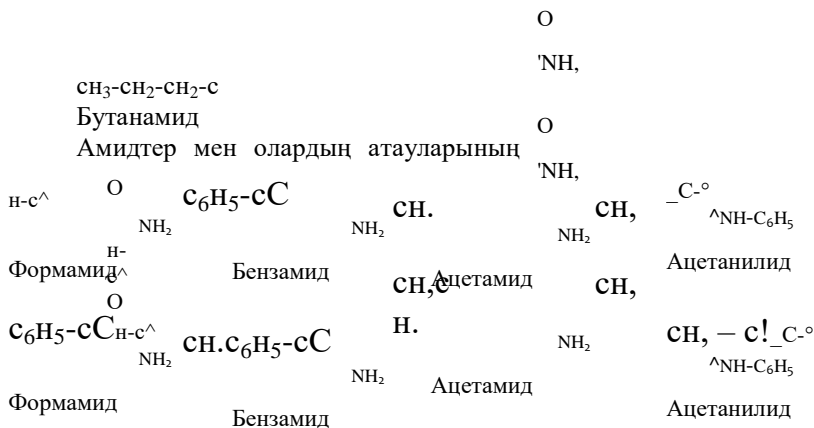


және қазба (шымтезек су, озокерит).

КАРБОН ҚЫШҚЫЛДАРЫНЫҢ АМИДТЕРІ

Карбон қышқылдарының амидтері – карбон қышқылдарының гидроксильді топтарын амин топтарына алмастыру:



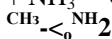
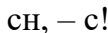
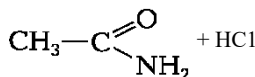
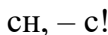
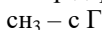


мысалдары:

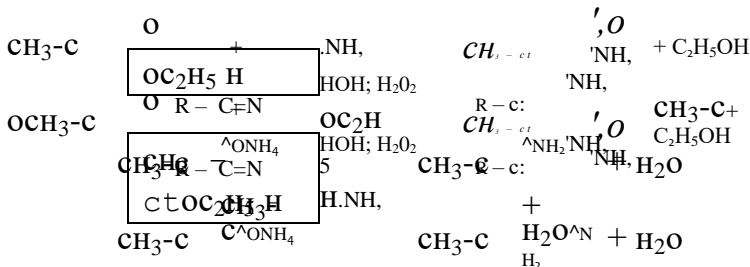
Екі ацильді радикалдармен байланысты, молекуласында -NH- тобынан тұратын қосылыстарды *имидтер* деп атайды.

Физикалық қиаеттер. Қышқыл амидтері - көбінесе кристалды заттар. Кейбір амидтер формамаид сұйықтықтары (кұмырса қышқылының амиді) болып табылады. Төменгі амидтер суда ерігіш болып табылады.

Алу әдістері. Қышқыл амидтерін аммиактың галогенангидридтерге, ангидридтерге, күрделі эфирлерге әсерімен немесе карбон қышқылдарының аммоний тұздарының балқуы кезінде:



Бұдан басқа, амид қышқылдары нитрилдердің толық емес гидролизі



кезінде түзіледі. Амидтерге дейін гидролизді әлсіз сілтілі ортада сутек пероксидінің әсерімен де жүргізуге болады:

~~Химиялық қасиеттер~~— Аммиакқа қарағанда, амидтерде негізгі қасиеттер әлсіз айқындалған. Бұл қышқылды қалдық –ацилдың әсерімен түсіндіріледі,
R –

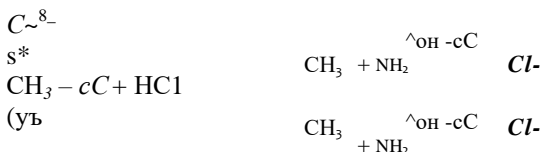
R –

оның карбонильді тобы азот атомынан бос қос электрондарды тартып алады:

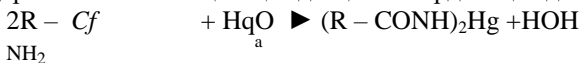
NH,

Қушті қышқылдармен тұздардың түзілуі. Бұл ретте протондау негіздірек болып табылатын оттегі атомы бойынша өтеді:

Амин топтарының сутек атомын металл ионымен алмастыру. Бұл кезде



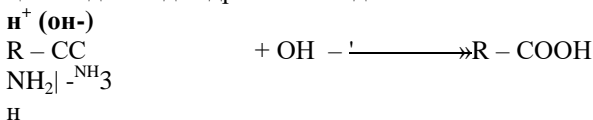
аминдер әлсіз білінетін қышқылды қасиеттерді айқындайды ($pKa = 25$):



NH₂

Осылайша, амидтер айтарлықтай әлсіз қышқылды қасиеттерді және одан да әлсіз негіздерді көрсетеді.

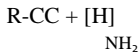
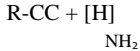
Амидтердің гидролизі. Қышқылдар немесе сілтілердің қатысуымен сумен қайнатқан кезде амид гидролизі болады:



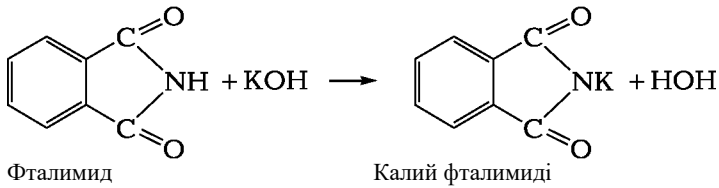
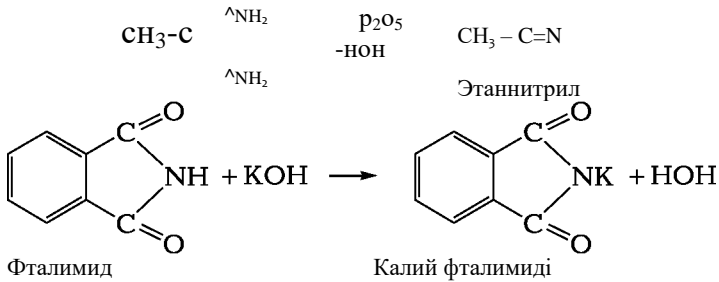
Азот қышқылымен әрекеттесу. Азот қышқылымен амидтерге әсері бос азоттың бөлінуіне әкеледі:



Амидтердің тотықсыздануы. Тотықсыздану аминдердің түзілуімен болады:



Нитрилдердің түзілуі. Күшті су сіңіргіш құралдардың әсерімен, мысалы фосфор (V) оксидімен, нитрилдердің түзілуімен амидтердің ыдырауы болады:



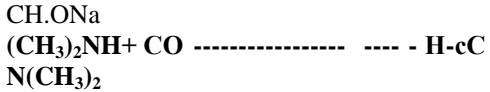
Циклдік амидтердің (имидтердің) калий гидроксидімен әрекеттесуі. Осылай, калий гидроксидімен фталимидті өңдегенде калий фталимиді түзіледі:

Циклдік амидтер, осылайша, алифаттықтарға қарағанда күштірек қышқылды қасиеттерді білдіреді.

Кейбір өкілдер. *Формаид* $HCONH_2$ – сұйықтық ($t_{бал} = 2,5 \text{ } ^\circ C$; $t_{тан} = 193 \text{ } ^\circ C$). Қысымда аммиактың көміртек моноксидімен реакциясы кезінде алады.

Ацетамидті CH_3CONH_2 ($D_{л} = 82 \text{ } ^\circ C$; $\wedge_{ни} = 222 \text{ } ^\circ C$) сірке қышқылының аммоний тұзын құрғақ айдау арқылы алады.

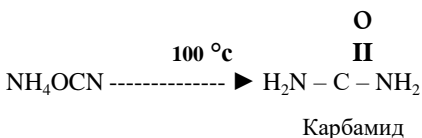
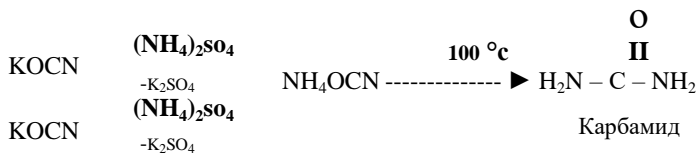
Диметилформаид $HCON(CH_3)_2$ – сұйықтық ($\wedge_{кай} = 150 \text{ } ^\circ C$); сумен, диэтил эфирімен, бензолмен араласады. Диметиламин және көміртек оксиді (II) реакция кезінде натрий метилатының қатысуымен қысыммен алады:



Формаид және диметилформаидті еріткіш ретінде қолданады, сонымен қатар синтетикалық талшықтардың өндірісі кезінде қолданады. Диметилформаид – кейбір газдардың селективті еріткіші; оны газ қоспаларынан ацетиленді ажырату үшін қолданады (1 ди-метилформаид көлемін ацетиленнің 31 көлемінде ерітеді).

Карбамид (көмір қышқылының диамиді, несепнәр) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – кристалды зат ($t_{\text{бал}} = 133 \text{ }^\circ\text{C}$); суда жақсы ериді, спиртте нашар, диэтил эфирінде, көмірсутектерде ерімейді. Алғаш рет несепнәрді Ф. Вёлер калий цианитін және аммоний сульфатын синтездеу жолымен алды:

Несепнәр сүтқоректілердің ағзаларында зат алмасу өнімі болып



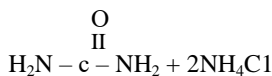
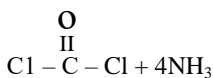
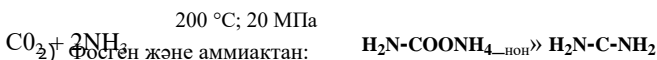
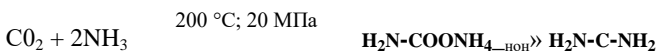
табылады. Ақуыз шамамен 80 % ыдырағанда азоттан несепнәр түрінде бөлінеді. Адам несепнәрі шамамен 2 % несепнәрден тұрады.

Несепнәр – маңызды техникалық өнім, өнеркәсіпте оны бірнеше әдіспен алады:

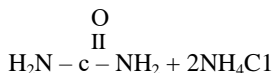
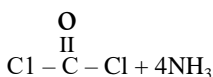
1) көміртек және аммиак диоксидінен қысыммен қыздырғанда:

3) цианамидтен:

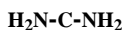
о



3) Фосген және аммиактан:



II



Несепнәрді өнеркәсіпте

полимерлерді, дәрілік заттарды,

гербицидтерді алу үшін, жарылғыш заттарды тұрақтандыру үшін және с.с. үшін қолданады. Ауыл шаруашылығында оны азотқа бай тыңайтқыш және күйіс

қайыратын жануарлардың азығына қоспа ретінде қолданады.

12.9.

КАРБОН ҚЫШҚЫЛДАРЫНЫҢ НИТРИЛДЕРІ

Карбон қышқылдарының нитрильдері I (цианидтер) – циансутекті қышқылдың молекуласында сутек атомын Н –

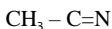
12.9.

C^Nкөмірсутекті радикалға алмастыру: R – C=N.

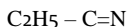
Құрылымы. Нитрилдер (цианидтер) R – C[^]N ациль топтарынан тұрмағанымен, карбон қышқылдарының туындылары болып табылады. Нитрилдердің гидролизінде – C=N топ карбоксильді топқа айналады. Осылайша, нитрилдер басқа туынды қышқылдар тәрізді әрекет етеді.

Номенклатура. Нитрилдердің атауы жүйелі номенклатураға сәйкес сәйкес көмірсутектердің атауларынан «нитрил» сөзін қосумен немесе радикалдардың атауынан «цианид» қосумен:

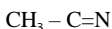
Нитрилдердің атауы қышқыл атауларынан көміртек атомдарының сол



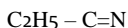
Этаннитрил(метилцианид)



Пропаннитрил (этилцианид)



Этаннитрил(метилцианид)



Пропаннитрил (этилцианид)

санымен түзеді:



ацетонитрил, сірке қышқылының нитрилы, метилцианид



акрилонитрил, акрил қышқылының нитрилы, винилцианид



бензонитрил, бензой қышқылының нитрилы, фенилцианид



фенилацетонитрил, фенил сірке қышқылының нитрилы, бензилцианид



Физикалық қасиеттер. Молекуласында 11 дейін көміртек атомдарынан тұратын төменгі нитрилдер суда ерімейтін сұйықтықтар (этаннитрил және пропаннитрилді қоспағанда). Жоғары нитрилдер –



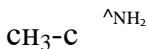
қатты кристалды заттар.

Алу әдістері. Карбон қышқылдарының нитрилдерін алу үшін бірқатар зертханалық және өнеркәсіптік әдістерді қолданады.

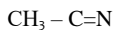
1.Калий цианидінің галоген туындыларына әсері. Әдіс көміртекті тізбектің артуына әкеледі:



2.Қышқыл амидтерін немесе альдегид оксимдерін су алатын құралдармен қыздыру:



-НОН



Ацетамид

-НОН

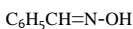
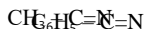
Ацетонитрил



Ацетамид

(CH₃CO)₂O

-НОН



Ацетонитрил

(CH₃CO)₂O

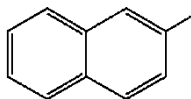
-НОН

Ацетонитрил

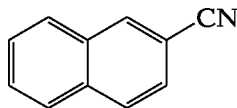
Бензальдегидоксим

Бензонитрил

3. Хош иісті нитрилдерді
сульфоқышқылдардың тұздарын калий



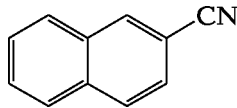
цианидімен
балқытқан
кезде алады:
SO, K



3-Нафтонитрил

KCN

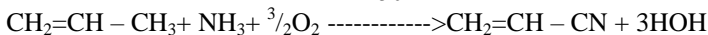
4. Негізгі өнеркәсіптік әдіс –
катализаторлардың қатысуымен
алкендердің тотықтандырғыш
аммонолизі:



3-Нафтонитрил

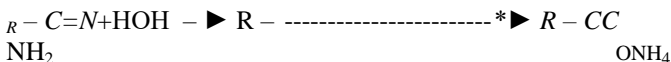
–

450 °C



Химиялық қасиеттер. *Нитрилдердің гидролизі.* Минералды қышқылдар немесе сілтілердің қатысуымен нитрилдердің гидролизі өтеді. Нитрилдер алдымен амидтерді береді, содан кейін – карбон қышқылдарын:

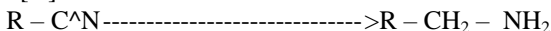
нон



ОН

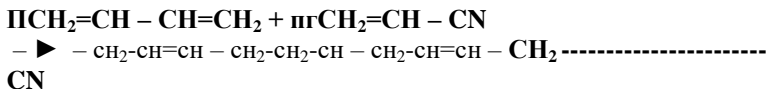
Нитрилдерді тотықсыздандыру. Нитрилдерді тотықсыздандыру нәтижесінде бірінші аминдерді алады. тотықсыздандырғыш ретінде этил спиртінде немеселитийалюмогидридінде натриді қолдануға болады; катализдік гидратациялауды жүргізуге болады:

4[H]



Кейбір өкілдер. *Ацетонитрил (этаннитрил)* $\text{O}^{\wedge}\text{ON}$ – өзіндік эфирлік иісі бар сұйықтық ($t_{\text{қай}} = 81,6 \text{ }^\circ\text{C}$); кез келген қатынаста сумен араласады; көптеген органикалық емес тұздардың жақсы еріткіші; көптеген органикалық қосылыстардың синтезі үшін бастапқы өнім ретінде қолданылады.

Акрилонитрил (пропеннитрил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ – сұйықтық ($t_{\text{қай}} = 78 \text{ }^\circ\text{C}$). Жүнді алмастыратын, жақсы термо және жарыққа төзімділігіне, жоғары физика-математикалық көрсеткіштерге ие синтетикалық талшықты – нитронды алу үшін қолданылады. Акрилонитрил бутадиеннитрильді жоғары май және бензотөзімділікке ие синтетикалық каучуктың өндірісінде қолданады:

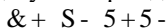


Сонымен қатар бұл каучукты теңіз суынан қорғану үшін екі қабатты поливинилхлоридті пленканы әзірлегенде желім ретінде қолдануға болады. Бұл пленка гидроокшаулағыш қасиеттерге ие және су асты ағзаларының қаулауына кедергі келтіреді, сондықтан оны гидротехникалық құрылыстардың құрылысы кезінде қолданады.

Акрилонитрил көптеген заттармен әрекеттеседі (галогендісутектермен, цианосутектермен, спирттермен, аминдермен, аммиакпен). Бұл ретте аталған заттардың белсенді сутек атомдарының $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CN}$ тобына алмасуы болады – (цианэтильдеу реакциясы):



Марковниковтың ережесін бұзу а,р-шексіз қышқылдардағыдай түйіндесумен түсіндіріледі:



БАҚЫЛАУ ТАПСЫРМАЛАР

1. Келесі қосылыстарды атаңыз және құрылымдық формулаларын жазыңыз: а) изомай қышқылы; б) триметилсірке қышқылы;

в) 2-метилгексан қышқылы.

2. Бензой қышқылының келесі заттармен теңдеу реакциясын жазыңыз: а) натрий гидроксидінің ерітіндісі; б) этил спирті (күкірт қышқылы қатысқанда); в) фосфор пентахлориді. Алынған қосылыстарды атаңыз.

3. Бромды сутектің келесі қышқылдарға қосылуының теңдеу реакцияларын жазыңыз: а) акрил; б) метакрил. Галоген сутектің молекуласының қосылу тәртібін түсіндіріңіз.

4. Қышқылдардың қайсысы металды магнимен ең үлкен жылдамдықпен, қайсысы ең төменгі жылдамдықпен әрекеттеседі: а) пропан; б) 2-хлорпропан; в) 3-хлорпропан? Реакция теңдеуін жазыңыз.

5. Келесі заттардың реакция теңдеулерін жазыңыз: а) қымыздық қышқылы және натрий гидроксидінің ерітіндісі; б) қымыздық

Қышқылы және кальций гидроксидінің ерітіндісі; в) кәріптас қышқылы және калий гидроксидінің ерітіндісі.

6. Келесі заттардың арасындағы реакцияның тендеуін жазыңыз:

а) су және пропионилхлорид; б) этил спирті және бутирилхлорид;
в) аммиак және бензоилхлорид; г) бензол және ацетилхлорид (алюминий хлоридінің қатысуымен). Түзілетін қосылыстарды атаңыз.

7. Глицеринмен және пальмитин, стеарин және май қышқылдарымен түзілген май молекуласының құрылымдық формуласын жазыңыз. Мұндай затта неше изомер болуы мүмкін?

8. Келесі қосылыстардың құрылымдық изомерлерін жазыңыз:

а) пропион қышқылының кальций тұзы; б) изовалериан қышқылының ангидридi; в) валериан қышқылының пропил эфирі;

г) акрилонитрил; д) а-бромкротон қышқылы; е) бензой қышқылының хлорангидридi; ж) бензил эфирі бензой қышқылы; з) глутар қышқылы амиді; и) фталъ қышқылының дибутил эфирі.

КҮКІРТТЕН ТҰРАТЫН ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР
КҮКІРТТЕН ТҰРАТЫН ОРГАНИКАЛЫҚ
ҚОСЫЛЫСТАРДЫ ТОПТАСТЫРУ

13.1.

13.1.

Күкірт оттегі тәрізді Д.И. Менделеевтың Элементтердің периодтық жүйесінің VI тобының негізгі қосалқы тобының элементтеріне жатады. Алайда оттекке қарағанда, күкірт органикалық қосылыстарда әр түрлі валенттілік көрсетуі мүмкін: II, IV, VI.

Күкірттен тұратын органикалық қосылыстар төменде келтірілген:

R – S – тиолдар (тиоспирттер,
R – S – сульфидтер (органикалық
R – S – органикалық дисульфидтер

S – R'

$\overset{\text{S}}{\parallel}$
R – C – тиокетондар

R'

$\overset{\text{O}}{\parallel}$
R – S – сульфон қышқылдары
ОН (сульфоқышқылдыр)

II

$\overset{\text{O}}{\parallel}$
R – S – сульфоксидтер

R

$\overset{\text{O}}{\parallel}$
R – S – сульфондар

R

Күкірттен тұратын қосылыстардың атауларында әдетте «тио-» (сера) сөз алды қосымшасы немесе «-сульф-» түбірі болады:

CH₃SH метантиол (метил тиоспирті,

метилмеркаптан)

CH₃ – S – CH₃

диметилсульфид (диметилтиоэфир)

CH₃ – S – S – CH₂ – CH₃

CH₃SO₃H

метилэтилдисульфид

метансульфоқышқыл(метил күкірт қышқылы)

13.2.

$\text{OS} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{S} - \text{C}_6\text{H}_5$

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{S} - \text{C}_6\text{H}_5$

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{S} - \text{C}_6\text{H}_5$

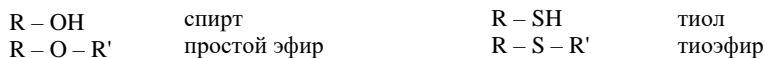
O

тиолдар және ТИОЭФИРЛЕР

дифенилсульфон

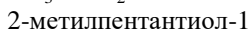
дифенилсульфон

Тиолдар (тиоспирттер), тиоэфирлер (алкилсульфиды) – молекулаларында оттегі атомының орнына күкірт атомы тұратын спирттердің, қарапайым эфирлердің аналогтары:

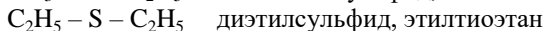


Бұл қосылыстарды күкіртті сутектің туындылары деп қарастыруға болады. Егер H^{\wedge} молекуласында бір сутек атомын радикалға алмастырса тиоспирт түзіледі; егер сутектің екі атомын екі радикалға алмастырса – тиоэфир.

Номенклатура. Тиолдарды (тиоспирттерді) кейде меркаптан деп те атайды, мысалы $CH^{\wedge}H$ – метилмеркаптан. Жүйелі номенклатураға сәйкес тиолдардың атауларын көмірсутек атауынан *-тиол* жұрнағын қосып құрады:



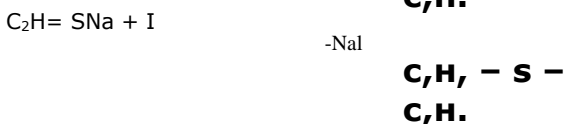
Тиоэфирлер деп радикал атауларына «сульфид» қосып немесе (қарапайым эфирлер тәрізді) $R - S -$ «алкилтио-» топ атауын көмірсутек атауына қосады:



Алу әдістері. Тиолдарды калий гидросульфидінің алкилгалогенидтерге әсері арқылы немесе катализатордың қатысуымен спирттің күкіртті сутекпен әрекеттесуі:



Тиоэфирлерді тиол тұздары-тиоляттарды тұздарды алкилдеу арқылы



алады:

Физикалық қасиеттері. Төменгі тиолдар – күшті жағымсыз иісті сұйықтықтар. Адам иіс сезу қабілеті арқылы ауадан тиолдың өте аз мөлшерін анықтайды (ауаның $5 \cdot 10^{10}$ бөлігіне бутантиолдың 1 бөлігі). Сондықтан кейбір тиоспирттерді одорант ретінде газ құбырларында газдың шығуын анықтау үшін тұрмыстық газға қосады (лат. *odoratio* – иіс).

Тиолдар мен олардың туындылары өсімдік және жануар әлемінде кездеседі; мысалы, пропантиол C_3H_7SH – жаңа кесілген пиязда, бутантиол C_4H_9SH – сасық иістінің бөлінділерінен.

Тиолдар суда нашар ериді, көптеген органикалық еріткіштерде жақсы ериді. Олар сәйкес спирттерге қарағанда төмен температурада қатты қайнайды.

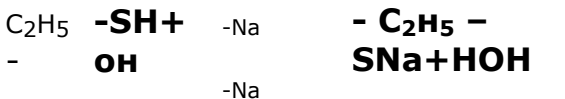
Салыстыру үшін кейбір қосылыстардың қайнау температуралары келтірілген, °C:

H_2O	100	H_2S	-61
CH_3OH ...	4,7	CH_3SH ...	7,6
C_2H_5OH .	78,3	C_2H_5SH .	34,7

Тиоэфирлер – сол молекулалық салмаққа ие тиолдың айнау температурасына жақын қайнау температурасына ие сұйықтықтар. Суда ерімейді. Жағымсыз иісі жоқ. Жоғары тиолдар және жоғары тиоэфирлер – қатты заттар.

Химиялық қасиеттері. Тиол жағдайында қышқылды қасиеттер спирттерге қарағанда айқындырақ

1. Тиолят тұздарын түзумен сілтілермен әрекеттесуі:
2. Ауыр металл тұздармен тиоэфирлердің кешенді қосылыстардың түзілуі,

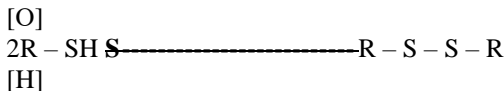


Натрий этантиоляты

мысалы:



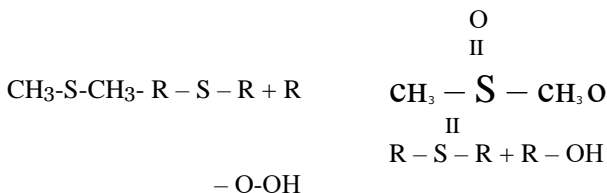
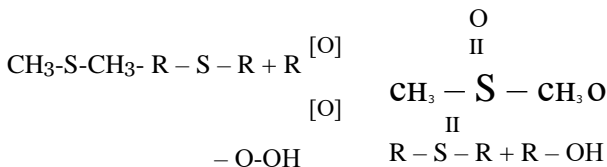
3. Диалкилдисульфидтердің түзілуімен тиолдардың «жұмсақ жағдайда» тотығуы:



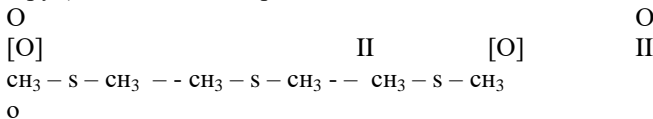
4. Сульфокышкылдардың түзілуімен тиолдарды екпіндірек тотықтырғыштармен тотықтыру:



5. Сульфоксидтердің түзілуімен тиоэфирлердің сутек пероксидімен немесе гидропероксилмен тотықтыру:



6. Сульфондардың түзілуімен тиоэфирлерді күшті тотықтырғыштармен тотықтыру (KMnO₄, концентрацияланған HNO₃):



Диметилсульфон

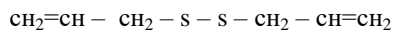
Кейбір өкілдері. Метантиол (метилмеркаптан) CH[^]N – Отын үшін, соның ішінде тұрмыстық газ үшін одорант ретінде қызмет етеді(2,1 • 10⁻⁸ мг/л концентрациясында иіс білінеді).

Додекантиол (лаурилмеркаптан)C₁₂H₂₅SH – майлы сұйықтық (t_{кай} = 169 °C 5,2 кПа қысымда). Синтетикалық каучу өндірісінде эмульсиялық полимерленуді реттегіш ретінде қолданылады.

Диэтилсульфид (C₂H₅)[^] – сұйықтық (t_{кай} = 91 °C) және диметилсульфид (CH₃)[^] – сұйықтық (t_{кай} = 37,5 °C) табиғи газ үшін одорант ретінде қолданылады.

ДиаллилдисульфидCH₂=CH – CH₂ – S – S – CH₂ – CH=CH₂ сарымсақта болады. Аллилді радикалдың атауы да осыдан шыққан (Allium sativum – сарымсақ). Сарымсақтан аллицин – аллилпропен-2-тиосульфид антибиотигін алады:





R, p^2 -Дихлордиэтилсульфид $ClCH_2 - CH_2 - S - CH_2 - CH_2Cl$ (иприт) – диалкилсульфидтердің өкілі; Бірінші дүниежүзілік соғыста тері-ірінді әрекет етші улағыш зат ретінде қолданылды.

13.3.

СУЛЬФОҚЫШҚЫЛДАР. Сульфонилхлоридтер

Сульфоқышқылдар – молекуласында тек атомы күкірт

13.3.

қышқылының қалдығы сульфотоптарға (– SO^{\wedge}) алмасатын көмірсутектердің туындылары:

-s-он

V

Бұл топта күкірт пен оттегі арасында екі жеті полярлы байланыс бар.

Номенклатура. Сульфотоптан тұратын қосылыстар, оларға көмірсутектің алдына «сульфо-» немесе көмірсутек атынан кейін «сульфоқышқылды» қосып атайды (немесе күкірт қышқылының туындылары ретінде атайды):

CH_3

I

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - SO_3H$

Пропан-1-сульфоқышқыл,

пропилкүкіртқышқылы

$C_6H_5 - SO_3H$ Бензолсульфоқышқыл, фенилкүкірт қышқыл

$CH_3 - CH_2 - CH - SO_3H$

Бутан-2-сульфоқышқыл,

втор-бутилкүкіртқышқылы

Алу әдістері. 1. Тиолдарды азот қышқылымен тотықтыру немесе сульфоқышқылдардың түзілуімен күкірт қышқылымен алкандарды тотықтыру:

$C_2H_5 - SH \text{-----} \blacktriangleright C_2H_5 - SO_3H$

(HNO_3)

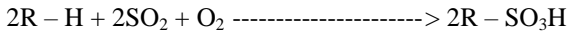
$R - H$

$I^{\circ} - R - SO_3H + HON$

ФФ СП

o

2. Сульфонилхлоридтер мен сульфоқышқылдардың түзілуімен алкандардың сульфохлорлануы немесе сульфототығуы:

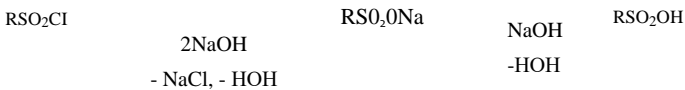


Бұл реакциялар УК сәулесімен сәулелендіру кезінде (немесе катализатордың қатысуымен) тізбекті радикалды мезханизм бойынша өтеді(S[^]).

3. Сульфокышқылдардың түзілуімен сульфонилхлоридтердің түзілуі:

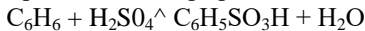


4. Алкилсульфонаттың түзілуімен сілтілердің сульфонилхлоридтер немесе сульфокышқылдарға әсері:



Алкилсульфонаттар – жақсы жуғыш құралдар.

5. Хош иісті көмірсутектерді тікелей сульфаттау. Сульфаттау үшін концентрацияланған күкірт қышқылын немесе олеум қолданылады:

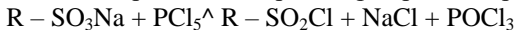


Ди- және трисульфокышқылдарды қаттырақ жағдайда алады (температура 300 °C, олеумде SO₃ мөлшерінің көп болуы).

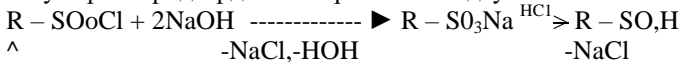
Химиялық қасиеттер. 1. Бейтарап тұздар – сульфондардың түзілуімен сульфокышқылдардың сілтілермен әрекеттесуі:



2. PO₅немесеPO₃хлоридтерінің сульфохлоридтерді түзумен сульфокышқылдар немесе олардың тұздарына әсері:



3. Сульфохлоридтерді сілтілермен сабындау:



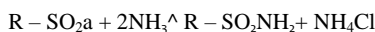
J 23

2 Хош иісті сульфокышқылдарының тұздарын феноляттардың түзілуімен сілтілермен (320 °C) балқыту:

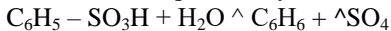


3

Сульфохлоридтердің аммиактың артық мөлшерімен әрекеттесуімен сульфамиды:



6. Қатты қыздырылған бумен хош иісті сульфоқышқылдардың гидролизі:



7. Хош иісті сульфоқышқылдары үшін электрофильді алмасу реакциясы.

Сульфотоп – екінші текті орынбасқыш, мета-күйге бағыттайды:



Нитробензолсульфоқышқыл

Кейбір өкілдері. *Жоғарғы сульфонаттарды* $R - SO_3Na$ ($R = ^\wedge H^\wedge$, $n = 14 - 18$) беткі белсенді және жуу құралдары, эмульгаторлар және флотациялық реагенттер ретінде қолданады.

Жоғарғы сульфамидтер $R - \text{ФФФФФФФФ}SO_2N^\wedge$ ($R = ^\wedge H^\wedge$, $n = 14 - 18$) жуу құралдарының, ағартқыштардың, эмульгаторлардың синтезінде бастапқы өнімдер болып табылады.

Бензолсульфоқышқыл $^\wedge^\wedge SO_3H$ – кристалды зат ($t_{\text{бал}} = 171 - 172^\circ C$). Суда және этил спиртінде жақсы ериді, бензолда нашар ериді. Бензолсульфоқышқылды кейбір полимерлерді алғанда қатайтқыш ретінде қолданады. Оны физика-химиялық қасиеттерді жақсарту мақсатында бетон бұйымдары үшін шикізат қоспасына қосады.

Бензолсульфонилхлорид $^\wedge^\wedge SO^\wedge Cl$ – ауыр сұйықтық ($t_{\text{қай}} = 251,5^\circ C$; $t_{\text{бал}} = 14,5^\circ C$). Әртүрлі органикалық қосылыстарды, соның ішінде дәрілік заттарды алу үшін қолданылады.

Сульфаниля қышқылы $H_2N - C_6H_4 - SO_3H$ – кристалдау кезінде ыстық судан қабыршақ ретінде түсетін қатты кристалды зат; $290^\circ C$ температурада ыдыраумен балқиды; бояғыштар мен дәрілік заттардың синтезінде маңызды аралық өнім.

Сульфаниламид $H_2N - C_6H_4 - SO_2 - NH_2$ – амид, ульфанил қышқылының туындысы. Бұл – түссіз кристалды зат, суық суда нашар ериді және ыстық суда жақсы ериді; дәрілік заттардың маңызды тобы сульфаниламидті препараттың негізі болып табылады (сульфадимезин, стрептоцид, фталазол, норсульфазол).

БАҚЫЛАУ ТАПСЫРМАЛАРЫ

1. Спирттер мен меркаптандардың салыстырмалы физикалық қасиеттері.

2. Екпінді тотықтыру кезінде қандай заттар түзіледі: а) трет-бутантиол, б) ди-трет-бутилсульфид?

Ва б л и ц а Сульфат физикалық кезінде өзіндей немесе бірінші фосфоросындай түзілуі мүмкін: а) бромбензол; б) нитробензол; в) бензой қышқылы?

4. П-толуолсульфоқышқылының келесі реагентпен реакциясы кезінде қандай заттар түзіледі:

- а) шамадан тыс қыздырылған су буы;
- б) сілтінің су ерітіндісі;
- в) балқыту кезінде сілті;
- г) балқыту кезінде калий цианиді;
- д) қыздыру кезінде фосфор пентахлориді?

5. п-Нитрохлорбензол олеуммен сульфатталды. Алынған моносурфохқышқылды нитрлеуші қоспамен өңдеді, ал нитрлеу өнімін қыздыру кезінде сілтінің су ерітіндісімен және содан кейін тұз қышқылымен өңдеді. Реакция теңдеуін жазыңыз.

6. Калий перманганатымен тотықтырған кезде *n*-сульфобензой қышқылы, ал сілтілі балқыту және кейін сұйытылған тұз қышқылы – п-этилфенолмен әрекет еткенде $C_8H_{10}SO_3$ құрамындағы заттың құрылымы қандай болады?

7. Сульфаттау кезінде қандай моносурфохқышқылдар артығырақ түзіледі: а) п-нитротолуол; б) м-нитробензол;

в) *n*-крезол?

8. Толуолдан барлық изомерлік моносурфобензой қышқылдарын алу жолдарын көрсетіңіз.

9. Сәйкес галогеналканнан немесе алкеннен шыға отырып, трет-бутантиол алу реакциясының теңдеуін жазыңыз.

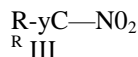
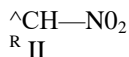
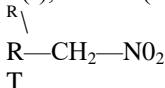
10. RSH тиолдарының тотықтырғыштары мен ROH спирттеріне қатынастарды салыстырыңыз. C_2H_5SH этантиолын және C_2H_5OH этанолын тотықтырғанда қандай өнімдер түзіледі

14.1. НИТРОҚОСЫНДЫЛАР НИТРОҚОСЫНДЫЛАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ, НОМЕНКЛАТУРАСЫ

Нитроқосындылар — сутектің бір немесе бірнеше атомы бір немесе бірнеше нитротопқа ауысқан көмірсутектердің туындылары— NO_2 :



Құрылымы. Нитротоп байланысты көміртек атомының айналымына қарай бірінші (I), екінші (II) және үшінші (III) нитроқосындыларды айырады:



Нитротоптың құрылымын азот және оттегі арасындағы байланыстың екі түріне жол беретін құрылымдарды білдіреді — екі есе және жеті полярлық:

Осы екі байланыс бірдей ұзындыққа ие болатыны дәлелденді. Сондықтан,

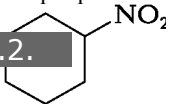
Ст

О

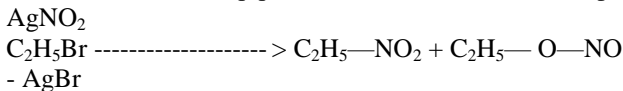
нитрогруппы құрылымын суреттеген кезде теріс зарядының біркелкі бөлінуін көрсетеді:



Номенклатура. Нитроқосындыларды тиісті көмірсутектің атауына «нитро-» қоса отырып, жүйелі номенклатурасына сәйкес атайды:

$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{-CH}_2\text{-NO}_2$	NO_2	
Нитрометан	1-Нитропропан	I	
		$\text{CH}_3\text{-CH—CH}_3$	2-Нитропропан
		NO ₂	CH ₃
I		NO ₂	
$\text{CH}_3\text{-C—CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-CH=C—CH}_3$	I	
NO ₂			
2-Метил-2-нитропропан	2-Нитробутен-2		
	Нитробензол		
14.2.	НИТРОҚОСЫНДЫЛАРДЫ АЛУ		
Нитроциклогексан	ТӘСІЛДЕРІ		
	Нитроқосындыларды алудың негізгі тәсілдерін қарастырайық.		

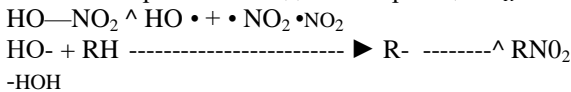
1. Алкилгалогенидтер мен күміс нитриті арасындағы алмастыру реакциясы. Жанама өнімдер ретінде азотты қышқылдың эфирлері пайда болады:



2. Нитрелеу реакциясы — сутек атомын нитро топқа ауыстыру:

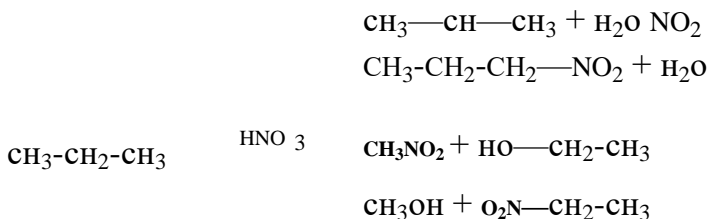


Алкандарды және циклоалкандарды нитрелеуді 10—20%-дық азотты қышқылмен (*Коновалов реакциясы*) немесе сұйық небу фазасында жылытқан кезде азот тоттылармен жасалады. Осы реакция *S_R темігі бойынша жасалады:*



Нитрлеу үдерісі органикалық заттың деструкциясымен — көміртек углерод-көміртекті байланыстар үзілісімен және тоттанумен үйлеседі.

Мәселен, пропанды нитрленген кезде нитрокосындылардың қоспасы мен оттегі бар жанама өнімдер қатары (жиі спирт) пайда болады:

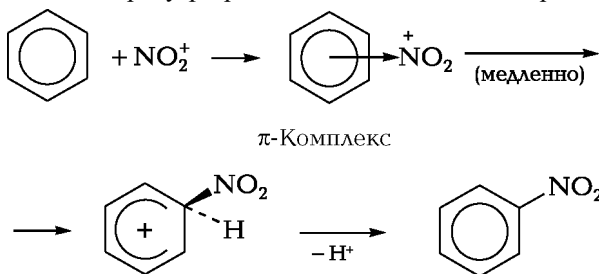


Жұпарлы көмірсутекті қоспамен нитрлеу (механизм S_E):

$\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{HSO}_4^-$ келесі түрде сипатталады:

$\text{H}^+ + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4$

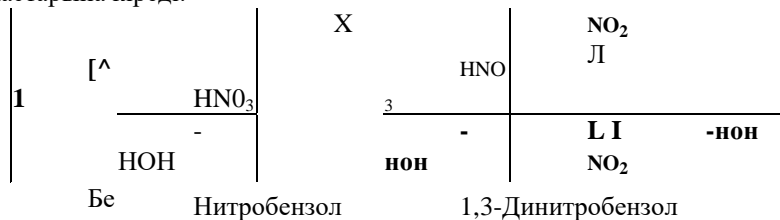
Нитрлеу үдерісі әдетте 40 — 50 °С жоғары емес температурада өтеді.

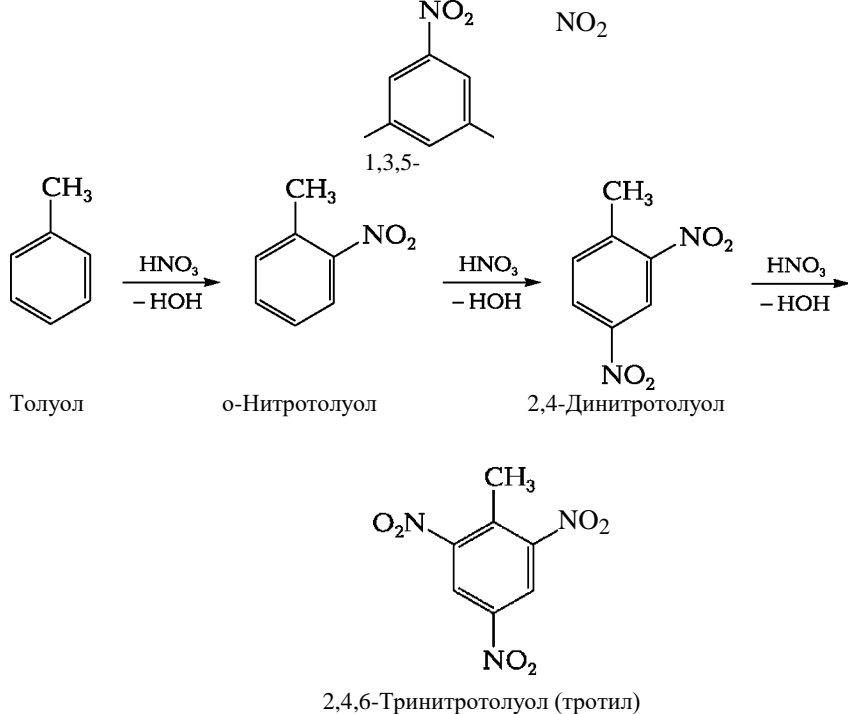


σ-кешен

Нитробензол

90 °С температурада екінші нитротопты енгізуге болады, ал 100—110 °С температурада — үшінші нитротопты, олар бір біріне қатысты *мета*-қатынастарына кіреді:





14.3. Бірінші тектің алмастырғыштары нитрлеу реакциясына себепші болады, ал екінші тектің алмастырғыштары оны қиындатады:

3. Бүйірлі буындағы нитротоппен нитроқосындыларын алуды Коновалов реакциясынан жүзеге асырады:



Фенилнитрометан

НИТРОҚОСЫНДЫЛАРДЫҢ ФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Қосындылар	U, °C	t °C кип	df	Ерігіштігі* 100 мл су, г
Нитрометан	-28,6	101	1,138	9,5
Нитроэтан	-89,5	114	1,051	4,5
Нитропропан	-104	131	1,001	1,4
Нитробензол	5,8	211	1,223	0,2
а-Нитронафталин	57,8	304	—	Ерімейді

* Температурасында 20 °C.

Алифатикалық қатардың нитроқосындылар ческого ряда — жоғары қайнатылған, суда аз еритін сұйықтықтар. Жұпарлы қатардың нитроқосындылар- ащы бадам иісі бар сұйық немесе қатты заттар; улы, әсіресе, нитробензол. Суда ерімейді. Жақсы еріткіштер. Кейбір нитроқосындылардың физикалық қасиеттері 14.1.кестеде берілген.

14.4. НИТРОҚОСЫНДЫЛАРДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Қатты акцепторлық қасиеттері бар нитротоп нитроқосындыларға жоғары кереғарлықты береді:

R-HS1

Бұл нитроқосындылардың химиялық қасиеттерін анықтайды.

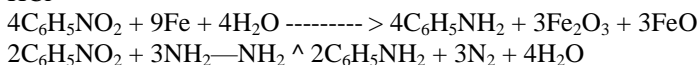
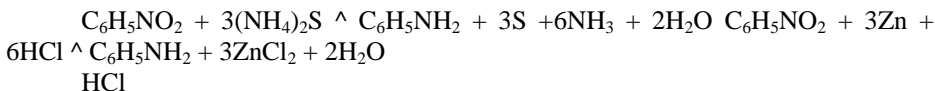
Қайта қалпына келтіру реакциясы. Нитроқосындылар қайта қалпына келтірген кезде тиісті аминдерге айналады:



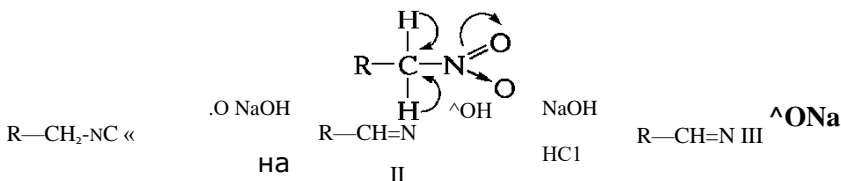
Нитробензолды қайта қалпына келтіргенде жұпарлы алғашқы амин — анилин пайда болады:



Қайта қалпына келтіргіш ретінде амоний сульфидін (Н.Н.Зинин), мырыш, магний, темір, қышқылды ортада қалайы, гидразин және т.б.:



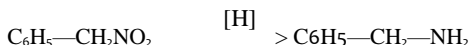
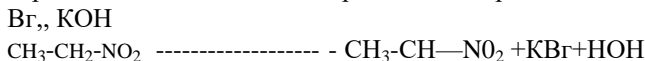
Сілтелермен реакциялар. Таутомерия. Электрондардың күшті акцептор болып нитротоп а-көміртекті атомда ($pK_a \sim 8-10$) сутек атомдарының жылжымалылығына себепші болады:



Алғашқы және екінші нитроқосындылар екі таутомерлік нысандар түрінде бола алады: нитроформалар (I) және аци-нитроформалар (II):

Аци-нитроформаның қышқылды қасиеттері бар. Сілтілі ортада III тұзды шығарады. Қышқылды қосқан кезде кері үдеріс пайда болады: алдымен бос аци-нитроформа, содан кейін ол I нитроформаға изомеризденеді.

Галогенирлеу реакциясы. Бірінші және екінші нитроқосындыларды галогенирлеген кезде а-галогенонитроқосындылар пайда болады:



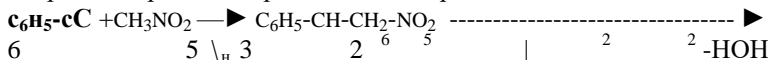
Br

Шоғырландырылған қышқылдар әсерімен бөліну реакциялары. Бірінші нитроқосындылар шоғырландырылған күкірт қышқылымен жылытқан кезде карбонды қышқыл мен гидроксилламин қоспасын береді:



Қайта қалпына келтіру реакциясы. Нитротоптың бүйірлі буында нитроқосындыларды қайта қалпына келтіргенде аминдер пайда болады:

Реакции конденсации с Альдегидтер мен кетондармен конденсациялау реакциялары. Осы реакциялар альдольдық-кэтон типі бойынша өтеді:

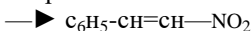


он

P-Нитро-а-фенилэтил

14.5.

спирті



P-Нитростирол

НИТРОҚОСЫНДЫЛАРДЫҢ КЕЙБІР ӨКІЛДЕРІ

Нитрометан CH_3NO_2 — түссіз жеңіл жылжымалы сұйықтық ($t_{кип} = 101,2$ °C). Еріткіш ретінде қолданады. Нитрометанға хлор салғанда

трихлорнитрометан (хлорпикрин) CCl_3NO_2 алады, оны астық қоймаларында кеміргіштермен күресу үшін және органикалық синтезде пайдаланады.

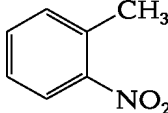
Нитроэтан $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NO}_2$ — сұйықтық ($t_{\text{кип}} = 114\text{ }^\circ\text{C}$). Еріткіш ретінде немесе гидросиламин синтезіндегі бастапқы өнім ретінде пайдаланады. Нитроалкандарды пластмассаларды және көптеген органикалық қосылыстарды алғанда резеңке өнеркәсібінде көрікші ретінде қолданады.

Тетранитрометан $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ — сұйықтық ($t_{\text{кип}} = 126\text{ }^\circ\text{C}$); ракета отыны үшін тоттандырғыш ретінде пайдаланады.

Нитроциклогексан $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$ — сұйықтық ($t_{\text{кип}} = 205\text{ }^\circ\text{C}$). $150\text{ }^\circ\text{C}$ температурада және жоғары қысымда сұйық фазасында циклогександы нитрлеудің өнеркәсіптік ауқымда алады. Нитроциклогексан капролактама — капрон синтезіндегі бастапқы затты алу үшін қызмет етеді.

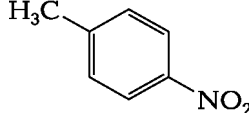
Нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ — түссіз (әдетте қоспалармен сары түске боялған) майлы сұйықтық ($t_{\text{кип}} = 210,9\text{ }^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 1,203$). Ащы бадам иісі бар. Улы. Суда ерімиды. Анилин және бензидин өндірісінде қолданылады.

Нитротолуолдар үш изомер түрінде болады, олардың ішінен толуол нитрлеген кезде пайда болатын орто және пара изомер ең үлкені мәніне ие болады:



о-Нитротолуол

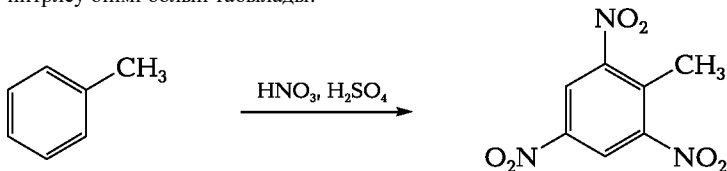
,NO,



п-Нитротолуол

Нитротолуолдарды тиісті аминдерге дейін қайта қалпына келтіреді; соңғылар бояғыштардың синтезінде пайдаланады.

2,4,6-Тринитротолуол (*тротил, тол*) — толуолды түпкілікті нитрлеу өнімі болып табылады:



Бұл — қатты зат ($\phi_{\text{л}} = 80,6 \text{ }^\circ\text{C}$); ең көп таралған жарылыс заттардың біреуі. Соққыға салыстырмалы аз сезімталдығынан салыстырмалы түрде қауіпсіз болады. Ауада ақырын жанады, жарылыс үлкен мөлшерде ғана немесе детонатор әсерінен болуы мүмкін.

а-Нитронафталин — қатты зат ($\phi_{\text{л}} = 61 \text{ }^\circ\text{C}$). Нафталинді нитрлеген кезде оңай алынады. Қайта қалпына келтіру а-наф-тиламинді — басқа а-алмастырылған нафталиндерді, бояғыштарды синтездеу үшін бастапқы затты береді.

м-Нитротолуол

($U = -3^\circ\text{C}$; {кип = $222 \text{ }^\circ\text{C}$) ($t_{\text{м}} = 16^\circ\text{C}$; $t^{\wedge} = 233^\circ\text{C}$) ($t_{\text{м}} = 52 \text{ }^\circ\text{C}$; $\wedge = 238^\circ\text{C}$)

БАҚЫЛАУ ТАПСЫРМАЛАРЫ

1. Келесі қосылыстарға сәйкес келетін құрылымдық формулаларды жазыңыз: а) 2-нитро-3-метилпентан; б) 2,4-динитрофенол; в) 2,4-динитро-3-этилгексен-2; г) 1,4-динитронафталин.
2. Келесі қосылыстар арасындағы реакциялардың теңдеулерін жазыңыз: а) пропионды альдегид және нитрометан; б) уксусы альдегид және нитроэтан; в) бензальдегид және 1-нитробутан.
3. 1-нитропропанның натрий гидрототысымен реакцияның теңдеуін жазыңыз.
4. Келесі заттарды нитрлеген кезде қандай заттар пайда болады: а) аминбензол;
б) фенол; в) нитробензол; д) хлорбензол?
5. Коновалов бойынша нитрлеген кезде қандай заттар пайда болады: а) пропан; б) бутан; в) 2-метилбутан?
6. Толуолдан м-нитробензойдық қышқылды қалай алуға болады?

15.1.

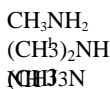
АМИНДЕР АМИНДЕРДІ НОМЕНКЛАТУРАСЫ

ЖІКТЕУ;

ИЗОМЕРИЯ,

Аминдер — NH_3 аммиак туындылары, молекуласында бір немесе бірнеше сутек атомы алкилді радикалдарға алмастырылған.

Радикал табиғатына қарай аминдер алифатикалық, алицикликалық,



аммиак
 метиламин
 диметиламин
 триметиламин

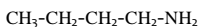
ароматикалық және гетероциклдық бола алады. Радикалдарға алмастырылған сутек атомдарының санына қарай аммиак молекуласында бірінші аминдерді RN^{\wedge} , екінші R_2NH және үшінші R_3N ; аммонийдің органикалық тұз туындылары төртінші аммоний қосылыстары $[R_4N]^+a^-$:

Молекулусында екі аминтоп бар болған аминдерді *диаминами* деп атайды.

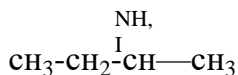
Бірінші аминдердің атауларын көмірсутектер немесе радикалдар атауларына *амин* қосымшасын қоса отырып құрайды. Екінші және үшінші аминдердің атауларын молекула құрамына кіретін тиімді номенклатура ұстанымдары бойынша құрайды.

Мысал ретінде $C_4H_{11}N$ құрамның изомерлік аминдер атауларын келтіреміз:

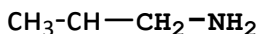
■ бастапқы аминдер



Бутанамин-1, н-бутиламин



Бутанамин-2, втор-бутиламин



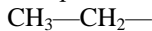
2-Метилпропанами́н-1,



■ екiшi аминдер:

Ы-Метилпропанами́н-1,
метилпропиламин

изопропилметиламин

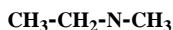


N-Этилэтанами́н, диэтиламин

■ үшіншi амин:



I



N,N-Диметилэтанами́н,
диметилэтиламин

Жүйелi номенклатураға сәйкес аминдердiң атаулары тиiстi көмiрсутек атауының алдында «амино-» немесе «диамино-» қосумен құрылады:

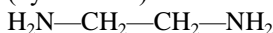


I



1-Аминобутан

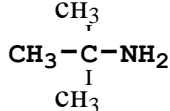
(бутиламин)



1,2- Диаминоэтан

(этилендиамин)

Жұпарлы аминдердiң атаулары үшін әдетте тривиалды номенклатураны пайдаланады, мысалы $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ — анилин, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ — N-метиланилин, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\text{C}_2\text{H}_5$ — толуидин. Жүйелi номенклатураға сәйкес жұпарлы аминдердiң атауларын радикалдар атауларынан -амин қоса отырып, немесе аминге- тиiстi көмiрсутектiң атауын қосып құрайды:

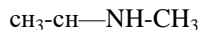


2-Метилпропанами́н-2,
трет-бутиламин

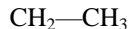
H₃

c

I



Ы-Метилпропанами́н-2,

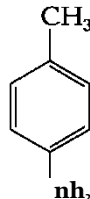
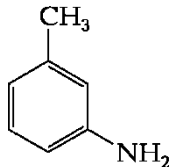
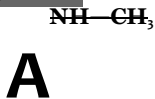


$C_6H_5-NH_2$
Фениламин,
аминобензол

$CH_3-C_6H_4-NH_2$
Метиламинобензол,
аминотолуол

N-Метиланилинге толуолдар туындыларының үш изомерлік қосылысы сәйкес келеді - толуидиндер:

15.2.



N-Метиланилин

o-Толуидин

m-Толуидин

p-Толуидин

АМИНДЕРДІ АЛУ ТӘСІЛДЕРІ

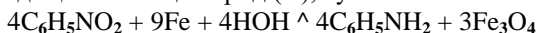
Бастапқы аминдерді алу. 1. Нитроқосындыларды қайта қалпына келтіру (катализаторлар Pt, Pd, Ni):



2. Жұпарлы нитроқосындыларды қайта қалпына келтіру. Осы реакцияны алғашқы рет Н. Н. Зинин жүзеге асырған (1842). Нитробензолға аммоний сульфидімен әсер етіп, анилинді алды:



Нитроқосындыларды аминдерге аудару үшін басқа да қайта қалпына келтіргіштер — қышқылды ортада қалайы, мырыш, темір, катализаторлардың болуында қалайының хлориді (П), сутек:



Зертханалық жағдайларда нитроқосындыларды аминдерге дейін қайта қалпына келтіруді қалайымен және хлорсутекті қышқылмен жүргізеді:

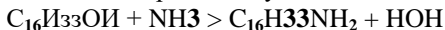


Современный метод восстановления нитроқосындылардың қайта қалпына келтірудің замануи әдісі катализатор — қаңқалы никель болуында гидразин пайдалануда негізделген:

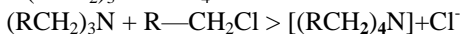
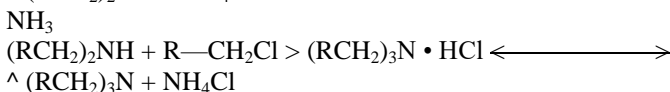
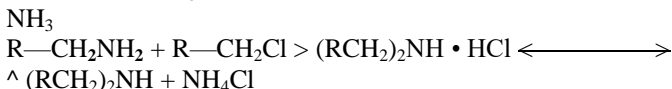
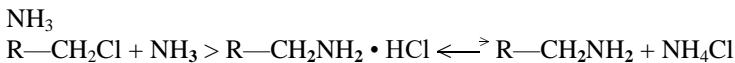
Ni



3. Al_2O_3 катализатормен $300\text{ }^\circ\text{C}$ температурада спирт және аммиак буларының қоспаларын өткізу:

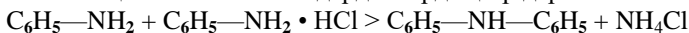


4. Спиртті еріткіште галогеналкандарды аминирлеу (А. Гофман, 1849 ж.). Осы реакциялар нуклеофильдік алмастырудың (S_N) буынды механизмі бойынша болады:



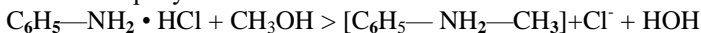
Екінші хош иісті аминдерді алу.

1. Алғашқы хош иісті аминдерді олардың тұздерімен жылыту:



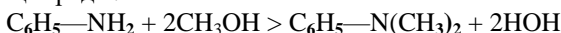
Дифениламин

2. алғашқы хош иісті аминдерді спирттер немесе алкилгалогенидтер көмегімен алкилрлеу:



Тұзды қышқылды метиланилин

Үшінші хош иісті аминдерді алу. Алғашқы немесе екінші хош иісті аминдерді алкилрлеу немесе арилрлеу үшінші аминдердің пайда болуына әкеп соқтырады:



Диметиланилин

15.3.

АМИНДЕРДІҢ ФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Аминдер класының негізгі өкілдерінің физикалық қасиеттері **15.1.** кестеде ұсынылады.

Ең қарапайым алифатикалық аминдер (метиламин, диметиламин, триметиламин, этиламин) — газ тәрізді заттар; көміртектің үлкен бар атомдарымен аминдер — сұйықтық; $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ бастап — қатты заттар. Төмендегі аминдердің иістері аммиак иісін еске келтіреді. Қиынырақ аминдер — жағымсыз бүлінген балық иісімен сұйықтық. Жоғары аминдер — қатты суда ерімейтін иіссіз заттар.

Қатардың бірінші өкілдері суда жақсы ериді, көміртек атомдарының саны ұлғайғанына қарай суда еру қабілеттігі азаяды.

Хош иісті аминдер — улы сұйықтықтар немесе қатты заттар. Суда ішінара ериді (анилиннің қаныққан су ерітіндісі $20\text{ }^\circ\text{C}$ температурасында заттың $3,4\%$ бар). Аминоптардың саны ұлғайғанына қарай суда еру қабілеттігі көтеріледі.

15.4.

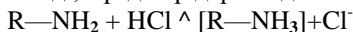
АМИНДЕРДІҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

~~Сумен өзара әрекеттесу.~~ Амндер сутек протонын коса отырып, гидрототыға пайда болады:



Осы ертінділерде сілтілі реакция болады, өйткені олар гидроксид-иондарға ОН артығымен ие болады.

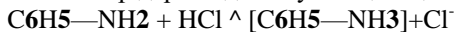
~~Қышқылдармен өзара әрекеттесу.~~ Амндер қышқылдармен өзара әрекеттеседі, бұнда тұздар пайда болады:



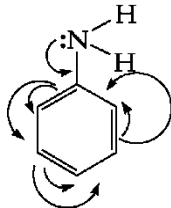
Алифатикалық амндердің негізділігі аммиак негізділігінен жоғары болады. Себебі алкилді топтардың оң индуктивті (+I) әсерінде болады.

Хош иісті амндердің қасиеттері жұпарлы ядромен байланысты аминтобымен анықталады.

Анилин тұздар пайда болумен қышқылдармен өзара әрекеттеседі:



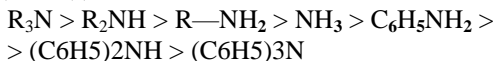
Хош иісті амндердің негізгі қасиеттері алифатикалық амндермен салыстырғанда әлсіздеу болады. Бұл бензолды шеңбердің п-электронды жүйесімен азот атомының бос электрондық жұпымен үйлесумен шартталған:



Анилин

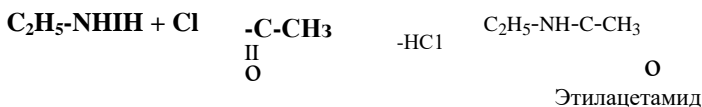
Осындай үйлесу анилинның қышқылдарымен өзара әрекеттескен кезде бос электрондық жұпымен протонды байланыстыру қабілеттігін төмендетеді.

Алифатикалық ($R = C_nH_{2n+1}$) және хош иісті амндердің негізділігі қатарда азаяды:



Сонымен, аммиак молекуласында неғұрлым көп сутек атомдары бензолдық шеңберге алмастырған болса, соғұрлым пайда болған хош иісті амндердің негізділігі төмен болады.

Алкирлеу мен ацирлеу реакциялары. Алифатикалық амндердің алкирлеуі мен ацирлеуі келесі түрде өтеді:



Хош иісті аминдерді алкилрлеген және ацилрлеген кезде тиісті алкилді немесе ацилді туындылар пайда болады:



Йодты сутекті метиланилин



о

Ацетанилид

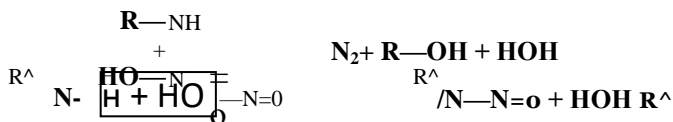
Анилиннің ацилді туындыларды ~~анилидами~~ деп атайды.

Азотты қышқылмен HNO₂ өзара әрекеттесу. Осы реакцияның өнімдері бойынша бастапқы аминнің құрылымын құруға болады.

Азотты қышқылды натрий нитриті мен тұзды қышқылдың өзара әрекеттесуінде алуға болады:



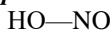
~~Алифатикалық бірінші аминдердің HNO₂ өзара әрекеттесуі.~~ Реакция нәтижесінде азот бөлінеді және спирттер пайда болады:



Алифатикалық екінші аминдердің HNO₂ өзара әрекеттесуі. **Реакция нәтижесінде нитрозоаминдер пайда болады:**

~~Үшінші алифатикалық аминдердің HNO₂ өзара әрекеттесуі.~~ Қалыпты жағдайларда азотты қышқыл тез бөлінетін тұздар қоспасын құрайды (реакция өнімдерін белгілеуге болмайды).

Алғашқы хош иісті аминдердің HNO₂ өзара әрекеттесуі. **Диазоний тұздары пайда болады (0 °C температурада):**



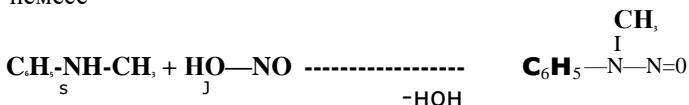
немесе толық түрде



Фенилдиазоний хлориді

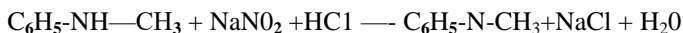
Екінші хош иісті аминдердің HNO₂ өзара әрекеттесуі. **Нитрозоаминдер пайда болады:**

немесе



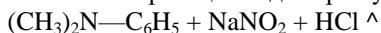
N=O

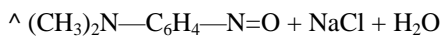
I



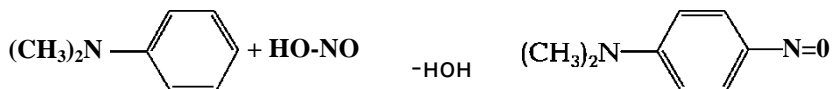
N-Нитрозометиланилин

~~Үшінші хош иісті аминдер HNO₂ өзара әрекеттесуі.~~ Шеңбердегі нитрозотоппен нитрозоқосындылар алуына әкеп соқтырады:





немесе



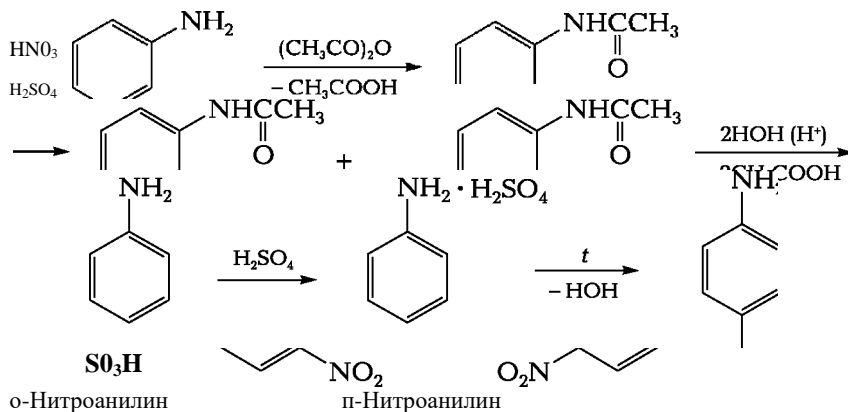
п-Нитрозодиметиланилин

Тоттану реакциялары. Тоттану алифатикалық қатардағы аминдермен салыстырғанда хош иісті аминдерге тән болады. Мысалы, хромды қоспа анилинді қара түсті бояғыш «қара анилинге» айналдырады, оны техникада пайдаланады. «Қою қара пигменті» — полимерлерді бояуға пайдаланатын анилин тоттану өнімі болып табылады.

Хош иісті аминдерді электрофилдік алмастыру реакциялары.

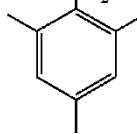
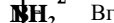
Анилинді нитрлеу. Амин тобы бірінші қатардың алмастырғышы болып табыла, бензолды шеңберге соншалықты қатты белсендіру әсерін тигізеді, электрофильдік алмастырудың кейбір реакцияларында анилин молекуласының бұзылуы пайда болады. Сондықтан, амин тобын нитрлеу алдында ацилрлеумен алдын ала «қорғайды»:

Бұл ретте, пара-изомерлер үлкен санында пайда болады.



Анилинді сульфирлеу. Анилиннің күкіртті қышқылды тұзы пайда болады, ол о-дихлорбензол ортасында 175—180 °С температурада сульфанил қышқылына қайта топтастырылады. Реакцияда бөлінетін су о-дихлорбензолы бар азетропты қоспа түрінде айдалады:

Анилинді галогенирлеу. Хош иісті аминдердің галогенирлеу реакциясы өте жеңіл өтеді, анилинге бромды немесе хромды су әсері 2,4,6-три- броманилин немесе 2,4,6-трихлоранилин пайда болуына әкеледі:



15.5.

Бромды сумен реакция анилинге қарай сапалы реакция болып табылады.

Бос галогендермен галогенирлеген кезде моногалогенді алмастырылған анилинді алу үшін аминтобының алдын ала «қорғау» қажет.

АМИНДЕРДІҢ КЕЙБІР ӨКІЛДЕРІ

Аминометан (метиламин) CH^{\wedge} — газ. Емдік дәрі-дәрмек мен бояғыштар, жәндікжойғылар, үстінгі-белсенді заттар, зымыран отындары синтезі үшін пайдаланады.

N-Метиламинометан (диметиламин) $^{\wedge}\wedge\text{NH}$ — газ. Каучукты қыздырып өңдеудің жеделдіткіші ретінде және жоғары тиімді емдік дәрі-дәрмекті (аминазинді және т.б.), жәндікжойғыларды, гербицидтерді, еріткіштерді алғанда бастапқы өнім ретінде қолданылады.

1,2-Диаминэтан (этилендиамин) $\text{H}^{\wedge}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ — аммиак иісімен сұйықтық ($t_{\text{кип}} = 116\text{ }^{\circ}\text{C}$). Үстінгі-белсенді заттардың өндірісінде пайдаланады.

1,6-Диаминогексан (гексаметилендиамин) $\text{H}_2^{\wedge}\text{CH}_2)^{\wedge}\text{H}_2$ — кристалды зат ($t_{\text{пл}} = -42\text{ }^{\circ}\text{C}$). Адипинді қышқылмен поликонденсация реакциясына кіріп, синтетикалық полиамидті талшықты — анид (найлон) өндіреді. Алюминий қорытпаларының тоттану ингибиторы ретінде және полиуретандарды алу үшін қолданылады.

Фениламин (анилин) $\text{C}_6\text{H}^{\wedge}$ — ақ-сары түсті сұйықтық, сақтағанда тоттану нәтижесінде тез қараяды ($t_{\text{кип}} = 184,4\text{ }^{\circ}\text{C}$). Анилинді газарту үшін су буымен айдау әдісін қолданады. Анилин — құнды химиялық өнім. Оны анилинді бояғыштар, фармацевтикалық дәрі дәрмектер, вулканизацияның жеделткіштері мен антиоксиданттар өндірісінде қолданады.

NN-Диметиланилин $\text{C}_6\text{H}^{\wedge}(\text{CH}_3)_2$ — сұйықтық ($t_{\text{кип}} = 194\text{ }^{\circ}\text{C}$). Бояғыштар мен жарылыс заттар өндірісінде пайдаланады.

Толуидиндер $C_6H_4(CH_3)NH_2$: п-толуидин — кристалды зат ($t_{пл} = 45\text{ }^\circ C$), қалған изомерлер — сұйықтықтар. Бояғыштар өндірісінде қолданылады.

Сульфанилді қышқыл $^N-C_6H_4-SO^$ — кристалды зат ($t_{пл} = 290\text{ }^\circ C$); бөлініп ериді. Бұл — ішкі тұз екі топ — аминотоп пен сульфотоптың өзара әсерлерін көрсетеді $^N-C_6H_4-SO^$. Анилинбояғыш өнеркәсібінде және медицинада (сульфаниламидті дәрі дәрмектерді — стрептоцид, норсульфазол, сульфадимезин, этазол және т.б. алу үшін) кеңінен қолданылады.

БАҚЫЛАУ ТАПСЫРМАЛАРЫ

1. $C_4H_{11}N$ құрамды барлық изомерлік аминдердің құрылымдық формулар мен атауларын жазыңыз.
2. Келесі атауларға жауап беретін құрылымдық формуларды құраңыз:
а) 2-амино-3,4-диметилпентан; б) л-амино $^{\wedge}$ -диэтиланилин;
в) CH^{\wedge} диметил-л-толуидин.
3. Келесі қосылыстардың құрылымдық формулаларын жазыңыз: а) втор-бутиламин; б) дибутиламин; в) триизопропиламин;
г) трет-бутиламин; д) изобутиламин; е) диметилэтиламин. Олардың қайсылары бастапқы, екінші және үшінші аминдер болып табылады?
4. Келесілердің өзара әрекеттесуінде қандай заттар пайда болады: а) 2-нитробутан мен қалайы хлориді(M); б) п-нитротолуол мен гидразин катализатор болуында?
5. Келесі заттардың бензолынан алынатын синтез әдістерін ұсыныңыз: а) м-аминобензойдық қышқыл; б) п-аминобензойдық қышқыл; в) м-аминобензилді спирт.
6. Натрий нитриті мен тұзды қышқылмен келесі қосылыстар қалай әрекеттеседі: а) 2-амино-3-метилбутан; б) ди-втор-бутиламин; в) N^{\wedge} -диэтиланилин; г) м-нитроанилин?

16.1.

ДИАЗҚОСЫНДЫЛАР
 ДИАЗҚОСЫНДЫЛАРДЫҢ

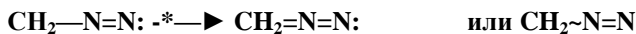
ҚҰРЫЛЫМЫ,

НОМЕНКЛАТУРАСЫ

Диазқосындылар — молекуласында азоттың азотоп деп аталатын екі атомынан тобы —N=N— бар заттар.

Хош иісті диазқосындылары — $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N—X}$ ортақ формуласымен заттар; олардың молекуласы азотобы бар —N=N— , ол хош иісті радикалмен $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$ және күшті қышқылдың X қалдығымен (жиі галогенсутекті) немесе гидроксид-ионмен OH^- біркелкі байланысты болады.

Алифатикалық қатардағы диазқосындылардың ең қарапайым өкілі диазометан CH_2 болып табылады. Оның құрылымы келесі түрде көрсетуге болады:



Хош иісті диазқосындылардың маңызды өкілі ~~диазоний тұздары~~ болып табылады. Осындай тұздарының үлгісі ретінде фенилдиазоний хлориді болуы мүмкін: $[\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N}]^+\text{Cl}^-$.

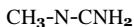
Осындай тұздарының диазокатионында келесі құрылым болады:



16.2.

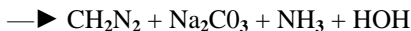
ДИАЗҚОСЫНДЫЛАРДЫ АЛУ ТӘСІЛДЕРІ

~~Диазометанды~~ метилкарбамидке азотты қышқыл әсер етумен алуға қолайлы:



O

O



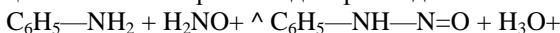
Диазоний тұздары анилин тұздарына азотты қышқылмен әсер еткен кезде пайда болады:



Осы реакция ~~диазоттау реакциясы~~ деп атайды. Диазоттау реакциясын -5 бастап 0 °C дейін (жоғары емес) температурада араластырып тұрғанда алады. Босы күйінде тұрақсыз азотты қышқылдың орнына оның тұзын және қатты минералды қышқылды (жиі тұзды) қолданылады.

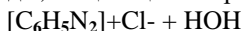
Диазоний тұздарын қатты түрінде бөлмейді, өйткені олар жарылыс қауіпті. Әдетте оларды су ерітінділері ретінде пайдаланады.

Диазоттау реакцияларының тетігін келесі ретпен көрсетуге болады. Су ерітіндісінде азотты қышқыл қатты қышқылды ортада бірнеше диазоттау агенттерін өндіреді: протонирлеген азотты қышқылды ^NO^+ , азот тоттысын(III) N_2O_3 және т.б. Анилинмен өзара әрекеттескен кезде олардың әрқайсысы бастапқы хош иісті нитрозаминді бере алады:



Нитрозамин

Нитрозамин содан кейін өзінің таутомерлік қалыбына — диазогидратқа айналады, ол қышқыл әсерінде диазоттау тұзына алмасады:



дизоний тұзы



HCl

Диазогидрат

Су ерітіндісінде диазқосындыларының бірнеше изомерлік формалары бар, олар өзара арасында таутомерлік теңдеуінде орналасады:

16.3.

ДИАЗКОСЫНДЫЛАРЫНЫҢ ҚАСИЕТТЕРІ

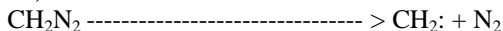
ХИМИЯЛЫҚ

Алифатикалық diaзкосындылардың қасиеттері. Диазометан және басқа алифатикалық diaзкосындылары тұрақсыз және реакцияға қабілеттері мол. Қыздырған кезде олар жарылыспен бөлінеді, сумен, галогендермен, галогенсутектермен реакция жасайды, бұл ретте азот шығады:

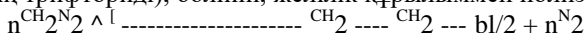


Пиролиз немесе фотохимиялық әсер еткенде диазометан азотқа және бос радикал — метилгенге (карбен) бөлінеді:

$h\nu; t$

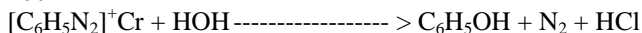


Диазометан эфирлік ерітіндіде катализатор болғанда (жез ұнтағы немесе бордың трифториді), бөлініп, желілік құрылыммен полиэтиленді алуға болады:

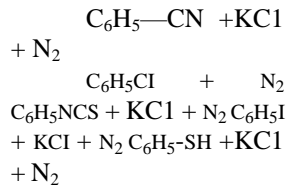
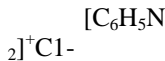
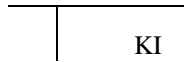
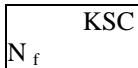
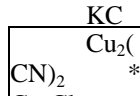


Хош иісті diaзкосындылардың қасиеттері. ~~Азот бөлінуімен өтетін реакциялар~~. 1. Диазоний тұздарының бөліну реакциялары (фенолдар пайда болуы):

100 °C



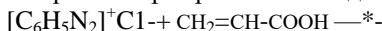
2. Гаттерман—Зандмейер реакциялары. Осы реакциялар diaзтопты галогендер атомдарына—CN, —NCS, —NO₂ және тұзды қышқылды ерітіндіде катализаторлар (жез тұздарында(1)) болуында басқа топтарға алмастыруға көмектеседі:



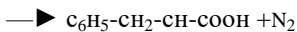
3. Несмеянов реакциясы. Осы реакцияның көмегімен көптеген металдардың металорганикалық қосындыларды алуға болады:



4. Меервейн реакциясы. Диазоний тұздары үйлескен қос байланыстары бар қосылыстармен өзара әрекеттесе алады:



Акрилді қышқыл



Cl

~~Азот бөлінусіз өтетін реакциялар.~~ Осындай реакциялардың үлгісі ретінде фенилгидразиннің пайда болуын (дiazоний тұздарын қайта қалпына

келтіру)келтіруге болады:

4[H]

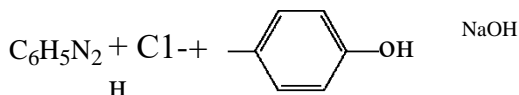
[C₆H₅N₂]+Cl⁻

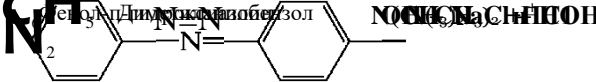
C₆H₅—NH—NH₂ • HCl

Тұз қышқылды фенилгидразин

Осылайша өнеркәсіпте фенилгидразинді алады. Қайта өалпына келтіргіш ретінде HO Snd₂ ерітіндісін немесе сульфит пен натрий гидросульфитінің қоспасын қолданады.

~~Азоүйлесу реакциялары.~~ Осы реакция азобояғыштарды алуға көмектеседі. Диазоний тұздары әлсіз сілтілі ерітіндіде фенолдармен және біраз қышқылды ерітіндіде хош иісті аминдермен оңай өзара әрекеттеседі:





4-Диметиламиноазобензол

Үйлесу әдетте пара-күйінде болады; егер ол бос болмаса — орто-күйінде орналасады.

16.4.

Азоүйлесу электрофильдік алмастыру реакцияларына жатады.

АЗОҚОСЫНДЫЛАР МЕН АЗОБОЯҒЫШТАР

Азоүйлесуде пайда болатын заттар хош иісті азоқосындылар табына жатады. Оларға азотобының $—N=N—$ болуы тән. Осы топтың екі бос валенттілігі хош иісті радикалмен байланысты болады. Барлық азоқосындылар боялған. Бастапқы азо- және диазкұрамдастарының құрылымдарына қарай әртүрлі боялған азоқосындыларды алуға болады. Осы заттардың көбінде әртүрлі материалдарға бояу беріп бекітілуге қабілеттері бар. Олар реңктер бойынша көп санды және әртүрлі синтетикалық бояғыштар табын — азобояғыштарды құрайды.

Боялған органикалық заттардың молекулаларында хромофор деп аталатын атомдардың белгілі топтары бар, мысалы:



4=



v n

o o

Азотоп

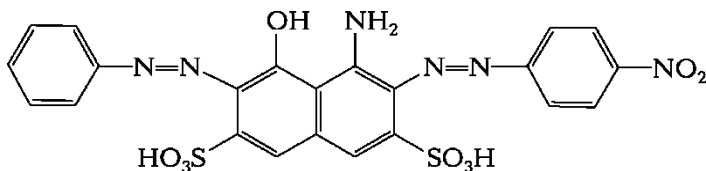
Хиноидты топ

a-

топ

Боялған зат талшықта бекітілгенде ғана бояғыш болып табылады. Органикалық заттарға осындай қабілеттікті ауксохромдар — қатты кереғар топтарға береді, олар әдеттігідей, қышқылды немесе негізгі сипатқа ие болады. Ауксохромдарға amino-, карбокси-, сульфо- и гидроксид- топтар құрылады.

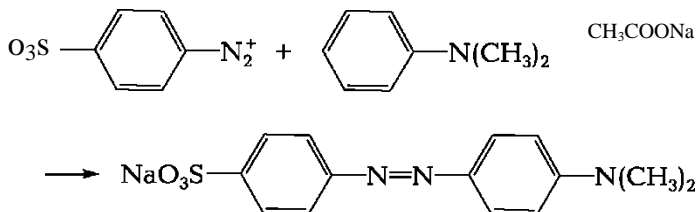
Азобояғыштар үлгісі ретінде жүн маталарын бояу үшін қолданылатын нафтолды көк-қара В бояғышы ретінде қызмет атқарады:



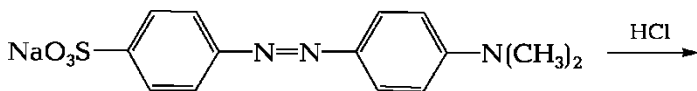
Хромофорлер ретінде бұнда азотоптар, ауксохромдар — amino-, гидроксид- и сульфотоптар болып табылады.

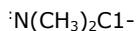
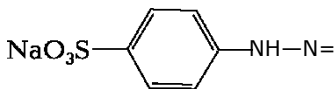
Көптеген азобояғыштар рН ортасына қарай бояуын өзгерте алады, яғни индикатор бола алады, мысалы гели-антин (метилді сары қызыл, натрий диметиламиноазобензолсульфонат), diazosulfанилді қышқылдан және диметиланилиннен алынады:

Метилді сары қызыл — айқын боялған зат, суда жақсы ериді. Оның бояуы ортаға байланысты өзгередісілтілі және бейтарап ортада — сары, қышқылды

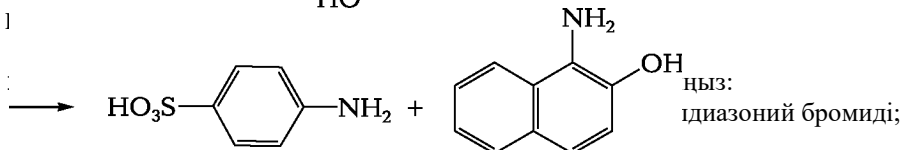
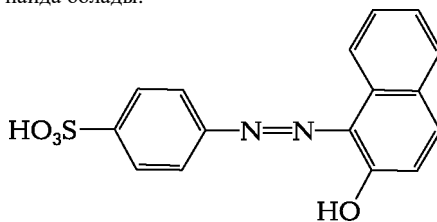


ортада — қызыл. «Метилоранж» атауында оны қышқылды-негізгі индикатор ретінде талдамалы химияда кеңінен қолданады. Қышқылдар әсерінен метилді сарықызыл бояуын өзгерту бензолдік ядролардың біреуін хиноид түріне ауысумен байланысты болады:





Азобояғыштар күшті қайта қалпына келтіргіштер әсерінен (қалайының хлориді(П), натрий гидросульфиті)—N=N—байланысы бойынша бөлінуге қабілетті , бұндайда бөліну жерінде аминотоптар пайда болады:



Сульфаниловая кислота 1-Аминонафтол-2 ныз: а) анилин; б) м-нитроанилин; в) п-хлоранилин;
 Реакцияны кейбір аминқосындыларын, сондай ақ азобояғыштардың
 г) сульфанилді қышқыл. Диазоттау реакцияларын өткізу
 құрылымын орнату үшін пайдаланады.
 жағдайларын көрсетіңіз, алынған заттарды атаңыз.

3. Диазосындылар арқылы төмендегіні алуға болатын реакциялардың теңдеулерін жазыңыз: а) иодбензол анилиннен;
 б) п-хлортолуол п-толуидиннен; в) м-хлорфенол бензолдан;
 г) п-бромфенол бензолдан.
4. Келесі заттардың өзара әрекеттесуінде қандай қосылыстар пайда болады: а) фенилдиазоний хлориді және N[^]-диметиланилин;
 б) п-толилдиазоний хлориді және о-толуидин?

5. Диазотталған п-нитроанилиннің р-нафтолмен үйлескен кезде п-нитроанилинді қызыл бояғышын алу реакциясының теңдеуін жазыңыз.
6. Келтірілген қосылыстардың қайсысы бояғыштар, ал қайсысы боялған, бірақ бояғыштар емес болып табылады:

- а) $C_6H_5-N=N-C_6H_5$;
б) $C_6H_5-N=N-C_6H_4-NH_2$;
в) $C_6H_5-N=N-C_6H_4-OH$;
г) $C_6H_5-N=N-C_6H_4-CH_3$;
д) $HO-C_6H_2(O_2)_3$.

7.

Келесі диазкосылыстардың су ерітінділерін жылытқан кезде пайда болатын реакциялар теңдеулерін жазыңыз:

- а) хлорид п-толилдиазония;
б) хлорид м-бромфенилдиазония;
в) хлорид а-нафтилдиазония.
8. Алу реакцияларының теңдеулерін жазыңыз:
- а) п-хлортолуолды п-толуидиннен;
б) иодбензолды анилиннен.

9.

Толуолдан о-толилдиазонийдің хлоридін алу реакцияларының теңдеулерін және төмендегі реагенттермен осы тұз реакцияларының теңдеулерін жазыңыз:

- а) су;
б) калий иодиді;
в) метанол.

Алынған қосылыстарға атау беріңіз. Анилиннен және күкіртті ангидридтен шыға отырып,

п-нитробензойдық қышқыл синтезінің сұлбасын ұсыныңыз.

17.1.

ЭЛЕМЕНТООРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР
ЖАЛПЫ СИПАТТАМА

Көміртек атомы Мерзімділік жүйенің түге барлық элементтерімен химиялық байланыстарды жасай алады.

Молекулаларында көміртек атомы басқа элементінің атомымен тікелей байланысқан қосылыстарды **элементоорганикалық** деп атайды. Алайда көміртектің кейбір элементтерімен қосылыстары, «органогенді» (H, O, N, S) деп аталатындарды, жай органикалық деп санайды.

Құрылымына қарай ~~толық~~ элементоорганикалық қосылыстарды (элементтің барлық валенттіктері көміртек атомымен байланысуға жұмсалған) және **аралас** (элементтің валенттілік бөлігі ғана көміртек атомымен байланысуға жұмсалған, қалғандары оттегі, күкірт, азот, галогендердің атомдарымен байланысуға жұмсалған). Үлгі ретінде келесі қосылыстар бола алады:

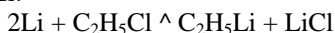
C_4H_9Li	■ толық элементоорганикалық қосылыстар
$(CH_3)_2Zn$	бутиллитий
$(CH_3)_3P$	диметилцинк
$(C_6H_5)_3P$	триметилфосфин
пентафенилфосфоран	■ аралас элементоорганикалық қосылыстар
CH_3MgI	метилмагнийидид
$CH_3PO(OH)_2$	метилфосфонды қышқыл
CH_3AsCl_2	метилдихлорарсин

Название Толық элементоорганикалық қосылыстардың атауларын радикал мен онымен байланысты элементтен құрайды: CH_3Na — метилнатрий, $(C_2H_5)_2P$ — диэтилцинк; аралас элементоорганикалық қосылыстар жағдайында: радикал, элемент және гало

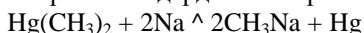
ген (немесе қалдық) атауынан құрайды: C_2H_5MgCl — этилмагнийхлорид (хлоридмагний- этил).

I топтың органикалық қосылыстары. Сілтілі металдардың органикалық қосылыстарында көміртек—метал байланысы қатты кереғар болады және олардың көбі (литийорганикалық қосылыстардан басқа) тұзды сипатқа ие ионды қосылыстар болып табылады. Олар оңай тоттанады және ауада өздері жанады; сумен, спирттермен және аминдермен жарылыспен әрекеттеседі.

Литийалкилдер алкилгалогенидтер литиймен өзара әрекеттескенде пайда болады:



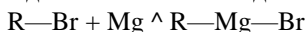
Натрийалкилдерді сынапорганикалық қосылыстардар жиі алады:



Литий- және натрийорганикалық туындылар кеңінен қолданады. Мәселен, литийбутилді бутадиенді көміртектер полимеризациясында катализатор ретінде синтетикалық каучук өндірісінде пайдаланады.

II топ элементтерінің органикалық қосылыстары. II топ элементтерінің органикалық туындыларынан магний қосылыстары өте маңызды болады, оларды органикалық синтезде көп қолданады.

Осы қосылыстарды металды магний сусыз («абсолютті») диэтилді эфир ортасындағы алкилгалогенидпен өзара әрекеттесуінде алады:



Осы реакция ~~Гриньяр реакциясы~~ деп аталады (В. Гриньяр — француз химигінің атымен, ол магнийорганикалық қосылыстарды ашқаны және қолданғаны үшін Нобель сыйлығын алған).

Магнийорганикалық қосылыстардың эфирлік ерітінділері, осы реакцияның нәтижесінде пайда болатындарды ~~Гриньяр реактивтері~~ деп атайды.

II топ элементтерінің басқа органикалық туындыларынан мырыш және сынапорганикалық қосылыстар туралы айту қажет. Осы қосылыстар көптеген органикалық заттарды алу үшін, мысалы спирттерді алу үшін пайдалануы мүмкін. Мырышорганикалық қосылыстар реакциялық қабілеттігі бойынша магнийорганикалықтан артта қалады. Қалыпты жағдайларда олар көміртек диоксидімен реакция бермейді, ылғал әсеріне сезімтал болады және ауада жиі жанады. Цинкалкілдердің сумен, спирттермен, оттегімен реакциялар көбінесе Гриньяр реактивтерімен реакцияларға ұқсас болады.

Мырышорганикалық қосылыстарды полимеризация реакцияларында катализатор ретінде пайдаланады.

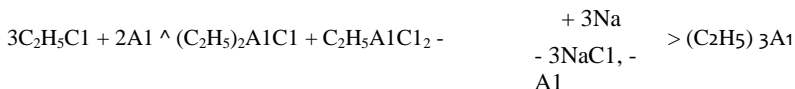
Сынапорганикалық туындылар аз химиялық белсенді болады. Алайда олар зертханалық тәжірибеде кейбір элементорганикалық қосылыстарды алу үшін қызмет етеді:



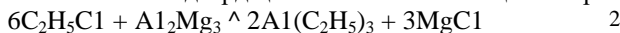
Сынапорганикалық қосылыстарда елеулі бактериялық және фунгицидті белсенділігі бар. Осы қосылыстар бар дәрі дәрімектерді (мысалы, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg})_3\text{PO}_4$), теңіз кемелерінің су астыңғы бөлшектерін балдырлардан және ұлылардан қорғау үшін қолданады. Осы мақсатпен оларды кеме корпусының су астыңғы бөлігін бояйтын бояуға қосады.

III топ элементтерінің органикалық қосылыстары. Осы қосылыстардың ортақ формуласы R_3M . осы топтың органикалық қосылыстарынан тәжірибеде алюминий туындалары — алюминийтриалкилдер тапты. Оларда жоғары реакциялық қабілеттік бар. Үшэтилалюминий $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ерекше мәнге ие; оны келесі тәсілдермен алады:

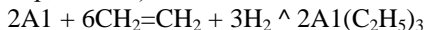
1) алкилгалогенидтердің алюминиймен өзара әрекеттесуі (өнеркәсіптік тәсіл):



2) алкилгалогенидтердің алюминий-магний қоспаларына әсері:

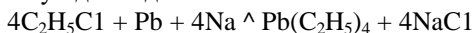


3) 120 °C температурада және жоғарлатылған қысымда тура синтез (К.Циглер, 1955 г.):



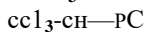
Алюминийтриалкилдер кейбір полимерлердің өндірісінде полимерлейтін агенттер ретінде тәжірибеде қолданылады.

IV, V топтар элементтерінің органикалық қосылыстары. Қорғасынорганикалық қосылыстардан ең көп таралғаны тетраэтилқорғасын $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ болып табылады, ол көптеген онжылдықтар мотор отыны үшін антидетонатор ретінде пайдаланады. Өнеркәсіпте оны натрий-қорғасын қоспасы хлорэтанмен өзара әрекеттесуінде алады:



Қорғасын- және қалайыорганикалық қосылыстар соңғы кездерде инсектицидтер мен фунгицидтер ретінде қолданылады (ауыл шаруашылығы өнімдерінің зияндыларын жою үшін, құрылыс материалдарын қорғау үшін және т.б.). Осы қосылыстардың негізінде саңырауқұлақтарға және микробтарға қарай жоғары белсенділігі бар полимерлік заттарды алуға болады. Сондықтан оларды металдар, ағаштар, бетондар, маталар мен басқа материалдарға қорғау жабындысы ретінде пайдалануға болады.

V топ элементтерінің органикалық қосылыстарынан фосфор туындылары кеңінен мәлім. Бұл — төмен алкилфосфиндер (R^nPH_2 , R^nR^m) мен фосфонды және фосфинді қышқылдардың туындылары. Көптеген фосфорорганикалық қосылыстарда жоғары физиологиялық белсенділік болады. Олардың кейбіреулері күшті жәндік жойғы ретінде, мысалы хлорофос пайдаланады:



I II OCH_3 он о

17.2.

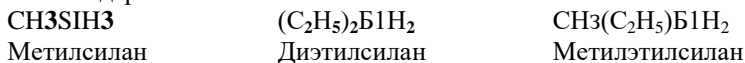
КРЕМНИЙОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР

IV топ элементтерінің органикалық қосылыстар арасында кремнийорганикалық қосылыстар ерекше орынға ие болады. Олар ауыл шаруашылығының көптеген салаларында қолданылады — машинақұрылысында, құрылыста металлургияда, ауыл шаруашылығында, медицинада және т.б. Кремнийорганикалық қосылыстарды гидрофобты заттар, гидравликалық сұйықтықтар, жоғары температуралық майлар, жылу тасығыштары, герметиктер, диэлектриктер мен эластомерлер ертінде пайдаланады. Олар әртүрлі материалдарды сіндірген кезде, әрлеу пасталарын, сылайтын заттарды және цементті, ылғалға төзімді эмальдерді, бояғыштарды, желімдерді және қатырғыштарды әзірлеген кезде керек. Ей, красок, клеев и отвердителей. Особенно широко применяют кремнийорганикалық қосылыстар құрылымдарға және құрылыс материалдарына гидрофобты қасиеттерін беру, тоттыға төзімділікті көтеру, бетондардың және темірбетондардың құрылымдардың аязға төзімділігін көтеру, бетон қоспасының пластификациясын жақсарту үшін қолданылады. Оларды ұзақ мерзімді бояғыштар мен саңылауларды жабатын материалдар ретінде пайдаланады.

Барлық кремнийорганикалық қосылыстар екі үлкен топқа бөледі: төмен молекулярлық және жоғары молекулярлық.

Төмен молекулалық кремнийорганикалық қосылыстарға келесілерді жатқызады:

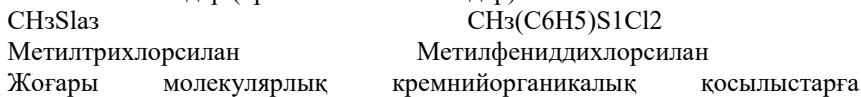
- алкилсиландар:



- алкоксисиландар (ортокремний қышқылдың эфирлері)

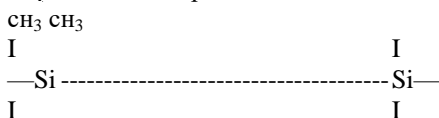


- алкилгалогенсиландар (органогалогенсиландар)

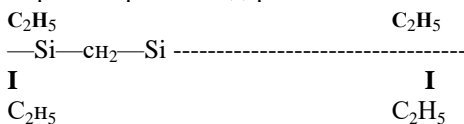


төмендегілерді жатқызады:

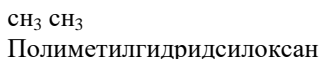
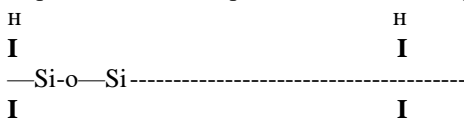
- полиорганосиландар



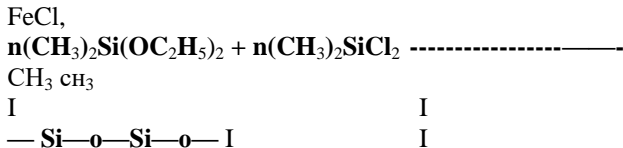
- полиорганокарбосиландар



- полиорганосилоксандар (немесе силикондар)



3. Алкилалкоксисиландар алкилхлорсиландармен өзара әрекеттесуі (гетерофункционалдық поликонденсация):

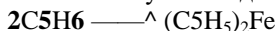


17.3.

АУЫСПАЛЫ МЕТАЛДАРДЫҢ ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ КЕЙБІР ӨКІЛДЕРІ

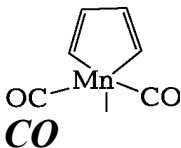
Ауыспалыларға 21 — 30 (скандиядан бастап мырышқа дейін), 39 — 47 (иттрийден бастап күміске дейін), 71 — 80 (лютецийден бастап сынапқа дейін) реттік нөмірлермен металдар жатады. Осы элементтердің көбі қалыпсыз құрылыммен органикалық қосылыстарды құрайды. Осы текті қосылыстардың үлгілері ретінде дициклопентадиенилтемір (ферроцен) бола алады; оның құрамы $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Pv}$, темір атомы арқылы бір бірімен қосылған көміртектің бес атомынан екі топтаманы білдіреді. Сыртқы түрі — тотты түсті кристалдар; $t_{\text{н.а.}} = 174^\circ\text{C}$. Ферроцен 250°C температурада бөлінбей қайнайды, органикалық еріткіштерінде ериді.

Ферроценді 300°C температурада темір ұнтағымен циклопентадиен буларын өткізіп алуға болады:



Ферроценде хош иісті қосылыстар қасиеттері бар.

Трикарбонилциклопентадиенилмарганец

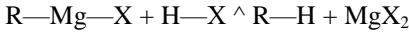
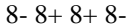


Отынның октанды санын көтеру үшін антидетонациялық қосынды ретінде пайдаланады. Ол қазіргі кезде кеңінен қолданатын тетраэтилкорғасынмен салыстарғанда азырақ улы болады.

17.4.

МАГНИЙОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР

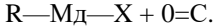
C—Mд байланысы көміртек атомында ішінара теріс зарядын шыға отырып кереғар, оның нәтижесінде алмастыру реакцияларында



және қосылу реакцияларында нуклеофильдік және негізгі сипатты білдіреді.

8- st-

8- гл&4/ \ /OMдX

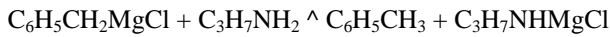


'R

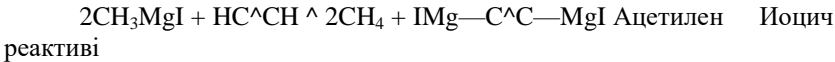
Гриньяр реактивтерінің кейбір типтік реакцияларын қараймыз.

1. Көміртектер пайда болғанда, сумен өзара әрекеттесу:

2. Функционалдық топта сутектің жылжымалы атомы бар қосылыстармен реакциялар — спирттер, қышқылдар, аминдер, фенолдар, аммиак:



3. Көміртек атомында сутектің жылжымалы атомы бар қосылыстармен реакциялар:



реактиві



сн.+ 0

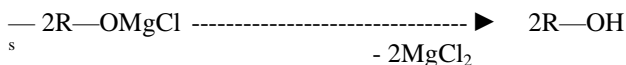
CH-Mgl

Циклопентадиен

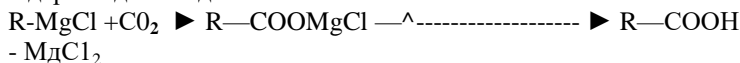
Ци

Осындай реакцияда пайда болатын қосылыстарды көміртекпен байланысты магний атомы бар болады. Олар кәдімгі магнийорганикалық қосылыстар болып табылады, оларға тән барлық реакцияларға кіреді.

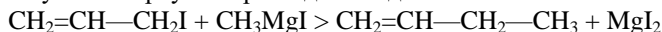
4. Гриньяр ерітінділерінің жұмсақ жағдайларда тоттануы — кейінгіде спирттерге айналатын пероксидті қосылыстар пайда болады:



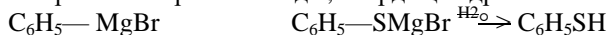
5. Көміртек Гриньяр реактивтеріне қосу. Кейінгі бөлінуде карбонды қышқылдар пайда болады:



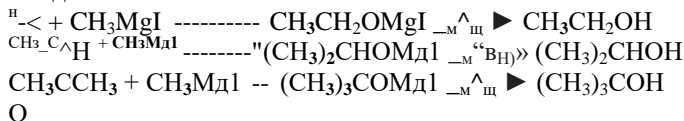
6. Вюрц реакциясының типі бойынша алкилгалогенидтермен өзара әрекеттесу — көмірсутектер пайда болады:



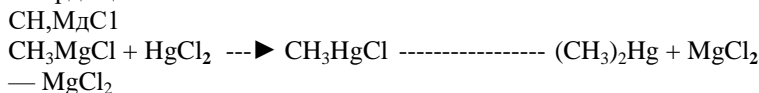
7. Күкіртпен өзара әрекеттесу — күкірт әсерінде магнийорганикалық қосылыстар тиолаттарға айналады, олардың гидролизі тиолдарды береді:



8. Магнийорганикалық қосылыстардың альдегидтер мен кетондармен өзара әрекеттесуі спирттердің пайда болуына әкеп соқтырады. Формальдегидпен осы жағдайларда басқа альдегидтер мен кетондарды пайдалана отырып, бастапқы спирттерді алуға болады — тиісінше екінші және үшінші спирттерді алуға болады:

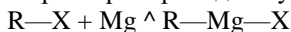


9. Басқа элементорганикалық қосылыстардың, мысалы, сынапорганикалық қосылыстардың синтезі:



Сонымен, магнийорганикалық қосылыстардың көмегімен әртүрлі кластардың органикалық заттардың көптеген санын алуға болады.

Магнийорганикалық қосылыстарды алу үшін металды магнийдің бөлшектерін суық (абсолютті) диэтилді эфирмен жабады және осы қоспаға бірте бірте галогеналканды, мысалы, иодметанды қосады. Реакция барысында магний бірте бірте ерітіндіге ауысады. Үдеріс келесі сұлба бойынша өтеді



Диэтилді эфир осы реакции жай ерітіндіргіш болып табылмайды. Ол магнийорганикалық қосылыстармен эфират деп аталатын кешендерді шығарады.

Магнийорганикалық қосылыстарды алынған ерітінділерден бөлмейді; синтезді осы ерітінділерге тоттануды қоса отырып, өткізеді. Ауа оттегі магнийорганикалық қосылыстарды оңай тоттандырады; тоттанудан қорғау ауаны шығаратын эфирлік булары қызмет етеді.

17.5.

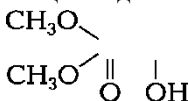
ФОСФОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР

Фосфор — Мерзімділік жүйенің бесінші топ элементі, азот аналогы. Осы элементтердің органикалық туындалары арасында белгілі ұқсастық байқалады, мысалы: $R-NH_2$ — бастапқы аминдер, $R-PH_2$ — бастапқы фосфиндер. Аминдер секілді фосфиндер тұз қышқылдарымен келесіні бере алатын негіз болып табылады:

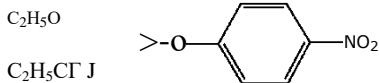


Фосфорорганикалық қосылыстар арасында күшті физиологиялық әсері бар заттардың үлкен саны кездеседі. Осыған орай, фосфордың органикалық қосылыстарын жәндікжойғы, емдік дәрі дәрмектер және т.б. ретінде қолданылады.

Хлорофос — әсері кең жәндікжойғы; жауануарлар мен адамдар үшін салыстырмалы аз ұлы:



Трифен — түйісу әсері бар жәндіжоғы:



БАҚЫЛАУ ТАПСЫРМАЛАРЫ

- Келесі қосылыстардың құрылымдық формуларын жазыңыз:
 - диизопропилцинк;
 - трет-бутилцинкбромид;
 - бензилнатрий;
 - аллилмагнийбромид;
 - дифенилмагнийиодид;
 - тетраметилсвинец;ж) этилртутьиодид; з) диизобутилртуть.
- Келесі заттармен этилмагнийиодидтің реакцияларының теңдеуін жазыңыз: а) су; б) бромэтан; в) пропилді спирт; г) ацетилен.
- Келтірілген галоген туындыларын магниймен абсолютті диэтил эфирінде және кейінгіде су әсерінде реакцияларын жасағанда, қандай көміртектерді алуға болады: а) изопропилиодид; б) трет-бутилбромид?
- Келесі заттардың өзара әрекетінде алынған өнімдердің гидролизінде қандай қосындылар пайда болады:
 - $C_6H_5MgBr + C_6H_5CHO$;
 - $CH_3MgI + (C_2H_5)_2CO$?
- Изопропилмагнийхлоридтің келесі заттармен (кейінгі гидролизбен) реакциясында қандай қосындылар пайда болады: а) формальдегид; б) ацетальдегид; в) ацетон?
- Келесі қоспаларды жылытқан кезде қандай заттар пайда болады: а) бромэтан және этилмагнийбромид; б) трет-бутилхлорид және метилмагнийхлорид?
- трет-бутилмагнийбромидтің келесі реагенттермен өзара әрекеттеуінде қандай өнім алынатынын көрсетіңіз: а) су; б) этанол; в) пропанол-2; г) аммиак; д) күкіртті қышқыл; е) ацетилен.
- Циклопентадиенге метилмагнийиодидпен, содан кейін ацетонмен және содан кейін сумен әсер еткенде қандай қосындылар пайда болады?
- Формальдегидтен қандай спирттерді алуға болады, егер реакцияға келесі Гриньяр реактивтері алынған болса:
 - трет-бутилмагнийбромид;
 - аллилмагнийбромид;
 - фенилмагнийбромид?

I**V****ТАРАУ**

Физический органический химиядан

**ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛДЫҚ
ОРГАНИКАЛЫҚ
ҚОСЫЛЫСТАР**

Молекуларында бірнеше әртүрлі функционалдық топтар бар органикалық қосылыстарды *гетерофункционалдық*, немесе *әртекті функционалдық топтармен қосылыстар* деп атайды, осындай заттар ерекше назарға бөлінеді. Дәл осылар органикалық химияның жалпы теоретикалық мәселелер қатарын қарастыруға қолайлы үлгі болып табылады — функционалдық топтардың өзара әсері етуі, таутомерия, кеңістік изомерия. Гетерофунк-

ционалдық қосылыстар арасында тәжірибеге маңызды заттар көп болады.

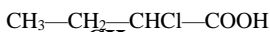
18.1.

АЛЬДЕГИДО- ЖӘНЕ КЕТОҚЫШҚЫЛДАР
ГАЛОГЕНАУЫСТЫРАТЫН ҚЫШҚЫЛДАР

Галогенауыстыратын қышқылдарға бір кезде галоген атомдары мен карбоксильдік топ бар қосылыстарды жатқызады.

Изомерия. Галогенауыстыратын қышқылдар жағдайында құрылымдық изомерияның үш типі білдіру мүмкіндігін ескеру қажет: көміртекті қаңқаның изомериясы, галоген атомының орналасу изомериясы, функционалдық топтар өзара орналасу изомериясы. Бұл изомерлердің көптеген саны болуын шарттайды. Мәселен, $C_4H_8O_2$ құрамды екі қышқыл — майлы және изомайлы белгілі, $C_4H_7O_2$ хлорауыстыратын қышқылдар жағдайында изомерлер саны беске дейін өседі.

Номенклатура. Барлық гетерофункционалдық қосылыстардың атауылары заманауи халықаралық номенклатураға сәйкес қосымша функционалдық топты сипаттайтын қосындысымен көп функционалдық қосылыстардың атаулары мен осы топтың орнын көрсететін сан немесе грек әріпі негізінде құрайды. Осындай атауларымен хлорбутанды қышқылдар үлгісінде танысуға болады:



$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ a\text{-Хлормайлы қышқыл} \end{matrix}$

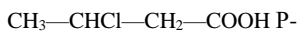


$\begin{matrix} I \\ | \\ Cl \end{matrix}$

у-Хлормайлы қышқыл

а-Хлоризомайлы

қышқыл



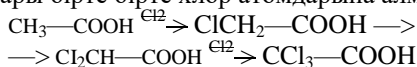
Хлормайлы қышқыл



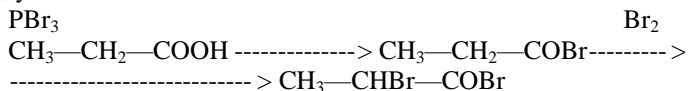
$\begin{matrix} I \\ | \end{matrix}$

β-Хлоризомасаяная кислота

алу тәсілдері. 1. Сутек атомын шекті карбонды қышқылдарда галоген атомына алмастыру. Күкірті қышқылмен хлорлаған кезде —CH₃ тобының сутек атомдары бірте бірте хлор атомдарына алмасады:

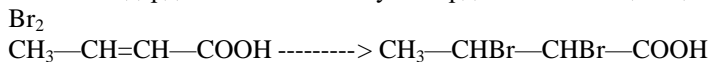


2. Қышқылдарды және олардың туындыларын Н.Д. Зелинский әдісімен бромдау:



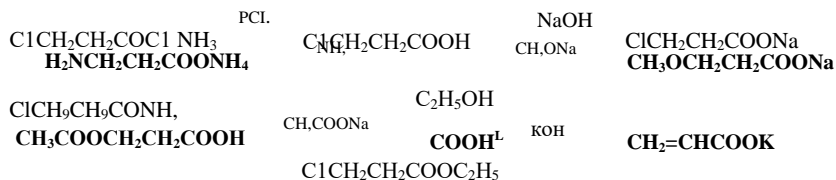
Галоген карбоксильдік топқа қарай а-жағдайына кіріседі.

3. Галогендерді немесе галогенсутектерді шекті емес қышқылдарға қосу:



Галогенсутек акрилді қышқылға және оның аналогтарына р-галогенді-алмастырған қышқылдар пайда болуымен Марковников ережесіне қарсы қосылады.

Химиялық қасиеттер. 1. Галогеналмастырылған қышқылдардың карбоксилдік топтары бойынша реакциялар:

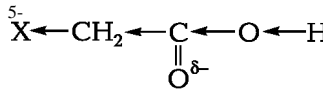


2. Галоген атомы бойынша реакциялар:

3. Галогеналмастырылған қышқылдардың индуктивтік әсері. Өйткені Поскольку совместное действие атома галоген атомы мен карбонильдік топтың ортақ әрекетімен олар арасында орналасқан көміртек атомында

^C=O күрайды,

елеулі оң заряды, карбоксильдік топтың қышқылды қасиеттері ұлғаяды. Бұндайда, галоген атомының теріс индуктивтік әсері пайда болады (-/-эфект) Индуктивтік әсер иодтан фторға қарай ауысқанда, сондай ақ молекулада



галоген атомдарының саны ұлғайғанға қарай өседі.

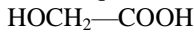
Галогеналмастырылған қышқылдардан ең көп тәжірибелік мәнге хлоркүкіртті қышқыл OCH_2COOH ие болады. Оны күкіртті қышқылмен көптеген мөлшерлерде хлорлаумен алады және органикалық синтезде қолданады, атап айтқанда в частности при получении красителя индиго бояғышын, сондай ақ арам шөпті жоятын гербицид—заттарды алу үшін пайдаланады.

18.2.

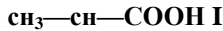
Гидроксиқышқылдар

Гидроксиқышқылдар (оксиқышқылдар) — екі функционалдық топ — карбоксильдік және спирттік топтары бар органикалық қосылыстар болып табылады. Үлгі ретінде гидроксикүкіртті немесе гликольді қышқыл $\text{HOCH}_2\text{—COOH}$ бола алады.

Гидроксиқышқылдарды карбоксильдік топтар саны бойынша және гидрокситоптар саны бойынша жіктеуге болады:

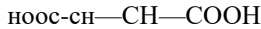


Гидроксиэтанды (гликольді)қышқыл



он

2-Гидроксипропанды (сүт) қышқыл



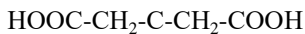
I I

он он

2,3- Дигидроксибутандионды (шарап) қышқылы



I



I

он

3-Гидрокси-3-карбокспендандионды (лимон) қышқылы

Номенклатура. Гидроксикышқылдарда әдетте тривиалдық атаулары болады (сүт, алма, лимон және т.б.). Жүйелі номенклатураға сәйкес оларды *гидрокси-* қосындысын қоса отырып және буында гидрокситоптың орнын көрсете отырып, карбонды қышқылдар деп атайды. Нумерациясын карбоксильдік топтың көміртек атомынан бастайды. Тиімді номенклатураға сәйкес гидрокситоптың орнын грек әліпбиінің әріптерімен белгілейді (а, р, у және т.б.), Мысалы:

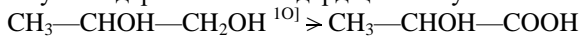
Изомерия. Изомерияның гидроксикышқылдар жағдайында көміртекгі

$\text{CH}_3-\overset{\text{a}}{\text{C}}\text{H}(\text{OH})-\overset{\text{b}}{\text{C}}\text{OOH}$	$\text{HOCH}_2-\overset{\text{a}}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{b}}{\text{C}}\text{OOH}$	3-
$\text{CH}_3-\overset{\text{a}}{\text{C}}\text{H}(\text{OH})-\overset{\text{b}}{\text{C}}\text{OOH}$	2-гидроксипропанды, а-гидроксипропионды	в-
$\text{CH}_3-\overset{\text{a}}{\text{C}}\text{H}(\text{OH})-\overset{\text{b}}{\text{C}}\text{OOH}$	3-гидроксипропанды, в-гидроксипропионды	
$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	4-гидроксипропанды, у-гидроксипропионды	
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-метил-2-гидроксипропанды, а-гидроксиизомпропионды	
$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-метил-3-гидроксипропанды, в-гидроксиизомпропионды	

буынның изомериясымен анықталады, сондай ақ спиртті және карбоксильдік топтардың өзара орналасуымен анықталады:

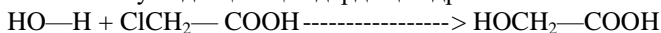
Құрылымдық изомериядан басқа гидроксикышқылдарға тағы бір изомерияның түрі тән болады — оптикалық немесе айналы изомерия, ол 18.3.бөлімде қарастырылады.

Алу тәсілдері. 1. Гликольдердің тоттануы:



Пропиленгликоль а-Гидроксипропионды қышқыл

2. Галогентуынды қышқылдардың гидролизі:



-HCl

Гидроксикүкіртті қышқыл

3. Гидроксинитрилдің сілтілі ортадағы гидролизі:

ОН

HCN

I 2H₂O



н

Физикалық қасиеттері. Бір негізгі гидроксикқышқылдар сироп тәрізді немесе қатты заттар болып табылады. Екі негізгі гидроксикқышқылдар — қатты кристалды қосылыстар болып табылады, олардың суда ерігендігі карбонды қышқылдарға қарағанда, жоғары болады. Олар карбонды қышқылдардан көміртектің сондай санымен балқу және қайнаудың жоғарырақ температураларымен айырмашылық жасайды. Гидроксикқышқылдар үшін қышқылды қасиеттері қаттырақ білдірілген.

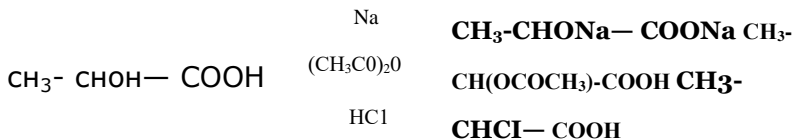
Химиялық қасиеттер. Гидроксикқышқылдар жағдайында химиялық қасиеттер карбоксильдік және гидроксильдік топтар болуымен анықталады.

1. Карбоксильдік (қышқылды) топ бойынша қасиеттер — тұздар, күрделі

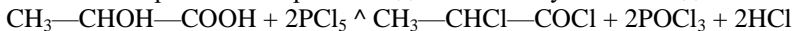
NaOH эфирлер, амидтер мен т.б. пайда болады:



2. Спирттік топ бойынша қасиеттер — алкоголяттар, жай эфирлер мен галогентуындылар пайда болады:

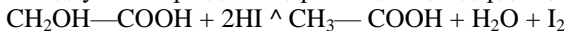


Сүт қышқылына хлоридпен P₀₅ әсер еткенде галоген атомына екі гидрокситоп — спиртті және карбоксильдік топ алмасуы бола алады:



3. Гидроксикқышқылдардың ерекше қасиеттері спиртті және карбоксильдік топтардың өзара әсерімен шартталған:

■ иодсутек әсерінде α-гидроксикқышқылдарды қайта қалпына келтіру:





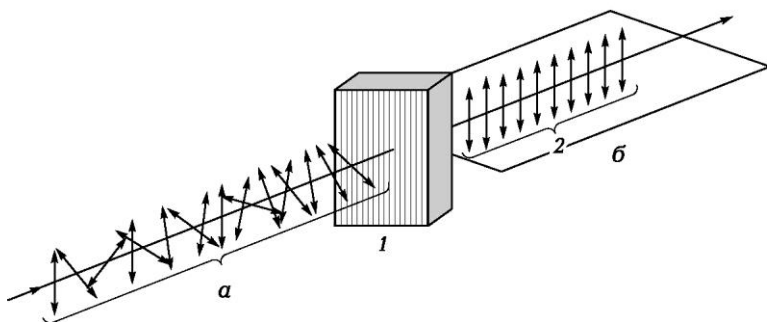
бөлінуі:

ОПТИКАЛЫҚ ИЗОМЕРИЯ

Оптикалық изомерия кеңістік изомерияның (стереоизомерияның) жеке жағдайы болып табылады.

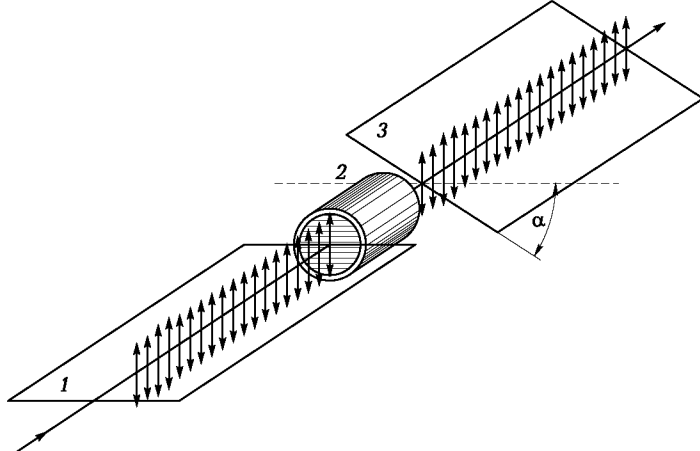
Егер кәдімгі жарықтың жолында поляризатор қойса, полярленген жарықтың сәулесін аламыз. Полярленген жарықтың ауытқулар жазықтығына перпендикулярлы жазықтықты аламыз, оны поляризация жазықтығы деп атайды (18.1, 18.2 сурет).

кейбір органикалық қосылыстар жарық поляризациясының жазықтығын айналдыруға қабілеттері болғаны анықталды (Ж. Б. Био, 1815 ж.). осындай қосылыстарды *оптикалық белсенді* деп атайды; олар екі оптикалық изомер түрінде болады. Осы изомерлердің біреуі поляризация жазықтығын оңға қарай (+), басқасы — сол бұрышта солға қарай (-) бұрайды. Осындай изомерлерді *антипод* немесе *энантиомер* (грек тілінен *επι^ιο* — кереғар) деп атайды. Сол және оң изомерлердің тең санынан тұратын қоспаны *рацемат* деп атайды және (±) белгімен немесе латынша әріппен *r* белгілейді. Рацемат оған кіретін изомерлердің оптикалық белсенділігі өзара өтегендіктен оптикалық белсенді емес.



18.1. сурет. Кәдімгі (а) және полярленген (б) жарықтағы электромагниттік ауытқулар:

1 — Николь призмасы; 2 — поляризация жазықтығы



18.2. сурет. Поляриленген жарық оптикалық белсенді заттан өткенде поляризация жазықтығының бұрылысы:

1 — поляризацияның бастапқы жазықтығы; 2 — оптикалық белсенді зат; 3 — жарық оптикалық белсенді заттан өткеннен кейін α бұрышына бұрылған поляризация жазықтығы

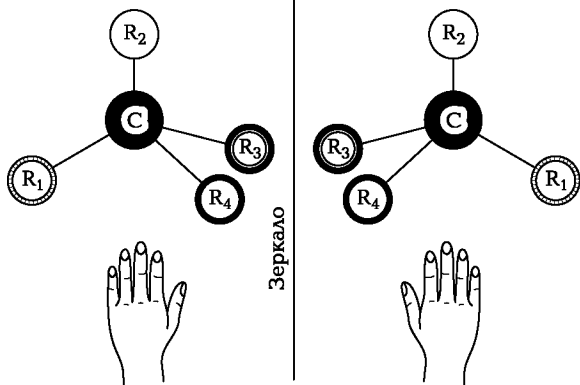
Я.Вант-Гофф пен А.Ле-Бель (1874 ж.) теориясына сәйкес оптикалық қосылыстар, молекулалары асимметриялық құрылымы бар қосылыстар белсенді болады. Осындай молекулалардың құрамына *көміртектің асимметриялық атомы кіреді* — атомның барлық төрт валенттігі әртүрлі атомдармен немесе атомдар топтарымен байланысуға жұмсалады (18.3 сурет).

Көміртектің асимметриялық атомдарымен заттар екі кеңістік изомер түрінде бар болады. Осындай изомерлер *кеңістік* немесе *оптикалық* деп атайды. Кеңістік формаларды салғанда олардың толық алмасуына қол жеткізуге болмайды (18.4 сурет).



18.3. сурет.

Көміртектің асимметриялық атомының үлгісі: а — тетраэдрикалық; б — шарбелдік



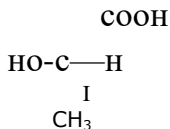
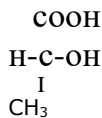
18.4. сурет. Оптикалық изомерлердің үйлесімсіздігі

Кеңістікте үйлесуге болмайтын және бір біріне өзінің айнадағы көрсетілімі сияқты қатынасатын молекулаларды *хиральді* деп атайды (грек тілінен *cheir* — қол). Молекулада көміртектің бірнеше асимметриялық атомы бола алады.

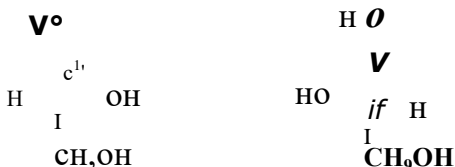
Молекуладағы көміртектің асимметриялық саны n және оптикалық изомерлер саны N арасында тәуелділік бар: $N = 2^n$.

Ооптикалық белсенді заттарды суреттеген кезде әдетте Э. Фишер ұсынған проекциялық формулар пайдаланады. Олар қағаз жазықтығына оптикалық белсенді заттың молекуласына сәйкес келетін тетраэдрикалық үлгілер проекциясын білдіреді:

Сүт қышқылы



Оптикалық изомерлер айналу белгісімен ғана емес көміртектің ассимметриялық атомында C^* алмастырғыштар орналасуымен, яғни конфигурациясымен ерекшеленеді. Гидрокситобы проекциялық формулада көміртектің ассимметриялық атомынан оң жағында орналасқан оптикалық белсенді қосылыстар D-қатарға жататынды, сол жақтағы — L-қатарға жататынды шартты қабылданды. Осындай стандарт ретінде глицеринді альдегид таңдалған болатын (М. А. Розанов, 1906 ж.):

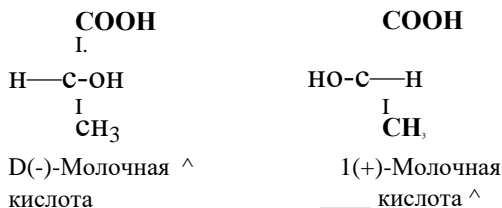


$D(+)$ -Глицеринді альдегид $L(-)$ -
Глицеринді альдегид

D және *L* белгілері поляризация жазықтығының айналу бағытын көрсетпейді, тек салыстырмалы кеңістік топтар орналасуы туралы ақпараттандырады.

Оптикалық белсенді заттардың біреуі сүт (α-гидроксипропионды) қышқыл $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—COOH}$ болып табылады. Оның молекуласында бір көміртектің ассимметриялық атомы бар, сондықтан сүт қышқылы үш формада болады: оңға айналатын $L(+)$, солға айналатын $D(-)$ және оптикалық белсенді емес (рацемат) (\pm) :

Рацемат

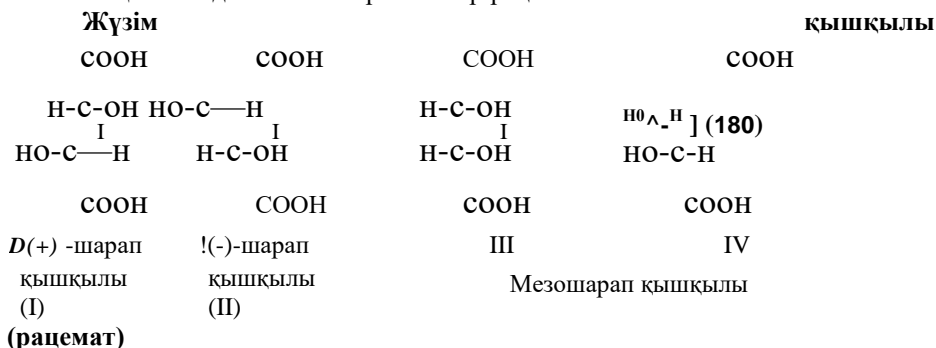


Оңға айналатын сүт қышқылы L-қатарға жатады, ал солға айналатын D-сүт қышқылы болып табылады.

Стереоизомерлер поляризация жазықтығын айналдыру белгісінен басқа бір бірінен ешбір айырмашылықтары жоқ; олардың химиялық және физикалық қасиеттері бірдей. Сол кезде рацематтар белсенді стереоизомерлерге қарағанда физикалық қасиеттері басқаша болады.

Сонымен, егер молекулада көміртектің бір ассимметриялық атомы болса, ол әрқашанда хиральды (оптикалық белсенді) болады. Алайда, молекулада осындай атомдарының көптеген санында бұл міндетті емес болады. Мысалы, шарап қышқылында көміртектің екі ассимметриялық атомы болады.

Сондықтан төрт оптикалық изомер және екі рацемат болуын күту қажет. Іс жүзінде шарап қышқылында екі оптикалық белсенді изомер бар, бір оптикалық белсенді емес изомер және бір рацемат:

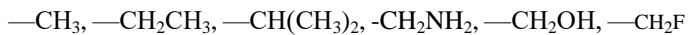


I және II құрылымдары бір бірінің айналы суреті болып табылады, демек *оптикалық антиподтар*. III және IV құрылымдар парақ жазықтығына перпендикулярлық белағаштан 180° градусқа айналғанда түйеседі, яғни олар бір бірін қайталайды және ұқсас болады. Сонымен бір де бір қышқыл мезошарап қышқыл деп аталады. Молекуланың бір бөлігі көміртектің ассиметрикалық атомы оңға айналуы қамтамасыз етеді, ал молекуланың басқа бөлігі көміртектің ассиметрикалық атомы солға айналуы қамтамасыз етеді. Нәтижесінде молекула ішіндегі өтем болады. Ол оптикалық белсенді изомерлерге бөліне алмайды.

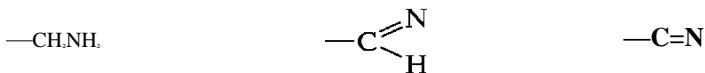
Оңға бұрылатын және солға бұрылатын шарап қышқылдарынан тұратын рацематты жүзім қышқылы деп атайды. Осы қышқыл де оптикалық белсенді емес, алайда антиподтарға бөліне алады: оңға бұрылатын (+) шараптасты қышқыл, ол табиғатта кездеседі (L-шарапты), және солға бұрылатын (-), жүзім қышқылы бөлінгенде алынады (D-шарапты).

Көміртектің ассиметрикалық атомының алмастырғыштарын дәл белгілеу үшін R,S-номенклатураны қолданады, ол IUPAC ережелеріне кіреді. Сол үшін атомдар үлкендігінің қатарын енгізеді. Үлкендігін анықтау негізінде Мерзімділік жүйедегі элементтің атом нөмірі болады. Сонымен, ең кішкентай атом мен алмастырғыш сутек болып табылады, содан кейін Li, Be, B, C, N, O, P, ...

Ассиметрикалық орталықпен байланысты бірдей атомдар жағдайында, алмастырғыштың үлкендігін атомдардың «екінші қабығы» анықтайды. Мысалы, топтардың үлкендігі қатарда ұлғаяды:



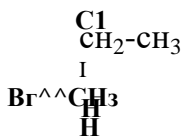
Байланыстардың әртүрлі типімен топтар жағдайында, үлкендігі қатарларда ұлғаяды:



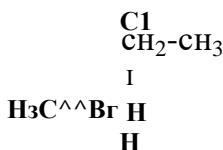
RS-номенклатураны қолдану үшін бақылаушыны ойында көміртектің ассиметриялық атомының ортасына орналастыру қажет. Бақылаушының көзі көміртек белағашынан көреді — кішкентай алмастырғыш, әдетте бұл C—H байланысы. Үш алмастырғыш қатарда үлкеннен бастап кішіге дейін орналасатынын талдайды. R-конфигурация жағдайында осы тәртіп сағат тілі бойынша қозғалыс бағытына сәйкес келеді, S-конфигурация жағдайында — сағат тіліне қарсы орналасады.

Төменде келтірілген молекулалар бақылаушы C—H белағашы бойынша көретіндей бағытталған. Бромфторхлорметан үшін үлкеннен бастап кішіге дейін тәртіп Br, Cl, F қатарына сәйкес келеді, ал 2-бромбутан үшін — Br, CH₃CH₂—, CH₃—. Сондықтан, энантиомерлер (оптикалық изомерлер), сол жақта орналасқандар R-, ал оң жақтан — S-конфигурациясына сәйкес келеді:

R-Бромфторхлорметан S-Бромфторхлорметан
Органикалық қосылыстың молекуласында екі көміртектің



R-2-Бромбутан



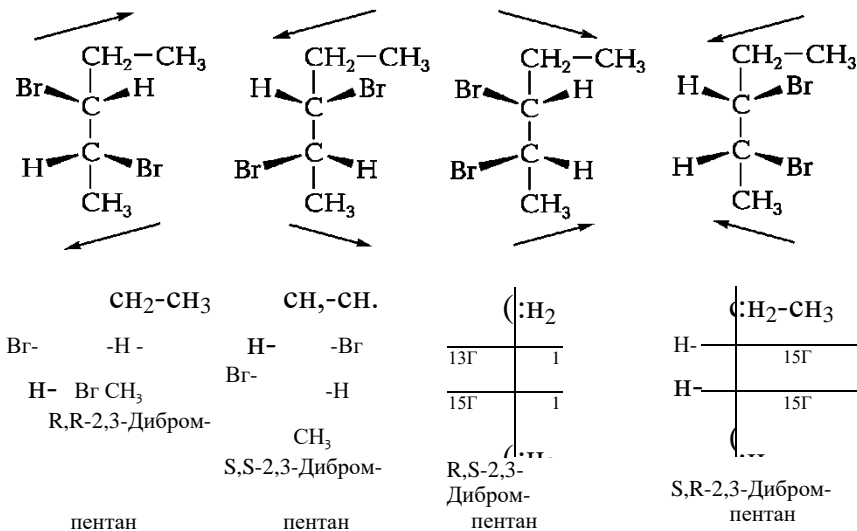
S-2-Бромбутан

ассиметрикалық отмы болуы мүмкін, мысалы 2,3-дибромпентан



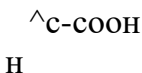
2,3-дибромпентан үшін конфигурациялардың келесі комбинациялары мүмкін болады: *R,R-*, *R,S-*, *S,R-*, *S,S-*. Сондықтан, төрт стереоизомер болады:

АЛЬДЕГИДО- ЖӘНЕ КЕТОҚЫШҚЫЛДАР

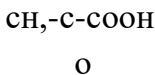


Альдегидо- және *кетоқышқылдар* — құрамына карбоксильдік топпен бірге альдегидтік немесе кетондық топ кіретін қосылыстар болып табылады.

Альдегидқышқылдардың ең қарапайым өкілі глиокса-солғы қышқылы, кетоқышқылдардың — пирожүзім қышқылы болып табылады:



2-Оксоэтанدى (глиоксалды) қышқыл

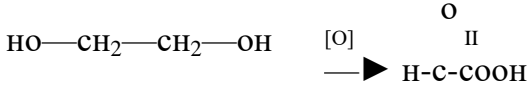


2-Оксопропанды (пирожүзім) қышқылы

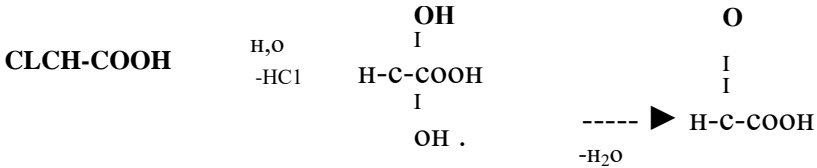
Карбоксильдік және альдегидтік немесе кетондық топтардың өзара орналасуына қарай α -, β -, γ -оксоқышқылдар және т.б. ерекшеленеді.

Номенклатура. Жүйелік номенклатураға байланысты оксоқышқылдардың атауы *оксо-* қосындысынан және карбонильдік топтың оттегі атомы байланысты көміртек атомының нөмірін көрсете отырып, тиісті карбонды қышқылдың жүйелік атауынан құрылады:

Альдегид- және кетоқышқылдар атауы үшін жиі тривиалдық атауларын пайдаланады, мысалы:

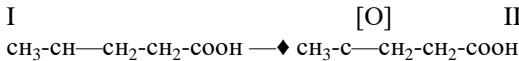


2. Дигалогеналмастырылған қышқылдардың гидролизі:

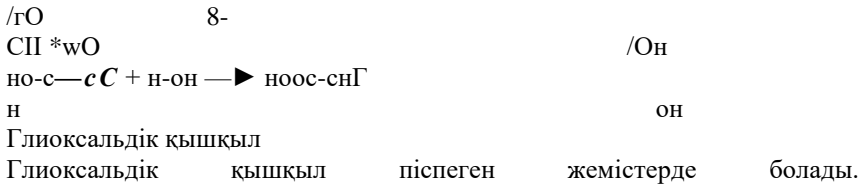


Алу тәсілдері. 1. Гликольдердің тотануы:

3. Гидроқышқылдардың тоттануы:

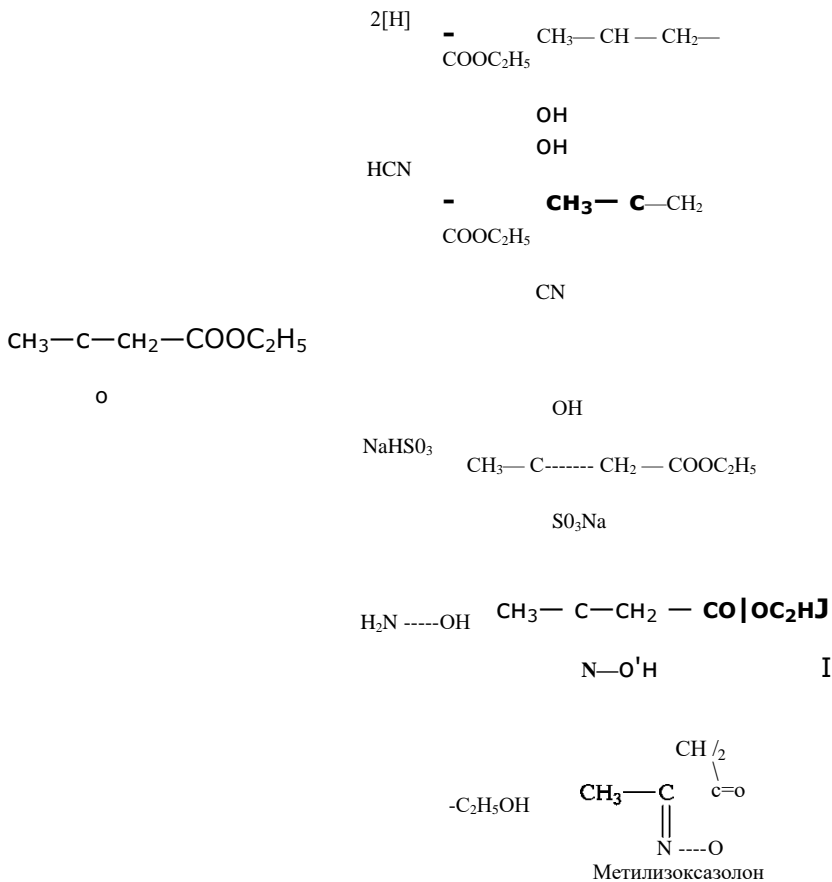


Кейбір өкілдері. 2-Оксозанды (глиоксалды) қышқыл OHC-COOH — бұл α -альдегидоқышқыл, ол сироп тәрізді сұйықтық ретінде болады ($t_{\text{қип}} = 98^\circ\text{C}$). Тек гидрат түрінде ғана мәлім болған, бұл алдегид тобының жоғары поляризациясымен байланысты (көрші карбоксильдік топ әсерімен):



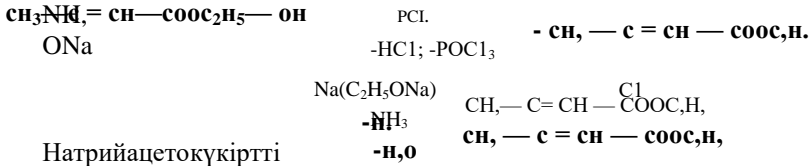
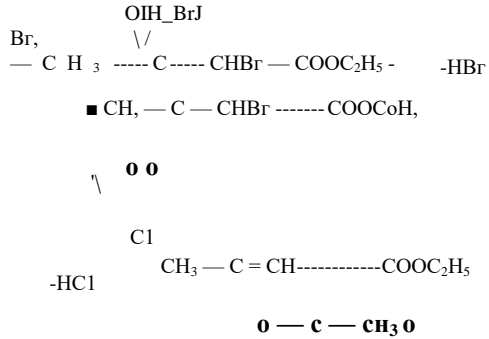
2- *Оксопропанды (пирожүзім) CH₃—CO—COOH қышқылы* —а-кетоқышқылдардың өкілі. Бұл суда жақса араластырылатын күкіртті қышқыл иісімен сұйықтық (t_{кип} = 165 °С) болып табылады. Табиғатта кенінен таралған. Пирожүзім қышқылы заттар алмасуында маңызды рөл атқарады (ақуыз аминқышқылдарының бөлуінде және билсинтезінде).

3- *Оксобутанды (ацетокүкіртті) CH₃—CO—CH₂—COOH қышқыл* — р-кетоқышқылдардың өкілі. Өте тұрақсыз сироп тәрізді сұйықтық, суда жақсы араластырылады. Әлсіз жылытқан кезде ацетонға және СО₂ бөлінеді. Осы қышқылдардың туындыларынан оның этилді эфирі— ацетокүкіртті эфир ең көп мәнге ие болады.



Метилизоксазолон

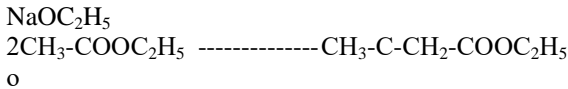
18.5. сурет. Ацетоқышқылды эфирдің кетон формасының қатысуымен реакциялар



Натрийацетокүкіртті
эфир

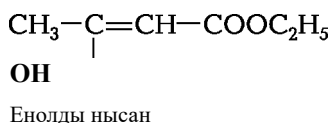
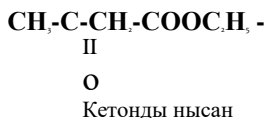
18.6. сурет. Ацетокүкіртті эфирдің енолды формасының қатысуымен реакциялар

Ацетокүкіртті қышқылдың этил эфiрi (ацетокүкірттi эфир) CH₃—CO—CH₂—COOC₂H₅ — жағымды иісі бар, суда араласпайтын жылжымалы сұйықтық (t_{кип} = 181 °С, ішінара бөлінуімен қайнайды). Жылжымалы тепе теңдігінде орналасқан екі изомерлік нысандардың қоспасы болып табылады. Гейтер—Клайзеннің күрделі эфирлік конденсациясынан алады:



Эфирді көптеген емдік дәрі дәрмектерді синтездеу үшін (амидопирин, акрихин және т.б.), сондай ақ түрлі түсті фотосурет үшін кейбір бояғыштарды алу үшін қолданады.

Ацетокүкіртті эфир екі формада — кетонды және енолды (*кето-енолды таутомерия*):



Тепе теңдікте орналасқан және өздігінен бір біріне ауысуға қабілетті бір заттың екі изомерлік формалардың осындай бар болуын *таутомерия* деп атайды.

Кетонды форма қатысуымен реакциялар 18.5 суретте келтірілген, енолды форма қатысуымен — 18.6 суретте келтірілген.

Ацетокүкіртті эфирінің енолды формасы темір хлоридімен (Ш) FeCl₃ сапалы реакцияны береді. Бұндайда, қызыл түске боялған кешенді тұз пайда болады.

Ацетокүкіртті эфирді органикалық синтезде кеңінен қолданады.

БАҚЫЛАУ ТАПСЫРМАЛАРЫ

1. Келесі қосылыстардың құрылымдық формуларын жазыңыз:

- а) 2-оксициклопропанкарбонды қышқыл; б) 3-окси-2- метилпентанды қышқыл; в) 4-окси-2-этилмайлы қышқыл;
г) 3-формилциклогексанон; д) 2,4-диоксibenзойдық қышқыл; е) 2-меркаптоэтиламин.

2. Изомерлік а- және р-броммайлы қышқылдардың синтезінің тәсілдерін ұсыныңыз.

3. C₅H₁₀O₃ құрамды барлық изомерлік қышқылдардың құрылымдық формуларын құраңыз, оларды атаңыз. Осы қышқылдарды функционалдық топтардың орналасқан орнына қарай типтерге бөліңіз.

4. Барлық изомерлік оксипропиондық қышқылдардың формуларын жазыңыз. Осы заттардың изомерия ерекшеліктері қандай?

5. Формулары төменде келтірілген қосылыстар арасында стереоизомерлік формада болуы қабілетті заттарды табыңыз, осы нысандардың санын анықтаңыз:

а) ;

II

CH₃ OH

б) HOOC-CH_a-CHC₁-COOH;

в) HOOC-CHC₁-CHV_г-COOH;

г) C₆H₅-CHV_г-COOH;

д) ;

II

OH

OH

СН₃

е) $C_6H_5-C-COOH$;

I

ОН

ж) $C_6H_5-CH-C-O-CH-C_6H_5$;

I

II

I

ОН О

СН₃

С_nH₅

з) **СН₃-СН₂-С-СООН**

ОН

Қанша изомерлік альдегидо- және кетоқышқылдарды $C_5H_{10}O_3$ құрамды изомерлік оксикқышқылдардың тоттануында алуға болады? Оларды атаңыз.

19.1.

КӨМІРТЕКТЕР

ЖАЛПЫ СИПАТТАМА

Көміртекттер — $C_nH_{2n}O_m$ құрамды бірінші дәрежелі биохимиялық мәнгері заттар, тірі табиғатта кеңінен таралған. Оларға әртүрлі қант заттары, крахмал, целлюлоза (клетчатка) жатады. «Көміртект» атауы осы қосылыстар құрылысы мәлім болмаған, алайда $C_n(H_2O)_m$ ортақ формуласына жауап беретін құрылымы анықталған уақыттан бері сақталған. Осы формулаға сәйкес көміртекттерді

көміртек гидраты ретінде қарастыратын, яғни көміртектің сумен қосылыстары — «көміртек» болып табылады.

Жіктеу. Барлық көміртектерді екі үлкен класқа бөлуге болады.

1. *Жай көміртектер (моносахаридтер)*. Осы көміртектер қарапайымдау көміртектерді құрып, гидролизге жатпайды. Моносахарид молекуласында көміртек атомдарының санына қарай тетроздар (C_4), пентоздар (C_5), гексоздар (C_6) және т.б. айырады. Егер моносахаридтер альдегид тобынан тұрса, олар альдоз (альдегидоспирттер) класына, егер кетонды болса — кетоз (кетоспирттер) класына жатады.

2. *Күрделі көміртектер (полисахаридтер)*. Осы көміртектер гидролизге жатады және бұндайда жай көміртектер пайда болады. Күрделі көміртектерді өз кезегінде төмендегілерге бөледі:

- төмен молекулярлық, қантқа ұқсас көміртектер (олигосахаридтер), суда ериді және дәмге тәтті болады;
- жоғары молекулярлық, қантқа ұқсамайды, қантқа ұқсамайтын көміртектер (жоғары полисахаридтер), суда ерімейді және дәмге тәтті емес болады. Табиғатта болады. Моносахаридтердің көбінен альдопентоздар мен альдогексоздар ең көп таралған түрлері болып табылады. Альдогексоза ең көп таралған глюкоза болып табылады.

Глюкозаны жүзім қанты деп атайды, өйткені ол жүзім шырынында бар болады. Жүзімнен басқа глюкоза басқа тәтті жемістерде және өсімдіктердің әртүрлі бөлігінде бар болады.

Глюкоза жануарлар әлемінде де таралған: шамамен 0,1 % қанда болады. Глюкоза қанмен барлық ағазаға таралады, энергия көзі болып қызмет етеді. Ол маңызды табиғи дисахаридтер құрамына кіреді — сахароза, мальтоза, лактоза және полисахаридтердің құрамына да кіреді — целлюлоза, крахмал.

Өсімдік әлемінде кең таралған басқа моносахарид — *фруктоза* (кетогексоза), немесе жемісті қант болып табылады. Глюкозамен бірге фруктоза тәтті жемістерде бар болады, сахароза дисахаридінің, инулин полисахаридінің құрамына кіреді. Гүлдерден тәтті шырынды шығарып, аралар бал дайындайды, ол химиялық құрамы бойынша көбінесе глюкоза мен фруктозаның қоспасы болып табылады. Осы қоспа аралар жинайтын шырында бар сахарозаның ферментативтік гидролизінде пайда болады.

Басқа моносахаридтер бос түрінде сирек кездеседі, алайда маңызды олиго- және полисахаридтер құрамына кіреді, мысалы:

- *ксилоза* (ағаш қанты) — ксилан полисахаридінің құрама бөлігі болып табылады, ол целлюлозамен бірге сабан, жүгері паясы, мақта құрамына кіреді;
- *арабиноза* — арабан полисахариді түрінде өсімдіктерде кездеседі, ол шие желімі, арабия шайыры құрамына кіреді;
- *рибоза* — нуклеинді қышқылдар құрамына кіреді;
- *манноза* — маннандар полисахаридінің құрама бөлігі болып табылады;
- *галактоза* — сүт қанты — лактоза дисахаридінің құрамына кіреді.

Физикалық қасиеттер. Моно- және дисахаридтер түссіз кристалды заттар болып табылады, суда жақсы ериді, алайда кереғар емес органикалық ерітінділерінде ерімейді. 120—150 °С температураға дейін жылытқанда, олар балқимай, бөлінеді (карамель пайда болады). Барлық олар оптикалық белсенді, тәтті дәмі бар болады. Барлығына белгілі кәдімгі құрақ (немесе қызылша) қанты — дисахаридтердің типті өкілі — сахароза.

Полисахаридтер — жоғары молекулярлық қосылыстар. Осындай типті заттарға тән қасиеттерге ие болады: ерімейді, коллоид ерітінділер пайда болады. Олиго- және полисахаридтерде моносахаридтерді құрап, гидролизге қабілеттері бар.

Табиғатта көміртектер фотосинтез үдерісінде пайда болады. Осы үдеріс өсімдіктердің жасыл жапырақтарында күн сәулесінде болады. Катализатор ретінде хлорофилл — жапырақтардың жасыл пигменті қызмет етеді.

МОНОСАХАРИДТЕР

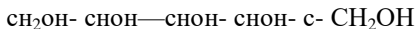
Моносахаридтердің ортақ формуласы: $C_nH_{2n}O_n$. Табиғатта жиі түрде гексоздар $C_6H_{12}O_6$ мен пентоздар $C_5H_{10}O_5$ кездеседі, мысалы:



н

Альдогексоза

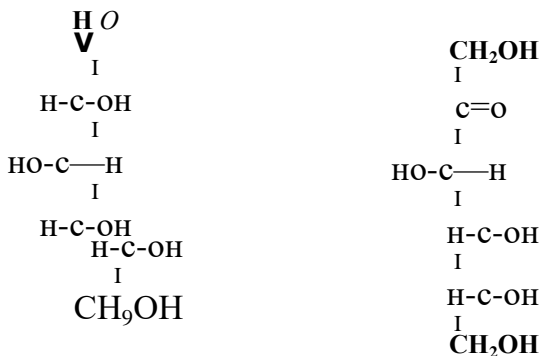
О



Кетогексоза

Гексоздардың ішінен ең маңызды глюкоза мен фруктоза болып табылады.

Глюкоза мен фруктоза — бір молекулярлық формулаға ие, бірақ әртүрлі құрылымы бар изомерлер болып табылады. Глюкозаның құрамына альдегид тобы, фруктоза құрамына — кетондық топ кіреді. Моноздардың изомерлерін көрсету үшін (моносахаридтер) Э. Фишердің проекциялық формуларын жиі пайдаланады. Осы формулаларда көміртектің асимметриялық атомдарын белгілемейді, бірақ оларды тігінен және көлденең желілердің қиылысу нүктелерінде болуын көздейді:



D(+)-Глюкоза (табиғи)

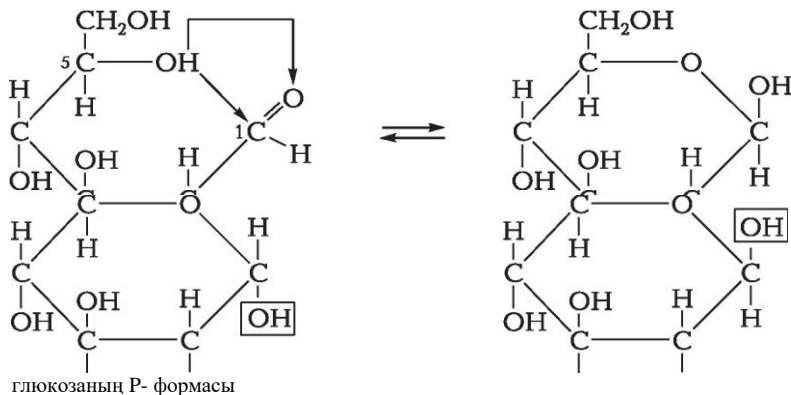
L(-)-Фруктоза (табиғи)

Формулалар көміртекті буынға қатысты гидротоптар мен сутек атомдарының әртүрлі орындарын көрсетеді. Көміртек атомдарын карбонильдік топ жақынырақ орналасқан буын ұшынан нөмірлейді (альдоздарда нумерацияны альдегид тобының көміртек атомынан бастайды).

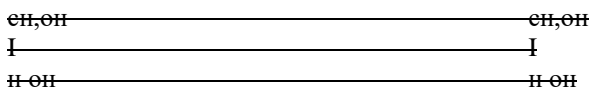
Алайда, моносахаридтер ашық буынды нысандар түрінде ғана емес, алайда циклдар түрінде болады. Ашық және циклді нысандар таутомерлік болып табылады және су ерітінділерінде өз бетімен бір біріне ауысуға қабілеттері бар болады. Ашық нысанында бос алдегид немесе кетонды топ бар. Циклді нысанында осындай топтар болмайды.

Көміртегі атомдары $109^{\circ}28'$ бұрышында орналасқан ст-байланыстар қасында бос айнала алады, бұл ретте альдегид тобының C_1 көміртегінің атомы гидроксильді топпен байланысты C_5 көміртегі атомына жақындай алады. Альдегид тобында п-байланысы үзіледі: оттегі атомына гидроксильді топтың сутек атомы қосылады, атом C_1 C_5 пен оттегі атомы арқылы байланысты құрайды, Цикл жабылады:

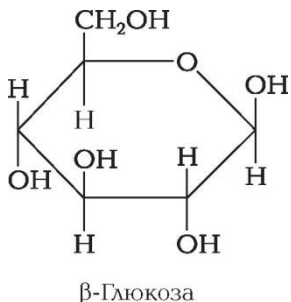
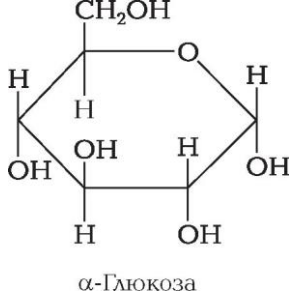
Жаңа гидрокситоп C_1 атомда пайда болады, ол кеңістікте екі орынға ие

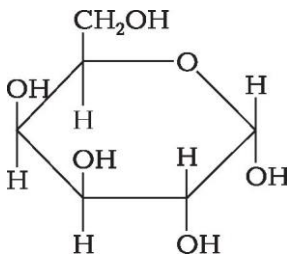


үстінен және астынан, сондықтан глюкозаның екі циклды формасы мүмкін болады:

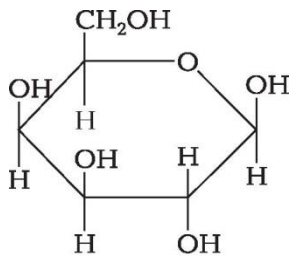


Үлгі ретінде гексоздардың циклді формуларын келтіреміз:
Глюкозаның α -Формасы





а-Галактоза

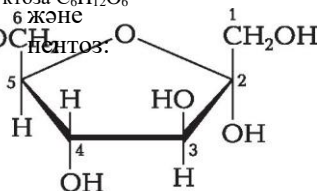


β-Галактоза

Фруктоза $C_6H_{12}O_6$

6 және

пентоз:



α-D-Фруктоза

12

c=0

13

HO-C-H

↑

H-C-OH

↕

H-C-OH

|6

CH₂OH

v°

|2

H-C-OH

↓

H-C-OH

|4

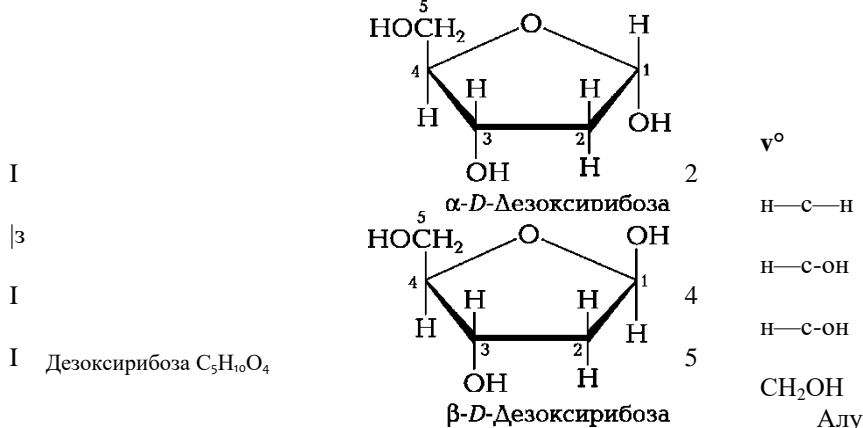
H-C-OH

Is

CH₂OH

Рибоза

$C_5H_{10}O_5$

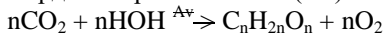


v°

Фотосинтез

тәсілдері.

өсімдіктерде көміртек тоттысы (1У) және су қоспасынан пайда болады:

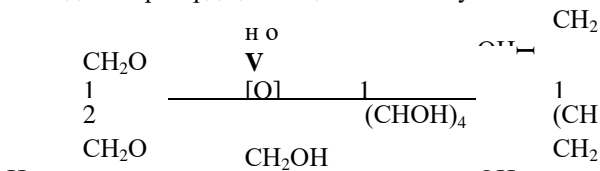


2. Ди- және полисахаридтердің гидролизі — моносахаридтерді алудың негізгі әдістері болып табылады:



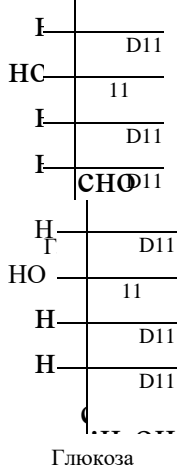
(C₆H[^]O₅)_n + nHON > nC₆H₁₂O₆

3. Алты атомды спирттердің толық емес тоттануы:



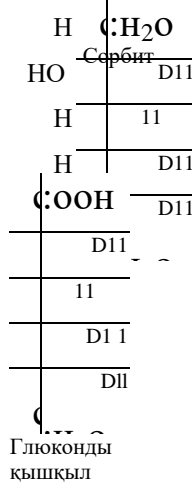
Химиялық қасиеттер. Моносахаридтердің қасиеттерін глюкоза үлгісінде қарастырамыз. Бұл ретте глюкоза альдегидтік және циклді формада ұсынылады.

Қайта қалпына келтіру. Қайта қалпына келтіргіштердің (натрий амальгамы, натрий борогидридi) әрекеттерінде глюкоза алты атомды сорбит спиртіне алмасады:



Глюкоза

Na/Hg

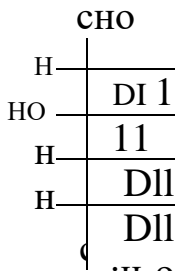


Глюконды қышқыл

[O]

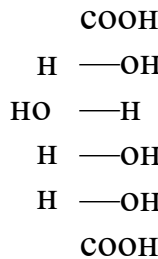
Тоттану. Бромды (немесе хлор) су альдегидтік топты карбоксилдік топқа дейін тоттандырады:

күрделі тоттандырғыштар (мысалы, шоғырландырылған HNO_3) превращают в карбоксильдік топты альдегидтік топқа ғана емес, алайда бірінші спиртті топты да екі негізгі қышқылдар пайда болуымен айналдырады:



Глюкоза

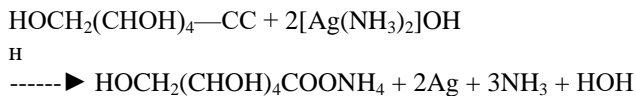
[O]



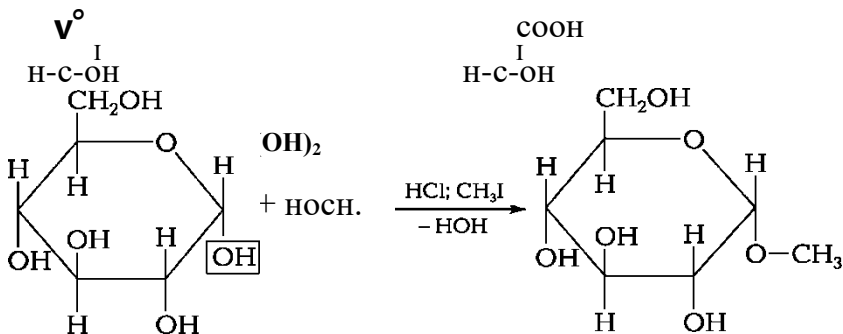
Глюкоарды қышқыл

Барлық моносахаридтер — қайта қалпына келтіретін қанттар. Оларға альдегид тобының реакциялары тән болады: «күміс айнасы» реакциясы және фелингтік сұйықтықпен — сілтілі еріткішпен CuSO_4 өзара әрекеттеседі (сапалы реакция), мысалы:

■ «күміс айнасы» реакциясы (жылытқанда):



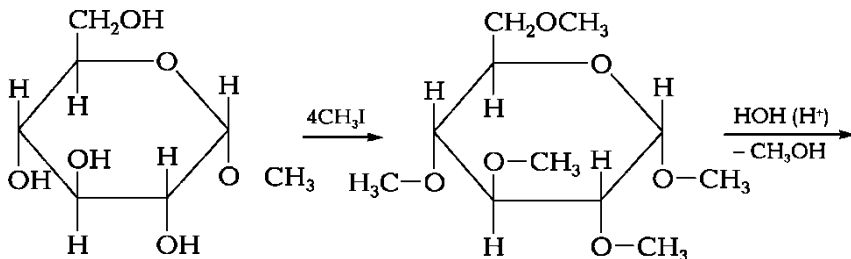
- жез гидрототымен реакция(11) жылытқанда:

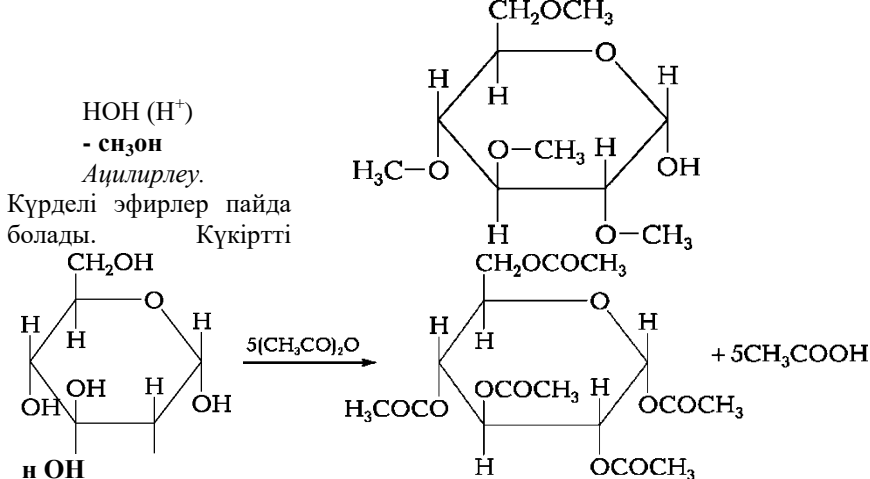


Алкирлеу. Толық емес және толық жай эфирлер пайда болады.

Реакцияда гликозид эфирі пайда болуымен полуацеталді гидроксил белсенді қатысады (глюкоза үшін — гликозид). Алкилдің көміртегімен байланысы оттегі көпірше арқылы гликозидтік байланыс (немесе гликозидтік) деп атайды:

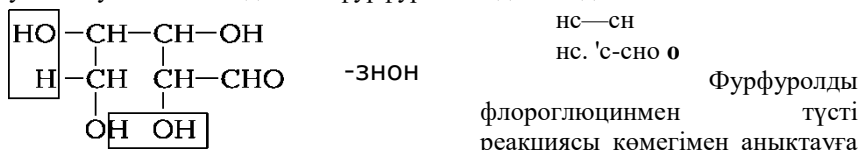
Пайда болған гликозид метил- иодидпен CH_3I реакцияға кіре алады (Ag_2O), бұндайда пентаметилглюкоза пайда болады. Метильдік топ бойынша ішінара гидролиз пайда болуы мүмкін, ол гликозидтік гидроксилінің оттегі атомымен байланысты болады:





ангидридті глюкозамен бірге жылытқанда, пента-О-ацетилглюкоза пайда болады:

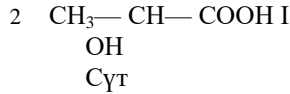
Қышқылдар әрекеті. Пентоздарды минералды қышқылдармен жылытқан кезде су молекуласы бөлінеді және фурфурол пайда болады:



болады және сонымен пентоздарды гексоздардан айыруға болады, олардың қышқылдармен реакциясы қиынырақ болады.

Ашу үдерістері. Осы үдерістер әртүрлі микроорганизмдер әсерінен болады. Ашудың әртүрлі түрлері белгілі:

- *спирттік ашу* — этилді спирт пайда болады
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2$ Глюкоза
- сүтқышқылды ашу



қышқыл

■ май ашы ашу:

■
2

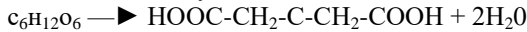


OH
I

■6"12"6

Май қышқыл

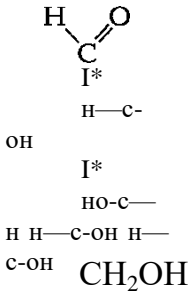
■ лимон ашы ашу:



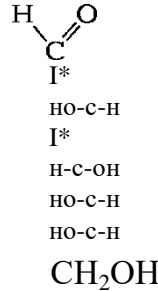
COOH

Лимон қышқыл

Моносахаридтердің стереохимиясы. Моносахаридтер үшін олардың большое число стереоизомерлердің үлкен саны тән болады, өйткені олардың молекулалар құрамына бірнеше көміртектің асимметриялық атомы кіреді. Ашық түрінде глюкоза молекуласында төрт көміртектің асимметриялық атомы бар. Сондықтан, глюкоза үшін ықтимал оптикалық изомерлер саны $2^4 = 16$ тең. Осы 16 стереоизомер антиподтардың 8 жұбын құрайды: D-қатарының 8 стереоизомер және L-қатарының 8 стереоизомер; мысалы, D-глюкоза және антипод — L-глюкоза:



D(+)-Глюкоза (табиғи)



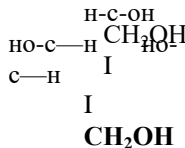
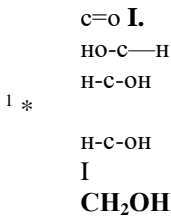
_Ц-)Глюкоза (синтетикалық)

Глюкозадан басқа тағы жеті альдогексоза болады: галактоза, манноза, аллоза, альтроза, гулоза, идоза және талоза. Олардың әрқайсысы D- және L-қатарға жата алады.

Ашық формада фруктозаның молекулаларында үш көміртектің асимметриялық атомы болады, сондықтан оған 8 стереоизомер тән ($2^3 = 8$). Мысалы, фруктозаның изомерінде келесі түрі болады:

B(-)-Фруктоза (природна)

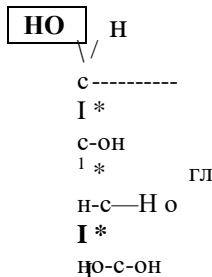
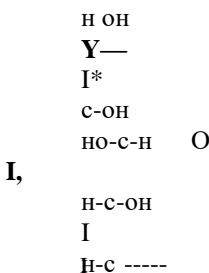
B(+)-Фруктоза (синтетическая)



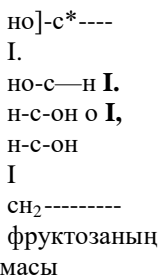
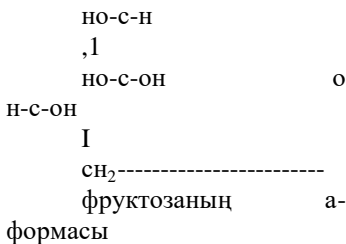
Фруктозадан басқа үш кетогексоз бар: сорбоза, тага- тоза және психоза. Олардың әрқайсысы да D- және L-қатарға жата алады.

Гексоздардың циклді нысандары үшін стереоизомерлер саны екі есе өседі, өйткені гликозидтік гидроксил пайда болуы жаңа көміртектің асимметриялық атомы пайда болуымен байланысты. Мәселен, а-глюкозаның (немесе р-глюкозы) молекуласында төрт емес, бес көміртектің асимметриялық атомы болады, бұл 32 стереоизомер ($2^5 = 32$) пайда болуына әкеледі. Изомерлердің әрқайсысында екі қосымша стереоформа болады, оларды а- және р-форма, немесе аномер деп атайды.

а- және р-Формалар оптикалық антипод болып табылмайды, диастереомерлерді білдіреді, олар бірінші көміртектің атомының конфигурациясында ғана айырмашылықтар бар:

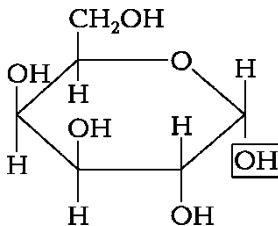
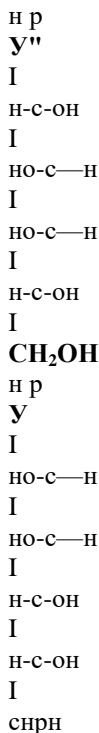


Ұқсас формалар фруктозаға да тән болады. Бұл фруктозаның гликозидтік гидроксилімен байланысты. а-Форма глюкоза Р-Форма глюкоза

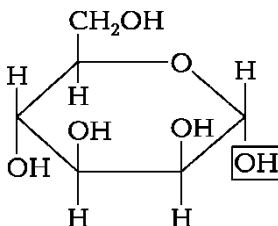


Моноздардың циклді а- және р-формалары айнарудың әртүрлі бұрыштары болады. Мәселен, табиғи а-глюкозаның су еріндісі оңға қарай 112°, ал р-глюкоза сол жаққа да, бірақ 19° бұрайды. 112°-тең айналу бұрышымен глюкоза а-аномерболып табылады, 19° айналу бұрышымен глюкоза — р-аномер болып табылады. Осы ано- мерлердің біркелкі шоғырлануы +52,7°-тең салмақты айналымы болады. Ерітіндіде аномерлер жылжымалы тепе теңдікті орнатумен бір біріне ауысады. Табиғи глюкоза ерітінділерінде тепе теңдікті орнатқаннан кейін ξ (+)-глюкозада шамамен 36 % а-глюкоза мен шамамен 64 % р-глюкоза болады.

Ең көп таралған изомерлердің молекуларының құрылымын келтіреміз альдогексоз — галактоза мен манноза:



Галактоза



Манноза

Маннозаның глюкозадан айырмашылығы тек екінші тетраэдр конфигурациясында болады. Тек бір (әдетте екінші) тетраэдрдің құрылымында айырмашылығы бар осындай көміртекті *эпимерлер* деп атайды.

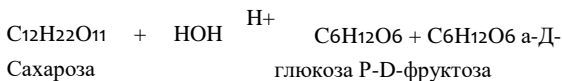
Аномерлік жұпты эпимерлік жұптың жеке жағдайы ретінде қарастыруға болады. Мәселен, α-глюкоза мен α-манноза — эпимерлер, β-глюкоза мен β-манноза — эпимерлер, α- және β-глюкоза — аномерлер, α- және β-манноза — аномерлер болып табылады.

19.3.

ОЛИГОСАХАРИДТЕР. ДИСАХАРИДТЕР

Олигосахаридтердің гидролизінде пайда болатын моносахаридтер санына қарай, оларды дисахаридтерге, трисахаридтерге және т.б. бөледі. Әсіресе, дисахаридтер белгілі, олар табиғи заттар болып табылады. Көбінесе олар гексоздардан тұрады, сондықтан дисахаридтердің ортақ формуласы — $C_{12}H_{22}O_{11}$. Гидролизде дисахаридтің молекуласы екі бірдей

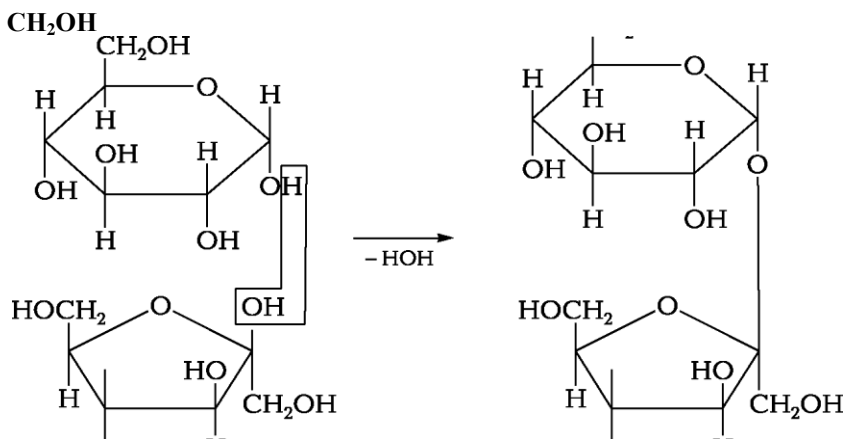
6



немесе әртүрлі моносахаридтердің молекулаларын құрайды:



Дисахаридтердің құрамына, полисахаридтер құрамына сияқты моносахаридтер кіреді, олар циклді формада болады:



ОН Н

Моносахаридтер

ОН Н

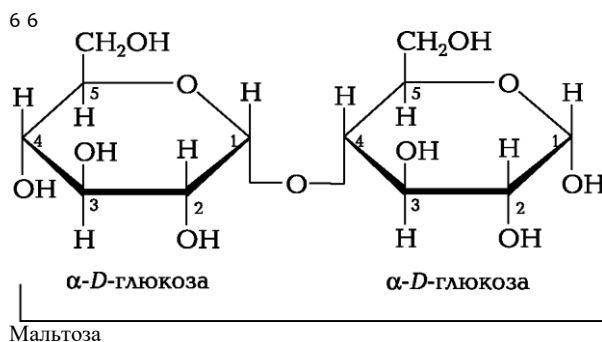
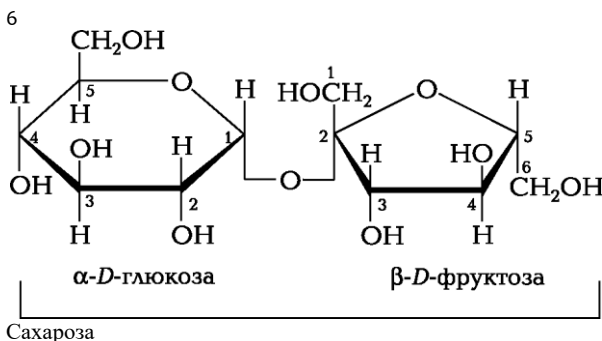
Дисахарид

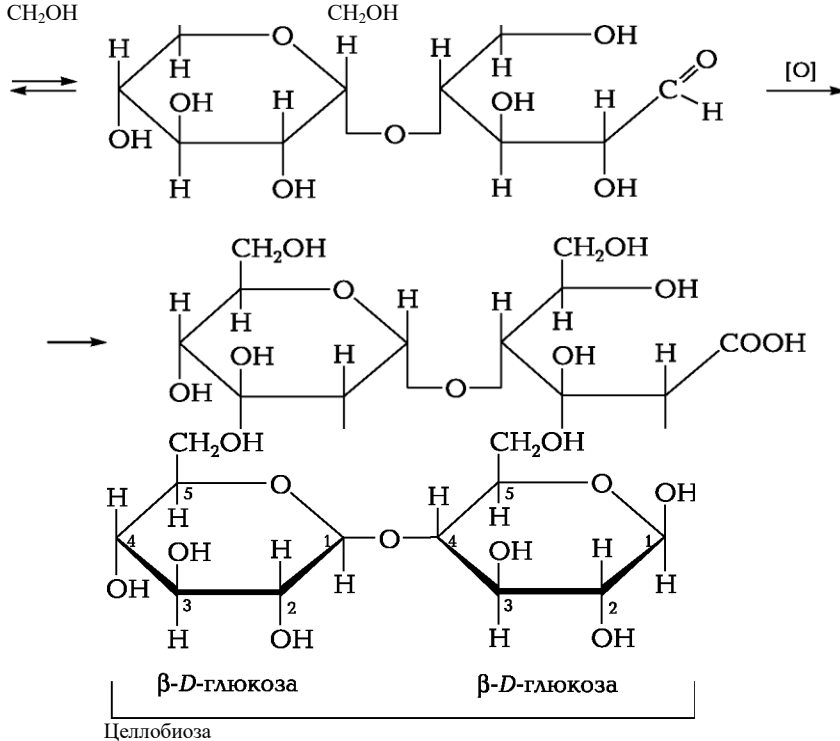
Қайта қалпына келтірілетін және келтірілмейтін дисахаридтер. Моносахаридтердің екі молекуласы арасындағы байланыс екі гидрокситоп көмегімен орнатылады — монозаның әр молекуласынан бір бірден. Алайда, осы гидроксилдердің сипаты әртүрлі болуы мүмкін.

Егер байланыс үшін тек бір молекуладан жартылай ацеталдық (гликозидтік) гидроксил ғана пайдаланған болса, пайда болған дисахаридте екінші жартылай ацеталдық (гликозидтік) топ сақталады. Химиялық айналуға осы топ альдегид формасына ауыса алады және сонда дисахарид альдегидтерге тән реакцияларға кіріседі. Осындай дисахарид қайта қалпына келтіретін қасиеттерге ие болады және қайта қалпына келтіргіш деп аталады.

Алайда, дисахарид молекуласы бірден екі жартылай ацеталдық гидроксил қатысуында пайда бола алады. Бұндайда, альдегид топқа ауысуға қабілетті гидроксил болмайды, және дисахарид молекуласы қайта қалпына келтіретін қасиеттерді білдірмейді. Осындай дисахаридтерді қайта қалпына келтірмейтін деп атайды.

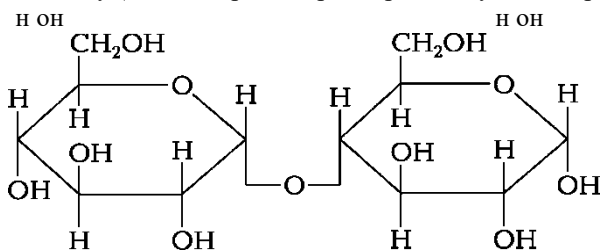
Қайта қалпына келтірмейтін дисахаридтерге сахароза жатады, ал қайта қалпына келтіретін дисахаридтерге мальтоза, лактоза және цел-лобиоза жатады:



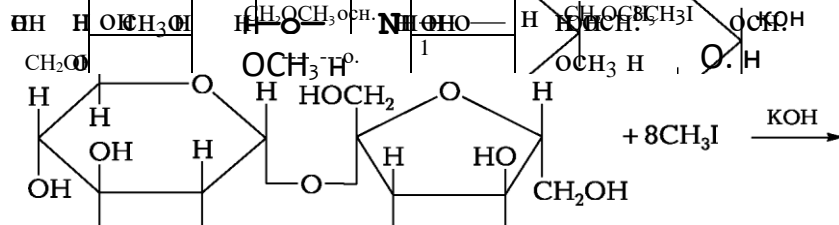


Қайта қалпына келтіретін дисахаридтердің химиялық қасиеттері. Осы қасиеттерді мальтоза үлгісінде қарастырамыз:

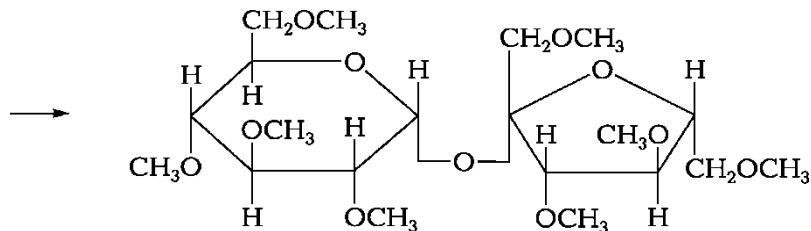
- 1) тоттану (тоттандырғыштар — бромды су, жезгидрототы(11))



- 2) Жай эфирлердің пайда болуы



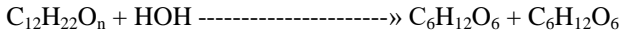
Қайта қалпына келтірмейтін дисахаридтердің химиялық қасиеттері. Осы қасиеттерді сахароза үлгісінде қарайық:



- 1) тоттану — сахарозаның ашық формасы жоқ, сондықтан жез гидроксиды (II), бромды су сияқты тоттандырғыштармен өзара әрекеттеспейді;
- 2) жай эфирлердің пайда болуы:

н он	он н
------	------
- 3) дисахаридтердің гидролизі қайта қалпына келтіретін және қайта қалпына келтірмейтін дисахаридтерге тән болады:

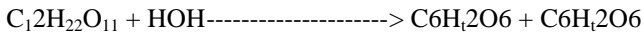
H+; t



Мальтоза

а-Глюкоза а-Глюкоза

H+; t

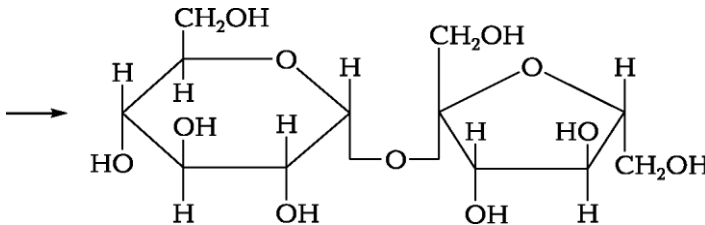
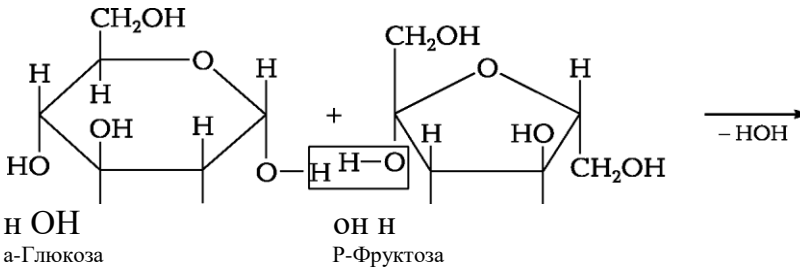


Сахароза

а-Глюкоза Р-Фруктоза

Дисахаридтердің кейбір өкілдері. *Сахароза* — табиғатта кеңінен таралған дисахарид. Қантты қызылшадан немесе қантты құрықтан алады.

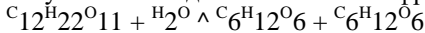
Сахароза молекуласы екі әртүрлі моносахаридтердің қалдықтарынан тұрады — а-Д-глюкоза мен р- β -фруктоза, олар өзара а-(1,4')-гликозид-гликозидтік байланыспен байланысты болады:



Сахароза

Сахарозада таутомерлік формалар жоқ және қайта қалпына келтіретін қасиеттері де жоқ.

Гидролизде (қышқылды немесе ферментативтік) сахароза молекуласы екі молекулаға бөлінеді — глюкоза мен фруктозаға:



Г>(+)Сахароза

_0(+)-Глюкоза В(-)-Фруктоза

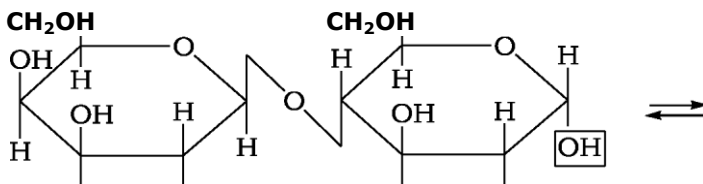
(+66,5°)

(+52,5°)

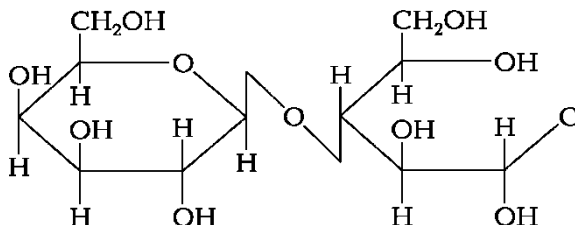
(-92°)

Гидролиз әсерінен айналу бұрышын өзгерту *инверсия* деп атайды, ал бұл ретте алған глюкоза мен фруктозаның қоспасын — *инвертті қант* (немесе жасанды бал)деп атайды. Реакция «құрақ қантының инверсиясы» атауымен мәлім.

Сахароза қоректенудің маңызды азық түлігі болып табылады. Кейбір сахароза туындылары,мысалы оның жай және күрделі эфирлері өнеркәсіпте қолданылады.Мәселен, сахарозаның октаацетатын «триплекс» шынысын әзірлеген кезде аралық қабат ретінде қолданылады, ал оның бензоатын әртүрлі полимерлік материалдар тұтқырлығын азайту үшін пайдаланады. Сахарозаның және жоғары май қышқылдарының күрделі эфирлерінде жоғары жуу қабілеттері бар, олар детергенттер ретінде қолданылуы мүмкін. Мәселен, сахароза стеаратын емдік заттардың эмульгаторы мен тұрақтандырғышы ретінде, сондай



ақ сусабындардың және жуғыш құралдардың құрамдасы ретінде пайдаланады. Сахарозаның кейбір жай эфирлері, мысалы октаметилсахарозаны пластмассалар



өндірісінде пластификатор ретінде қолданады.

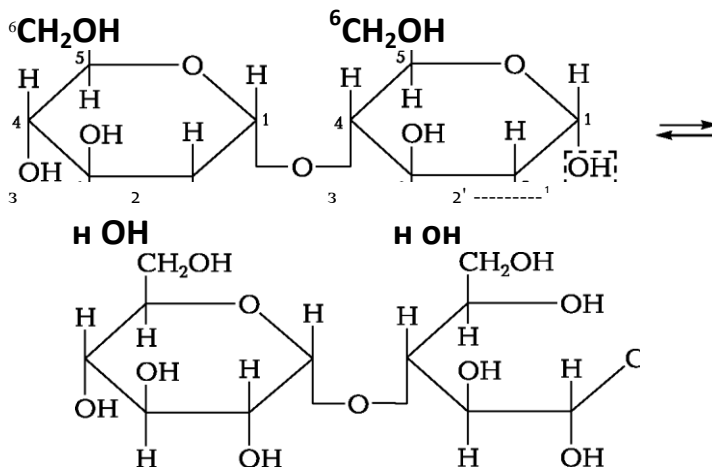
Лактоза (сүт қанты) — сүтте бар маңызды нәрлі зат болып табылады. Лактозаның гидролизінде лактоза α -D- глюкоза мен β -D-галактозаға бөлінеді. Лактоза молекуласында жартылай ацеталды гидроксил болады, сондықтан лактоза екі таутомерлік формаларда болады, олардың біреуі альдегидтік болады:



Лактоза — қайта қалпына келтіретін дисахарид болып табылады. β -(1,4')-гликозид-гликоздық типті лактозада моносахаридтер қалдықтары арасындағы байланыс. Лактоза сахарозамен салыстырғанда, аздау тәтті болады.

Мальтоза (уыттан жасалған қант) — крахмалдың толық емес гидролизінің өнімі, уытта бар ферменттер әсерінен өтеді. Гидролизда мальтозаның молекуласы α -D-глюкозаның екі молекуласына бөлінеді. Осы дисахарид екі таутомерлік формада болады, өйткені олар пайда болғанда жартылай ацеталдық гидроксилдердің біреуі сақаталады.

Сондықтан мальтоза — қайта қалпына келтіретін дисахарид. а-D-глюкозаның екі циклды формалардың қалдықтары өзара гликозды байланыспен байланысты:



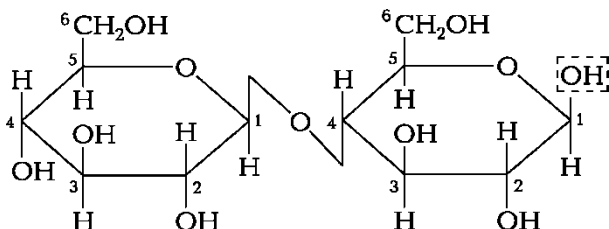
Мальтоза да сахарозадан тәттілеу болмайды.

Целлобиоза — целлюлоза гидролизінің аралық өнімі болып табылады. Қайта қалпына келтіретін дисахаридтерге жатады, өйткені екі таутомерлік формада болады. Мальтозадан ерекшелігі — глюкоза қалдықтары арасындағы р-

19.4.

(1,4')-гликозид-гликозды байланыс болуы:

ПОЛИСАХАРИДТЕР

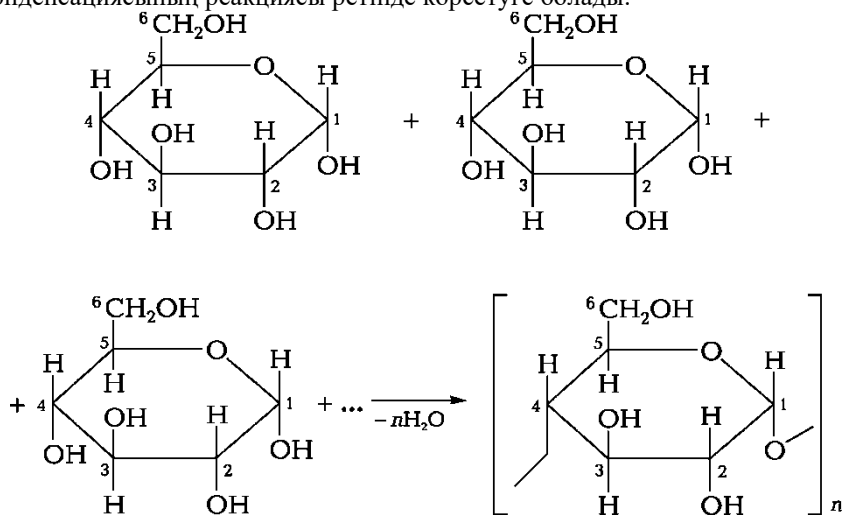


Полисахаридтердің молекуларын моносахаридтер молекуларының үлкен санының бір бірімен шоғырландыруы өнімдері ретінде қарастыруға болады. Олардың құрамы $(C_6H_{10}O_5)_n$ формуламен білдіреді; Табиғи полисахаридтердің молекуларлық массалары бірнеше мыңнан бастап бірнеше миллионға жетеді. Полисахаридтердің ең маңыздысы — крахмал мен целлюлоза болып табылады.

Крахмал. Бұл табиғатта ең көп таралған полисахарид. Ол өсімдіктерде фотосинтезде пайда болады және түптерінде, түйнектерінде, тұқымдарында жиналады. Күріштің, бидайдың, қарабидайдың және басқа дақылдардың дәндері нде 60—80% крахмал, картоп түйнектерінде — 15 — 25% крахмал болады. Жануарлар әлімінде крахмалға жақын гликоген полисахариді таралған, ол көбінесе бауырда жиналады. Крахмалдың сыртқы түрін жақсы біледі: бұл — ұсақ дәндерден тұратын ақ зат. Крахмал суық суда араласпайды, дымқылданып кетеді да, ыстық суда бірте бірте ериді. Температураны төмендеткенде пайда болатын тұтқыр ерітінділер студень тәрізді массаға — клейстер ұқсайды.

Техникада крахмалды көбінесе картофельден алады. Крахмал құрамына екі полисахарид — амилоза (20 — 30 %) мен амилопектин (70 — 80%) кіреді. Осы полисахаридтер өзара α -(1,4') -гликозид-гликозидтік байланыспен байланысты α -D-глюкозаның қалдықтарынан құрылған.

Сұлба ретінде крахмал пайда болуын α -D-глюкозаның поликонденсациясының реакциясы ретінде көрсетуге болады:



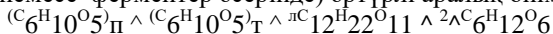
Бірдей химиялық құрамға ие болып, амилоза мен амилопектин кеңістік құрылыммен айырылады. Амилозаның молекулалары желілік түрде (жіп тәрізді) құрылған, ал амилопектин молекулаларында бүйірлі тесіктері бар (бұл тарамдалған құрылыммен полимер) (19.1 сурет).

19.1. сурет. Крахмалдың құрама бөліктерінің сұлбалық құрылымы: a—амилоза; б—амилопектин

Осы полисахаридтер молекулярлық массамен де айырылады: амилозаның молекулярлық массасы 200 000 жетеді, амилопектиннің массасы — 1000000 асып түседі.

Амилоза дымқылдап бөрткен кезде жабысуды бермейді, иодпен бірге қаныққан көк түс береді; амилопектин жабысу пайда болуына жауапты, ал иодпен бірге әлсіз күлгін түсті бояу береді.

Крахмал гидролизінде (минералдық қышқылдар болуында жылытқан кезде немесе ферменттер әсерінде) әртүрлі аралық өнімдер пайда болады:



Декстринаның крахмалы Мальтоза Глюкоза

Крахмал қайта қалпына келтірілмейтін полисахарид болып табылады. Крахмалға сапалы реакциясы — оған иод ерітіндісін қосқанда көкке боялуы мүмкін.

Декстриндер — крахмалға қарағанда, азырақ күрделі полисахаридтер. Олар амилопектиннің толық емес гидролизінің өнімі болып табылады. Крахмалға қарағанда, декстриндер — қайта қалпына келтіретін полисахаридтер болып табылады. Декстриндерді алудың өнеркәсіптік тәсілі — крахмалды 180 — 200 °С жылыту. Мысалы, нан пісіру крахмалды декстриндерге ауыстыру үдерісі болып табылады. Крахмал қосылған ішкі киімнің жылтыраған үсті декстриндер пайда болуымен түсіндіріледі.

Крахмалдың ферментативтік гидролизі бидайдан немесе картофельден этил спиртіні алу өндірісінде өнеркәсіптік маңызға ие болады. Үдеріс крахмалды глюкозаға ауыстырудан бастайды, содан кейін кеседі. Ашытқының арнайы дақылдарын пайдалана отырып, ашуды бутилді спирт, ацетон, сүт, лимон, глюконды қышқылдар және т.б. алуды бағыттауға болады.

Крахмалды қышқылдармен гидролизге салған кезде глюкозаны таза кристалды препарат немесе патока түрінде — боялған кристалл бермейтін сиропты алуға болады.

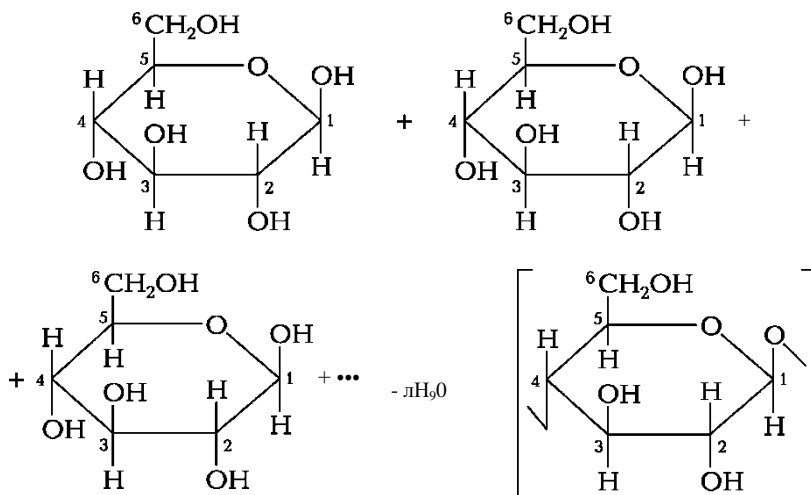
Крахмал азық түлік өнім ретінде: нан, картофель, дақылдар түрінде маңызды рөл атқарады. Бұдан басқа, таза крахмалды кондитерлік және аспаздық өнімдердің, жұмықтардың өндірісінде қолданады. Крахмалдың елеулі санын маталарды желімдеу (шлихттілеу) қағазды және картон желімдегенде, кеңселі декстринді желім өндірісінде қолданылады.

Талдамалы химияда крахмал иодометрикалық титрлеу әдісінде индикатор болып қызмет етеді.

Целлюлоза. Бұл — өсімдіктердің басты «құрылыс материалы» болып табылады; целлюлозадан өсімдік жасушалардың қабырғаларын құрайды. Мысалы, мақта талшықтары, барлық әлемде мақта ретінде мәлім 98 % целлюлозадан тұрады. Целлюлоза ерімейді және бұ тәрізді жағдайда ауыспайды; шамамен 350 °С дейін жылытқан кезде ол бөлінеді де — күйеді. Ол суда және басқа неорганикалық және органикалық еріткіштерде ерімейді.

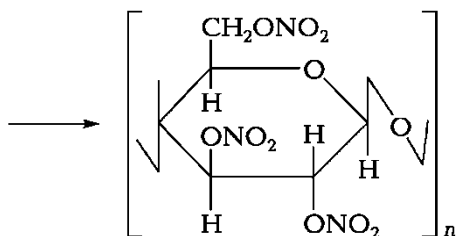
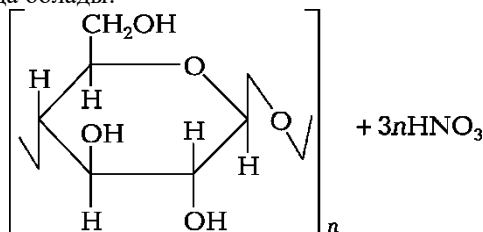
Целлюлоза (клетчатка) глюкоза буындарынан құрылған полисахарид болып табылады. Оның құрылымы амилоза құрылымын ескертеді, яғни оның да желілік құрылымы бар, алайда глюкозаның қалдықтары өзара амилозадағы сияқты α-гликозидтік емес, β-гликозидтік байланыспен байланысты.

Сұлбада целлюлозаның пайда болуын р-Д-глюкозаның поликонденсациясының реакциясы ретінде көрсетуге болады:



Осы буындар созылған және топтап салынған, бұнда олар бір бірінің қасында көптеген молекулааралық сутектер байланыстары есебінен гидрокситоптар қатысуымен ұсталынады. Целлюлозаның желілік құрылымы бар.

Этерификация реакциясына енген гидрокситоптардың санына қарай әртүрлі эфирлер — целлюлозаның мононитраты, динитраты және тринитраты (пироксилин) пайда болады:



Целлюлозаның тринитраты (пироксилин)

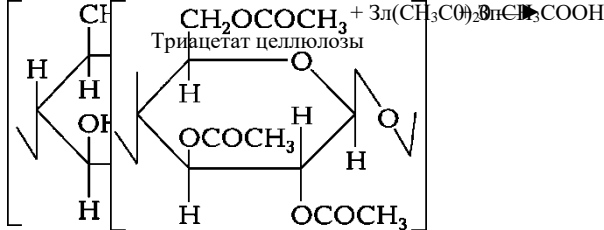
Целлюлозаның моно- және динитрат қоспасын коллоксилин деп атайды. Ол нитролак синтезі үшін, нитролинолеум, нитробояғыштар мен эмальдарды әзірлеу үшін қолданылады.

Коллоксилинді спирт пен камфорамен өндеген кезде целлулоидты алуға болады (алғашқы синтезделген пластмасса, 1869 ж.). Целлюлозаның нитратын құрылыс мақсаттарында замазка алу үшін пайдаланады.

Целлюлоза динитраттарын матаға жапқан кезде дерматин — жиһаз қаптамаларына арналған жасанды былғарыны, сондай ақ кітап мұқбаларына арналған лидеринді алады.

Целлюлозаның тринитраты түгінсіз оқ өнідірісінде пайдаланады.

Целлюлозаның күкірті қышқылмен немесе күкіртті ангидридпен өзара әрекеттескен кезде күрделі эфир — целлюлоза ацетаты немесе целлюлозаның триацетаты пайда болады:



Целлюлозаның ацетатын ацетаттік талшықтар, пластмасса, жанбайтын кинопенка, лак (ағаштан, металға, қағазға және матаға арналған), оқшаулау пленкасын және т.б. өндірісінде қолданады. Целлюлозаның күрделі эфирлері — ацетобутираттар мен ацетопропионаттарды пластмассалар мен лактар өндірісінде пайдаланады. Эфиrhoцеллюлозды пластмассаларды автомобиль-, ұшақ-, кеме- және вагонқұрылысында құралдар қалқандарын әзірлеген кезде қолданады. Теледидар, радиокабылдағыш, телефон және т.б. бөлшектерін әзірлеуге қажет. Целлюлозадан сілтілі ортада өнімді фильерлер арқылы басып шығару жолымен вискоза талшықтарын алады. Вискоза талшығы маталар әзірлеуіне лайықты. Жоғары бекемді талшықтардан вискозалық корд (автомобиль покрышкалары үшін) және жасанды былғарыны (кирза) алады. Вискозадан целлофан алады. Целлофанды орама материалы ретінде, сондай ақ темірбетонды өнімдер өндірісінде аралық қабат ретінде пайдаланады.

БАҚЫЛАУ ТАПСЫРМАЛАРЫ

1. Құрылым айырмашылықтары неде: а) глюкоза мен фруктоза арасында; б) глюкоза мен манноза арасында?
2. Тетроз бен пентоздың барлық ықтимал құрылымдық формуларын құраңыз. Стереоизомерлерді проекциялық формулалармен көрсетіңіз.

3. Тетроздар мен пентоздардың циклді формаларының құрылымдық формуларын жазыңыз. Стероизомерлердің ықтимал саны альдегид формаларымен салыстырғанда қалайша өзгереді?
4. Проекциялық формулаларын жазыңыз: а) а-D-оксимайлы қышқыл; б) L-2-окси-3-метилбутанды қышқыл.
5. Я,Я-номенклатурасына сәйкес келесі қышқылдарға белгілеу беріңіз: а) а-D-оксимайлы; б) L-2-окси-3-метилбутанды;
в) (+)-шарап; г) мезошарап.
6. Сахароза мен мальтозаны қандай химиялық реакциялар көмегімен айыруға болады?
7. Крахмал мен целлюлозаның ұқсастығы неде? Қандай айырмашылықтары бар?

Аминді спирттер. Амин қышқылдары.

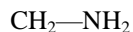
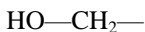
20.1.

Ақуыздар

АМиНді спирттер

Аминоспирттер — молекулаларында бір уақытта амин және гидроксил топтары бар көмірсутек туындылары.

Мысалы:



Этаноламин (2-аминоэтанол-1)

Амин спирттерді сәйкес келетін спирттердің аминтуындылары ретінде қарастыруға болады. Амин спирттер бастапқы (I), екінші (II) және үшінші (III) деп бөлінеді; мысалы:



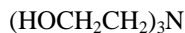
Этаноламин

I



Диэтаноламин

II



Триэтаноламин

III

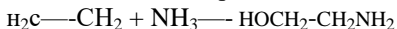
Тізбектеме. Жүйелік тізбектемеге сәйкес амин спирттерін спирттердің туындысы ретінде атайды:



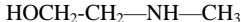
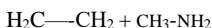
2-Аминопропанол-1

Бұл қосындылардың изомериясы аминтоптар мен гидрокситоптар көмірсутек тізбегінде өзара байланыса орналасқан.

Алыну тәсілдері. Амин спирттерді алудың негізгі тәсілдерінің бірі аммиакты немесе аминдерді этилен оксидіне қосу арқылы алу:



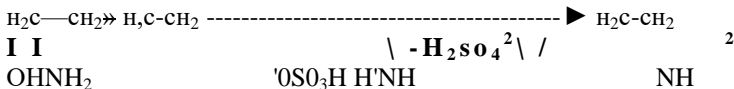
Этаноламин



Метиламиноэтанол

О

Химиялық қасиеттері. Амин спирттері спирттер мен аминдердің қасиетіне ие. а-Амин спирттер, суды жоғалта отыра (күкірт қышқылының болуы кезінде), этилениминдерге айналады:

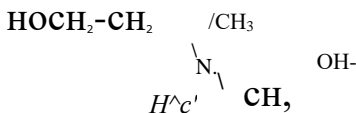


Этиленимин

Кейбір түрлері. *Этаноламин* $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (*коламин*) — қою майды сұйықтық ($t_{\text{кип}} = 171 \text{ }^\circ\text{C}$); кез келген байланыспен сумен араласа береді. Негізгі күшті қасиеттерге ие.

Этаноламиндер техникада эмульгатор және белсенді зат ретінде, сонымен қатар әртүрлі газдан тазалау үдерістерінде кеңінен қолданады (қышқыл газдарды сіңіріп алу үшін).

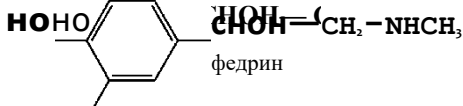
Холин (гидроксид в-гидроксиэтилтриметиламмония) —



Холин $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3]+[\text{OH}]^-$ бұл фосфатид құрамына енетін төрттік аммоний негіздері. Негізгі қасиеттерге ие, қышқылдармен бірігіп тұз түзеді. Табиғи майтәрізді, құрамында фосфор бар ми және жүйке тіндерінде болатын лецитиндер құрамына кіреді.

Синтетикалық холинді жемге қосымша қоспа ретінде мал өсіруде және құс шаруашылығында пайдаланады. Холин гидрадсызданған кезде, атап айтқанда Акуыздар шірігенде, улы қанықпаған амин — нейрин түзіледі $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_3]+[\text{OH}]^-$.

Эфедрин кейбір өсімдіктердің құрамына кіреді; орталық жүйке жүйесіне әсер етіп, қан тамырларын тарылтатын дәрілік зат ретінде қолданылады. Оның молекуласында екі ассиметриялық көміртек атомы бар, сондықтан ол төрт (2^2)кеңістіктік изомерлер ретінде болады. Табиғатта сол жаққа бұрушы изомері кездеседі:



Адреналин

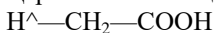
Адреналин жануарлардың және адамдардың ағзасында гормон ретінде болады, маңызды өмірлік үдерістерді реттейді (көмірсутектердің алмасуы, жүрек қызметі). Құрылымы жағынан ол эфедринмен ұқсас, бірақ онда гидрокситоптар бар. Табиғи адреналин солға бұрушы изомер болып табылады. оның оңға бұрушы антитобы физиологиялық қызметі жағынан 15 есе әлсіз болып табылады.

20.2.

Аминқышқылдары

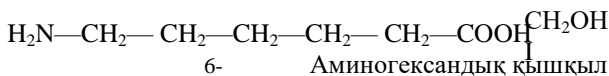
Аминқышқылдары — молекуласында амин және карбоксил топтары бар органикалық қосылыстар.

Қарапайым аминқышқылы болып сірке қышқылы табылады (глицин):

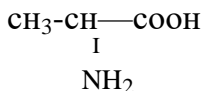


Аминқышқылдарының молекулаларында бірнеше амин және карбоксил топтары болады. Молекуласында гидроксил(—ОН) және тиол топтары (—S[^]) бар аминқышқылдары да кездеседі. Орналасуына байланысты аминқышқылдарын карбоксил топтарына сәйкес а-, р- и у-аминқышқылдары болып бөлінеді.

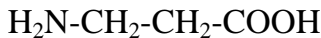
Тізбектемесі. Аминқышқылдарының атауы қарапайым (мысалы, амин сірке қышқылды немесе глицин, аминопропион қышқылын – аланин және т.б. атайды) Аминқышқылының атауы жүйелік тізбектемеге сәйкес карбон қышқылына жалғау ретінде «амин-» жалғауының жалғануы арқылы жасалған. Аминтоптардың тізбектегі орнын сандармен былай көрсетеді:



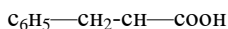
Изомериясы. Аминқышқылдардың жағдайында изомериясы көміртек тізбегіне және аминтоптың карбоксилге қатысты орнына байланысты (α-, p~, γ-, аминқышқылдары және т.б.):



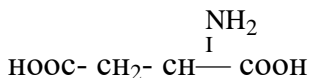
1-Аминопропандық қышқыл,
α-аминопропиондық қышқыл,
α-аланин



2-Аминопропандық қышқыл,
β-аминопропиондық қышқыл,
β-аланин



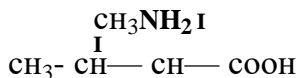
α-Амино-β-фенилпропиондық қышқыл, фенилаланин



α-Аминоянтарлық қышқыл,
аспарагин қышқылы



HI *



α-Аминоизовалериан

қышқылы, валин



Амин сірке қышқылынан басқа барлық аминқышқылдар көміртектің асимметриялық атомына ие, сондықтан олардың оптикалық изомері бар (антиподы). D- және L- аминқышқылдар қатары бар:

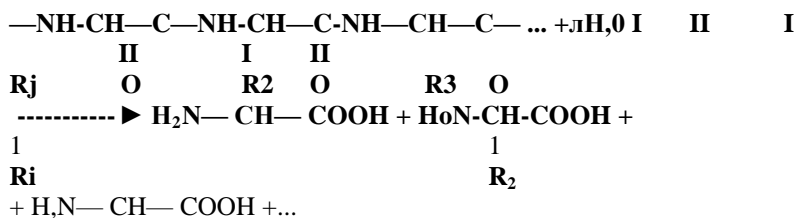
D(-)-Аланин

Ақуыздар құрамына енетін барлық аминқышқылдар 1-қатарға жататынын айта кеткен жөн.

Ақуыздар қатарына әртүрлі топтағы аминқышқылдар кәруі мүмкін (20.1 сурет).

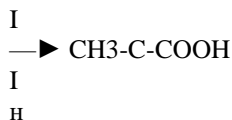
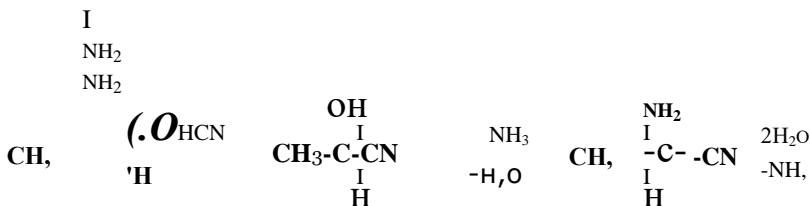
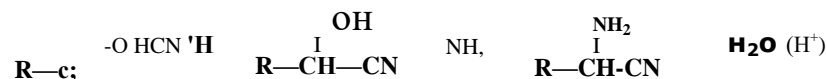
Аминқышқылдарды алу. 1. Ақуызды заттарды гидролиздеу – бұл орайда әртүрлі α-аминқышқылдарының қоспасы пайда болдаы, олардан жеке таза күйдегі аминқышқылдарын бөліп алуға болады:

Ц(+)-Аланин

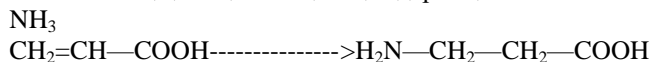


2. Галогенді карбон қышқылдарының аммоний тұздарына аммиактың әсері:
 $\text{H}_2\text{NH} + \text{Cl---CH}_2\text{---COONH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{N---CH}_2\text{---COONH}_4 + \text{HCl}$

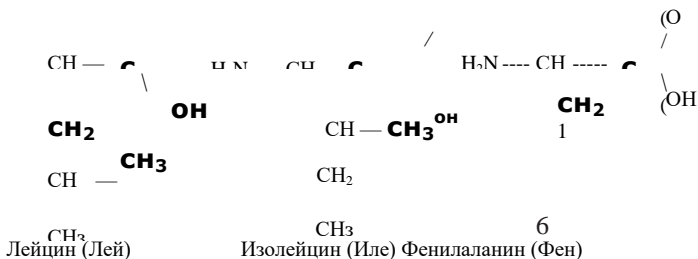
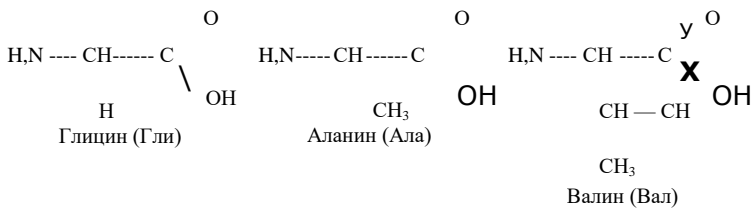
3. Аммоний цианидінің ($\text{HC}^{\wedge} \text{NH}_3$) альдегидер мен кетондарға әсері (Н.Д.Зелинский синтезі). Бұл үдеріс циангидринді түзу арқылы, содан кейін — а-аминқышқылы арқылы түзілген аминонитрилді түзу арқылы жүреді:
 R---CH---COOH



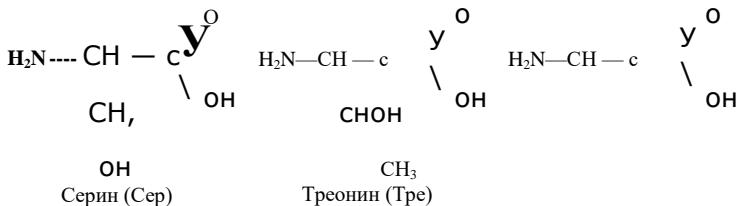
4. Аммиактың қанықпаған қышқылдарға қосылысы:



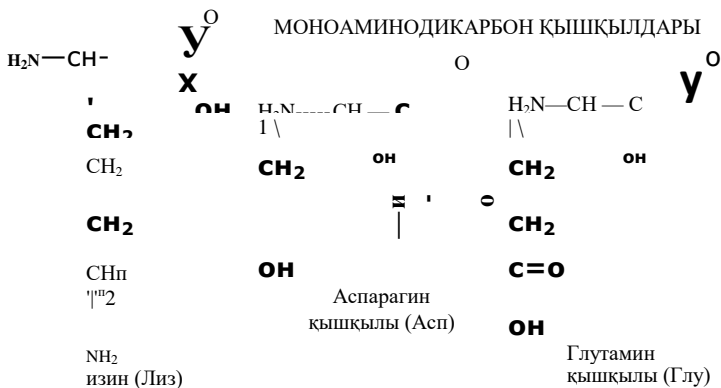
Мұндай қосылыс Марковниковтың ережелеріне қарсы әрекет етеді, бірақ атомдардың өзара байланысы теориясына сәйкес келеді.

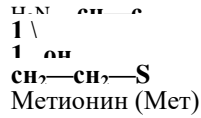
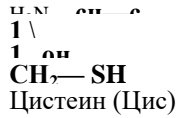


ГИДРОКСИАМИНОКАРБОН ҚЫШҚЫЛДАРЫ



ДИАМИНО
КАРБОН
ҚЫШҚЫЛЫ





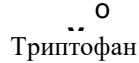
ГЕТЕРОЦИКЛДЫҚ АМИНҚЫШҚЫЛДАРЫ

Пролин (Про)



(Гис)

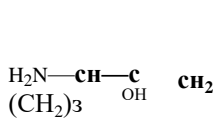
Гистидин



(Трп)

Триптофан

АМИДТЕР



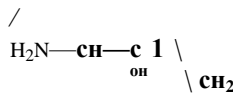
NH

C=NH

NH₂

Аргинин

(Арг)

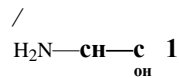


C=O

NH₂

Аспарагин

(Асп)

CH₂

C=O

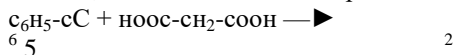
NH₂

Глутамин

(Глн)

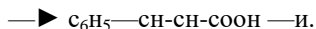
20.1 сурет. Ақуыздар құрамына кіретін аминқышқылдары (жақша ішінде аминқышқылдарының қысқартылған атауы берілген)

5. Альдегидтер мен аммиактың малон қышқылдарына әсері (Р-аминқышқылының В. М. Родионов бойынша синтезі). Реакция альдольдік-конденсациясынан басталады, әрі қарай гидроксил топтар амин топтардың орнын басады, пайда болған өнім карбоксилденеді:



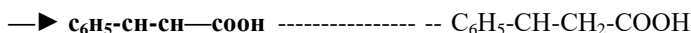
онсоон

II

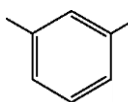
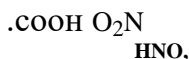


NH, COOH

II



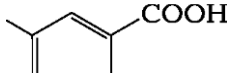
6. Нитро орнын басқан қышқылдардың қайта қалпына келуі — бұл әдіс хош иісті аминқышқылдарының синтезі үшін өте маңызды:



„COOH

[H]

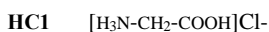
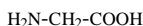
7. Микробиологиялық кейбір аминқышқылдарын H,N арқылы алынады, олар аминқышқылдарын күнделікті Мысалы, тағамдық лизинді алады.



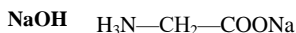
синтез: қазіргі уақытта микроағзалардың көмегі белгілі бір өмір сүруде бөледі.

Химиялық қасиеттері. Аминқышқылдары карбон қышқылдары мен аминдерге тән қасиеттерге ие. Сонымен қатар, олар айырықша қасиеттерге де ие, табиғаты бойынша екі түрлі функционалдық топтағылардың байланысын түзеді.

Тұздардың түзілуі. Аминқышқылдары тұздарды қышқылдармен де, сілтілермен те түзеді:

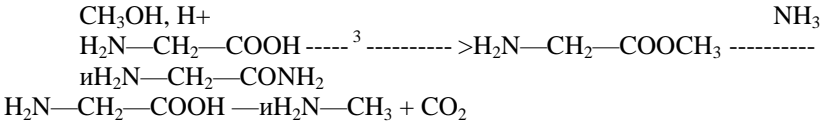


Глицин гидрохлориді

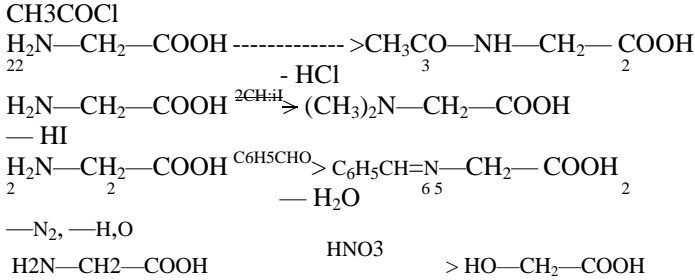


-H₂O' Глициннің натрий тұзы

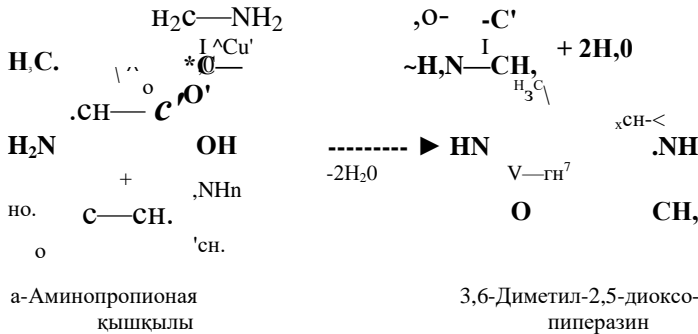
Карбоксил тобының реакциясы. Мұндай реакцияларды келесі теңдіктен көруге болады:



Аминтоптар бойынша реакциялар. Мысал ретінде келесі теңдіктерді келтіреміз:

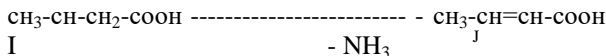


а-Аминқышқылдары кешенішілік тұздарының түзілуі. Бұл тұздарда мыс(II) ионы азот атомымен жеті полярлы байланыспен байланысқан:



Қыздырғанда аминқышқылдарының әрекеті. а-аминқышқылдары циклдік амидтер – диоксопиперазинді түзеді:

Р-Аминқышқылдары өзге аминқышқылдарына карағанда аммиак молекуласын оңай жоғалтып, қанықпаған қышқылдарға айналады:



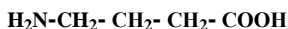
NH₂

Р-Аминмайлы қышқылы

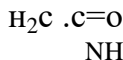
Кротон қышқылы

у-Аминқышқылдары молекулаішілік циклдік амидтер – лактамалар түзеді.

Кейбір өкілдері. Амин сірке қышқылы (глицин) $\text{H}^{\wedge}\text{-CH}_2\text{-COOH}$ — суда



-H₂O



у-Аминомасляная кислота

Лактам у-аминомасляной кислоты

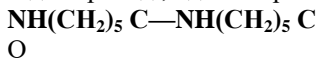
жақсы еритін кристалдық зат (t_{пл} = 292 °С) Желатинді гидролиздеу арқылы немесе хлорсілті қышқылын синтездеп алады. Тірі ағзада уытсыздандыру үдерісіне қатысады (залласыздандыру).

а-Аминопропион қышқылы (а-аланин) $\text{H}_3\text{C-CH}^{\wedge}\text{Щ-COOH}$ — кристалдық зат (t_{пл} = 297 °С). Суда жақсы ериді. Оны ацетальдегден алады. Барлық Ақуыздардың құрамына кіреді.

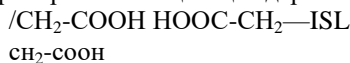
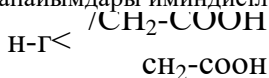
Аспарагин $\text{HOOC-CH}^{\wedge}\text{(H}_2\text{)-CH}_2\text{-COOH}$ (*а-аминоянтар*) қышқылы — кристалдық зат (t_{пл} = 270°С). Суда жартылай ериді. Ақуыздарды гидролиздегенде алынады. Су ертіндісі лакмуска қышқылдық реакция береді.

е-Аминокaproновая $\text{H}^{\wedge}\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-COOH}$ (*б-аминогекстік*) қышқыл — кристалдық зат (t_{пл} = 202 — 203 °С). Суда жеңіл ериді; табиғатта кездеспейді. Капролактam өндірісі үшін синтездейді. Қанды тоқтату қасиетіне ие.

е-Капролактam (е-аминокaproн қышқылының лактамы) — кристалдық зат (t_{пл} = 68 — 70 °С). Суда және органикалық еріткіштерде жақсы ериді. Капролактamды полимерлеу барысында жоғары молекулалы қосылыстар — полиамид-6 түзіледі, одан капрон талшықтарын әзірлейді:



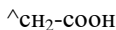
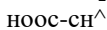
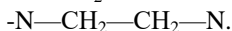
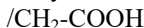
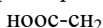
Жиынтықты — а-аминқышқылдарының ерекше тобы болып табылады, ол азот атомымен байланысқан екі немесе үш қышқыл қалдығына ие. Ең қарапайымдары иминдисілтілік және нитрилтрисілтілік қышқылдар:



Иминдисілтілік қышқылы
Нитрилтрисілтілік қышқылы

(трилон А)

Бәрінен де тиімді жиынтық болып этилендиаминтетрасілтілік қышқыл, динатрий тұзы болып табылады, ол «трилон Б» атауымен белгілі:



Этилендиаминтетрасілтілік қышқылы

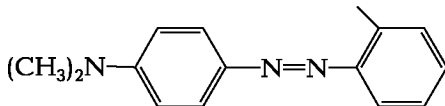
Олардың басты қасиеті — ертінді тұздарды кальций, магний барий және т.б. ионымен түзе алуы. Бұл оларды сараптама үшін ғана емес, сонымен қатар химиялық және фармацевтика өндірісінде катиондардың ізін сетіріп, суды жұмсарту мақсатында пайдалануға мүмкіндік береді. Оларды жерасты сирек кездесетін металлдардан тазалап, алу үшін экстрагендер ретінде де қолданады.

Аминобензой қышқылы: үш изомерлі қышқылдың ішінде ерекше мәнге иесі - о-аминобензой (антранил) және п-амино-бензой қышқылы.

Антранил қышқылынан қызыл метил азобояғышын алады, оны индикатор ретінде пайдаланады:

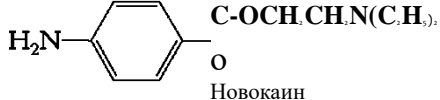
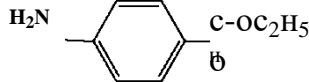
Қышқыл ортада оның түсі қызыл болдаы, ал бейтарап және сілтілік

HOOC



ортада сары түске ие болады.

Туынды п-аминобензой қышқылдарының ішінде дәрілік заттар да бар:

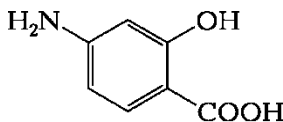


Екі заттың да жергілікті анестезиялау қасиеті бар. Олар қолдану ауыруға дейін тәуелділік тудыратын қауіпті зат болып табылатын табиғи алкалоид кокаинді алмастырады.

n-Аминосалицил қышқылы — туберкулезге қарсы дәрілік зат. Оны м-аминофенолдан және көміртек диоксидінен алады:

20.3.

Ақуыздар



Ақуыздар — бұлар табиғи жоғары молекулалық органикалық заттар, олардың макромолекулалары өзара пептидтік байланыспен байланысқан а-аминқышқылдарының қалдықтарының көп санынан түзілген.

Барлық белгілі аминқышқылдарының ішінде тек қана 20-сы ғана Ақуыздық заттардың құрамына кіреді.

Ақуыздар жердегі барлық тірі организмдердің негізін құрайды. Ф. Энгельс өмір дегеніміз ақуызды денелердің өмір сүру тәсілі деп жазған болатын. Ақуыздардың физикалық қасиеті оның ағзада атқаратын қызметі секілді әралуан болып табылады.

Тауық жұмыртқасының ақуызы, бұлшық ет, сүйек және буын бөліктері, тері, шаш, мүйіз, тұяқ – мұның барлығы ақуыздарды әртүрлі түрлері. Ақуыздар қанда да болады, соның ішінде оттегінің тасымалдануын қамтамасыз ететін гемоглобин құрамында да болады. Сүт ақуызға бай, сонымен қатар казеин ақуызы да бар. Көпетеген ферменттер – тірі ағзаларда зат алмасудың катализаторлары – ақуызды заттарға жатады.

Өсімдіктерде ақуыздар құрылымдық қызметтер атқармайды; өсімдік жасушасының негізін целлюлоза құрайды, дегенмен өсімдіктерде де ақуыздар тұқымдардың құрамында болып, өмірлік маңызды қызметтер атқарады.

Ақуыздардың құрамы және құрылымы. Аминқышқылдарының молекулалары ақуыздарда пептидтік байланыспен байланысқан.—C—NH—. а-аминқышқылдарының бірнеше молекулаларының қосындысы арқылы пайда болған байланыстарды пептидтік деп атайды.

II

O

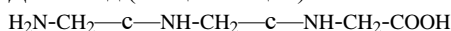
:



II

o

Дипептид (глицилглицин)



II

o

Трипептид (глицилглицилглицин)

Ақуыздар а-аминқышқылдарының жоғары молекулалық массалы

биополимерлері болып табылад(5 000-нан бірнеше миллионға дейін). Көптеген пептидті буындардан тұратын байланыстар *полипептидтер* деп аталады..

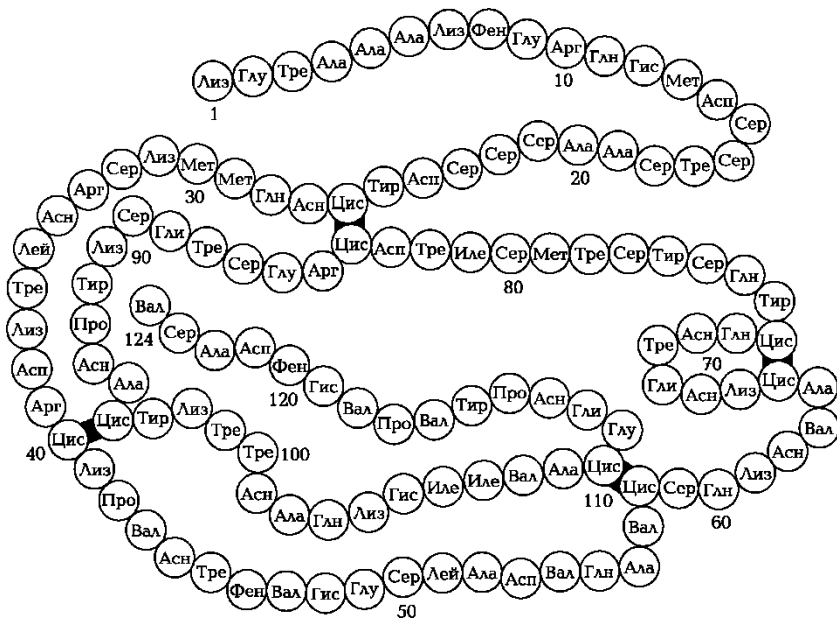
Ақуыздардың құрылымы. Ақуыздардың төрт түрлі құрылымын ажыратады – бірінші, екінші, үшінші және төртінші.

Ақуыздың бірінші құрылымы — молекулада а-аминқышқылдарының қалдықтарының жүйелі алмасуы. Инсулин гармонының бірінші құрылымын анықтау үшін ағылшын биохимигі Ф. Сэнджерге 10 жыл уақыт қажет болған. Оның негізінде ақуызды кішігірім бөлшектерге гидролитикалық ыдырату және олардағы аминқышқылдық реттілікті анықтау жатқан болатын. Ф. Сэнджер инсулин молекуласын екі полипептидті тізбек құрайтынын анықтады (21 және 30 аминқышқылы қалдығы), олар бір-бірімен күкіртті аминқышқылдары арасында түзілетін дисульфидтік тәсілмен байланысқан (—S—S—).

Инсулиннен кейін фермент рибонуклеазаның құрылымы анықталды, оның молекуласында 124 аминқышқылды қалдық бар (20.2 сурет).

Ақуыздың екінші құрылымы — шиыршық тәрізді кеңістіктегі полипептидті тізбектің орналасуы. Ақуыздың екінші құрылымының бір моделі - а-спираль болып табылады, онда полипептидті тізбекті цилиндр сыртынан айналдыра оралған жіп ретінде елестетуге болады. а-спиральдың беріктігі сутегі байланысы —NH топтарының арқылы қамтамасыз етіледі. Екінші құрылымы – Р-форма, өзара созылған полипептидті тізбентердің сутекті байланыстармен байланысқан «бұрауды» елестетеді(20.3 сурет).

О

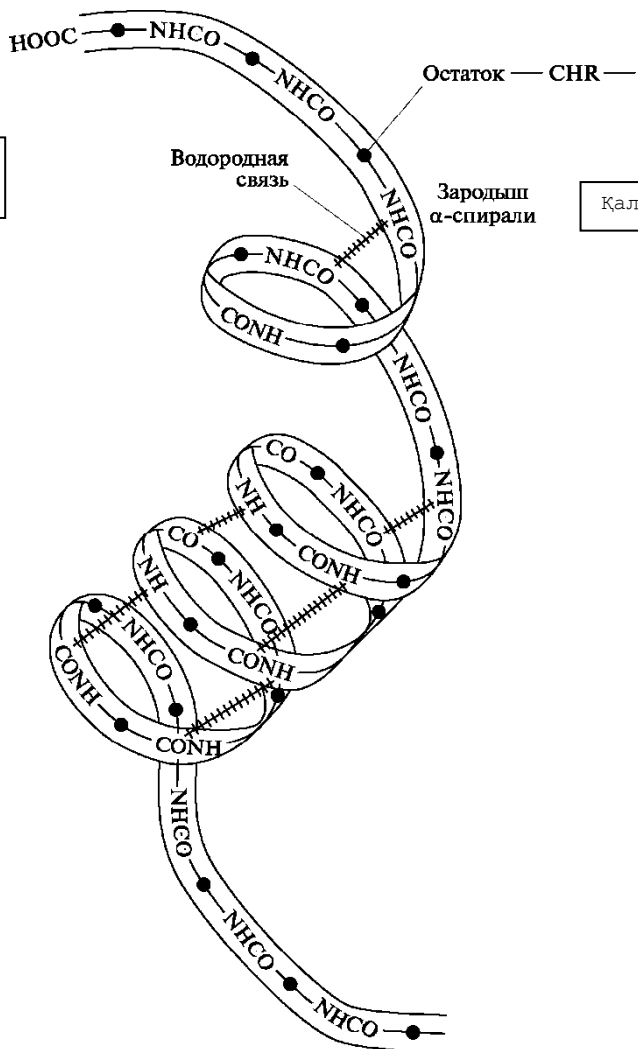


20.2 сурет. Рибонуклеаздің аминқышқылдық реттілігі (бірінші құрылым) (қою жерлері — дисульфидті көпір)

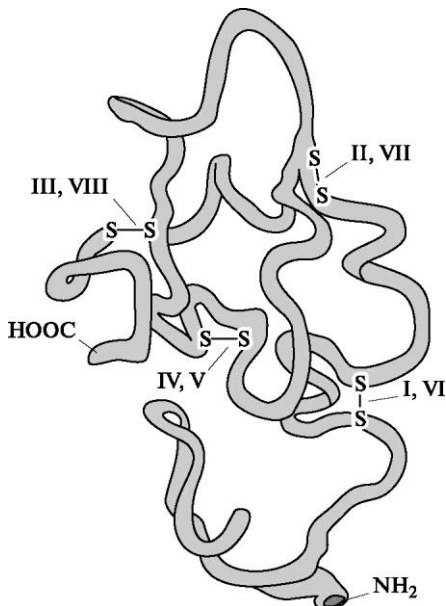
Ақуыздың үшінші құрылымы — спиральды «гробуль», домалақ түрінде шиыршықтау. Бұл орайда әртүрлі типтердің өзара байланысы орнауы мүмкін, оның ішінде полипептидті тізбектің әртүрлі орындарында орналасқан цистеиндік қалдықтар арасында дисульфидтік байланыстардың түзілуін атауға болады. Полипептидті тізбектің жекелеген бөліктері бір-біріне жақындап, өзара бекітіледі. Ақуыздың үшінші құрылымын түзуде дисульфидтік көпірлерден өзге қарама-қарсы зарядталған топтардың иондық әрекеті және гидрофобты байланыс та қатысады. Гидрофобты байланыс – ақуыз молекулаларының глобула ішінде көмірсутекті қалдықтардың өзара бірігуі, және сыртқы қабатын судың полярлы молекулаларымен өзара әрекеттесетін функционалдық топтардың, яғни гидрофильді қасиеттерге ие топтардың құрауы үшін ұюы(20.4 сурет).

Ақуыздардың төртінші құрылымы — глобулалардың кеңістікте бір-біріне қатысты орналасуы. Төртінші құрылым бірнеше молекулаға тән, олар өзара ірірек агрегаттар түзе отыра қабаттасқан.

Ақуыздардың қасиеті. *Денатурация (табиғатын жоғалту)*. Бұл – бірінші құрылымды сақтау отыра, екінші, үшінші, төртінші құрылымының бұзылуы. Денатурация температура жоғарылағанда, ультрaфиолет сәулесінің немесе радиация әсерінен, қышқылдардың, сілтілердің, еріткіштердің және өзге де реагенттердің әсерінен, сонымен қатар қатты сілкілегенде пайда болады.



20.3 сурет. Ақуыздық α -спираль (ақуыздың екінші құрылымы)



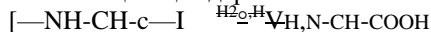
20.4 сурет. Рибонуклеазаның үшінші құрылымы (I—VIII— —S—S—) байланысын түзетін цистеиннің қалдықтары

Ақуыздардың физика-химиялық қасиеттерінің өзгерістері орын алып, олардың биологиялық белсенділігі жоғалады. Денатурацияны қазіргі уақытта ақуыз молекулаларының конформациясымен байланыстырады. Денатурация көбінде — қайтарымсыз үдеріс (мысалы, суға қайнатылып пісірілген тауық жұмыртқасын қайта сұйыққа айналдыра алмаймыз).

Гидролиз. Гидролиз кезінде ақуыздар бұдан да қарапайым байланыстарға бөлшектенеді, ақырында аминқышқылдарына айналады. Мұндай үдеріс белгілі бір ретпен жүзеге асырылады:

Ақуыздар ^ Пептондан ^ Полипептидтер ^ Дипептидтер ^

^ а-Аминқышқылдары



[III I»

2 I

RO

R

Пептондар — қасиеті бойынша ақуыздарға ұқсайтын, жоғары молекулалы заттар.

Полипептидтер — пептондарға жақын, бірақ құрылымы бойынша күрделі заттар.

Гидролиз кезінде тек қана аминқышқылдарын беретін ақуыздарды *протеин деп атайды. Қасиеттері мен биологиялық қызметтеріне қарай ақуыздарды биохимияда көптеген топтарға бөледі* (мысалы, альбуминдер, глобулиндер, протаминдер, глутелиндер).

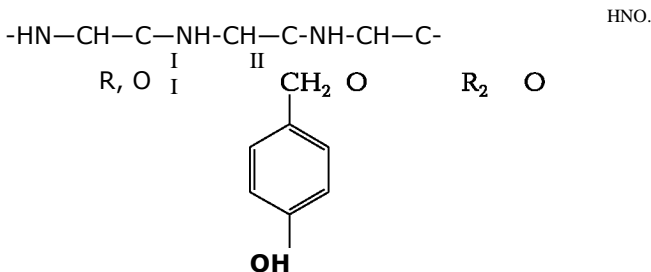
Күрделі ақуыздар (протеидтер) ақуыздардың ақуызды емес бөліктермен қосылуы. Ақуызды емес бөліктің табиғатына байланысты протеидтердің келесі топтарын атауға болады:

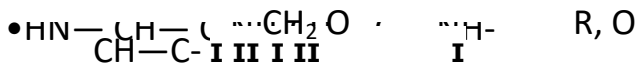
- *фосфопротеидтер* — құрамында фосфор бар; бұл топтың маңызды өкілдері мыналар — сүтте кездесетін казеин;
- *липопротеидтер* — ақуыздардың май тәрізді заттармен байланысуы: фосфатидтермен, сфингомиелиндермен, сонымен қатар каротин типтегі полиендік пигменттер; бұл типтегі ақуыздарға мысалы, көздің ішкі тор қабының көру пурпуры жатады;
- *гликопротеидтер, мукопротеидтер* — ақуыздардың көміртектен байланысы; бұл типтегі протеидтерге қан сарысуының альбуминдері мен глобулиндері жатады, көздің шыны тәрізді сұйықтығының гиалурондік қышқылы;
- *металлопротеидтер* — кешенді байланысқан металдардан тұратын күрделі ақуыздар; мұндай типтегі ақуыздарға мыналар жатады: гемоглобин — сүтқоректілердің қанында темір пигментін құрайды; гемоцианиндер — моллюскаларды, ұлулардың, шаяндардың және т.б. қанында кешенді мыс байланысын құрайтындар;
- *нуклеопротеидтер* — ақуыздың нуклеин қышқылымен байланысы (рибонуклеиндік және дезоксирибонуклеиндік қышқылдар).

Ақуыздардың түсті реакциялары.

1. *Биуреттік реакция* – мыс(II) тұздарының сілтілік ертіндісімен, дәлірек айтқанда – мыс гидроксидімен(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ әрекеттескенде ақуыздар күлгін түсті береді (пептидтік байланысқа сапалық реакция).

2. *Ксантопротеиндік реакция* — азто қышқылымен қойылтылған ақуыздар сары түсті береді, қыздырғанда қызғылт сары түске боялады (хош иісті радикалдарға сапалық реакция:

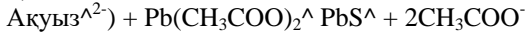




NO

ОН

3. *Цистеиндік реакция* — қорғасын ацетатымен $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ақуыздар сульфидтің PbS түзілуі нәтижесінде қара тұнба түзеді (күкіртке сапалық реакция):



4. *Азотнортуттік реакция* — қыздыру барысында ртуть нитратымен $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ әрекеттескенде ақуыз ертіндісі қызыл түске боялады (фенолды гидроксилге сапалық реакция).

Ақуызды заттар фосфорновольфрамовті, фосфорномолибденді, пикринді, трихлорсілтілі, салицилді және өзге де қышқылдардан, сонымен қатар көптеген ауыр металдардың қабаттарынан тұнады (Cu^{4+} , Ca^{2+} , Pb^{2+}).

Ақуыздардың пайдаланылуы. Табиғаттағы рөлі. Өсімдіктер аминқышқылдарын және ақуыздарды синтездеуге қабілетті, олар азот көзі ретінде бейорганикалық байланыстарды пайдаланады. Жануарлар өмір сүру үшін ақуыздарды пайдаланатын тамағынан алады. Ас қорыту процессінде ақуыздар төмен молекулалы пептидтерге немесе аминқышқылдарына ыдырайды, олар асқазан арқылы сіңіріліп, қан арқылы таратылады. Олар ағзаның ақуызы түзілетін құрылыс материалы ретінде қызмет атқарады. Кейбір аминқышқылдарын ағза синтездеуге қауқарсыз, оларды дайын күйде ақуызды тағаммен бірге енгізуге болады. Бұл – таптырмас аминқышқылдарына мыналар жатады: лизин, триптофан, фенилаланин, валин, метионин, треонин, лейцин, изолейцин, гистидин, аргинин.

Ақуыздарға деген қажеттілікті адам жануарлар және өсімдіктер өнімдері арқылы өтейді. Қазіргі уақытта мұнайдан ақуызды-витаминді қоспалар алу әдісі игерілген. Шикізат ретінде калий, азот және фосфор тыңайтқыштары, сонымен қатар микроэлементтер қосылған мұнайдың ауыр фракциялары қолданылады.

Ауылшаруашылығы малдарының тағамдық рационының құндылығын арттыру үшін олардың азығына аминқышқылдарының ең «тапшы» түрлерін қосып береді. Бұл мақсатта лизинді, глутамин қышқылын, метионин өндіретін ірі өнеркәсіп орындары ұйымдастырылған.

-
- 4 Напишите уравнения реакций п-аминофенола с гидроксидом натрия и соляной кислотой.

Лизиннің тамақта жетіспеушілігі қан аздықты, бас ауруын, жоғары шаршағыштықты туындатады. Синтетикалық лизинді балалардың тамағына асқа тәбетін арттыру үшін ауыр улану кезінде қосады.

Глутамин қышқылын консервілер мен тағамдық қоспаларға дәмін жақсарту үшін қосады.

Тағамдық өзге де құрамдас бөліктері синтетикалық тәсілмен алынуы мүмкін. Майлардың құрамдас бөліктері – глицерин мен май қышқылдарын мұнай шикізатынан алады. Осы құрамдағы майларды алу да мүмкіндігі жоғары. Витаминдер – толыққанды тағамның қажетті құрылымдық бөлігі. Оларды қазіргі уақытта өнеркәсіптік деңгейде синтетикалық тәсілмен алады.

Ақуыздардың тек қана тағамдық емес, өнеркәсіптік мәнге де ие. Ақуызды өңдеумен айналысатын ірі салалардың бірі – былғары өнеркәсібі. Ақуыз заттары ретінде сонымен қатар табиғи жібек пен жүнді атауға болады. Сүттен бөлінетін казеин ақуызын желім өндіруде пайдаланады; бұрын пластмассаға қатты мән берілетін, ол да казеиннен (галалит) алынады; казеиннен жасанды талшық алуға да талпынғандар болды. Кинофотоматериалдарын өндіруде және тағамдық өнеркәсіпте қолданылатын желатин де ақуызды заттарға жатады.

БАҚЫЛАУ

ТАПСЫРМАЛАРЫ

5

2

678

-
- 1 Бензолға негізделген үш изомерлі аминифенолдардың синтезделу жолдарын көрсетіңіз.
 - 2 Ақуыздардың денатурациясының болу себебі? Оларды қандай факторлар тудырады?
 - 3 Келесі трипептидтердің синтезделу сызбасын жазыңыздар:
а) аланил- аланилфенилаланин; б) валилфенилаланилглицин; в) глицил-аланилвалин.
 - 4 Ақуыздардың қатысуымен жүзеге асатын қандай түрлі-түсті реакцияларды білесіздер? Олар қандай атомдарды және атом топтарын анықтауға мүмкіндік береді? определить?

V

БӨЛІМ

ГЕТЕРОЦИКЛДІК ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ МОЛЕКУЛАЛЫ ОРГАНИКАЛЫҚ БАЙЛАНЫСТАР

Тізбектері көміртек атомдарынан ғана емес, өзге де элементтер атомдарынан (оттегі, азот, күкірт, және т.б.) – гетероатомдардан пайда болған органикалық қосылыстарды *гетероциклды деп атайды.*

Жоғары молекулалы қосылыстар — ерекше қасиетке ие, жоғары молекулалы массалармен біріккен органикалық қосылыстар.

ЖАЛПЫ СИПАТТАМА

Қатарында әртүрлі элемнеттер атомынан тұратын, кейбір циклдік қосылыстар этилен оксиді, лактон, лактама, сахаридтердің циклдік формалары және басқалар алдыңғы бөлімдерде қарастырылды. Дегенмен, бұл қосылыстар тұрақсыз болғандықтан, бірыңғай гетероциклді деп саналмайды. Олар ашық тізбекті байланыс арқылы түзіледі де, циклді тарқатып, оңай бастапқы күйге ауысады.

Бұл заттарға қарағанда гетероциклді қосылыстар айтарлықтай берік болып табылады.

Азот, оттегі және күкірт атомдарынан құралған гетероциклді қосылыстар үлкен мәнге ие. Тізбек арасындағы гетероатомдардың қатысуымен тізбек арасындағы валентті бұрыштардың көміртегі атомының қатысуымен болатын валентті бұрыштардан гибридтелу күйінде sp^3 -, sp^2 - қатты айырмашылығы жоқ.

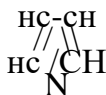
Сондықтан, гетероатомдардың циклге қосылуы пайда болған гетероциклді қосылыстардың тұрақтылығына аз әсер етеді. Мұндай қосылыстардың салыстырмалы жеңілдігі гетероатомдардың CH_3 — тобының мөлшерімен өлшенетіні арқылы түсіндіріледі.

Гетероциклді қосылыстар биологияда, медицинада, ауыл шаруашылығында, және т.б. ерекше маңызды рөл атқарады. Олар витаминдердің, антибиотиктердің, алкалоидтердің, пигменттердің, көптеген жануарлар және өсімдіктер жасушаларының құрамына енеді. Мұндай қосылыстар өнеркәсіптің көптеген салаларында қолданылады: бояғыштар мен дәрілік заттарды, полимерлік және өзге де материалдарды шығаруда пайдаланады.

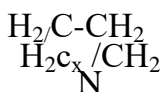
Гетероциклді қосылыстарды гетероатомның табиғатына, олардың санына, циклдағы буындар санына және өзге де қасиеттеріне қарап бөледі.

Бәрінен де ерекше мәнге иелері – құрамында азот, күкірт, қышқылдар кірген гетероциклді қосылыстар және алты- бесбуынды циклділер. Мұндай қосылыстар құрылымы бойынша циклоокандарға ұқсас болуы мүмкін. Олар хош иісті қосылыстардың аналогы болып табылады.

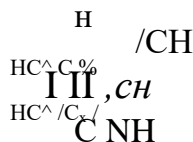
Гетероциклді қосылыстардың атомдарының нөмерленуі гетероатомнан басталады. Кейде атомдарды грек әріптерімен белгілейді: көршілес гетероатомдар – а, қашықтықтағылар – р, у:



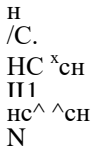
Н
Пиррол



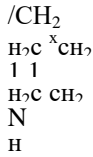
Н
Пирролидин



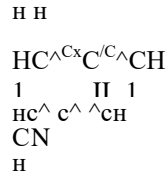
Н
Индол



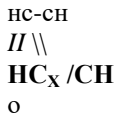
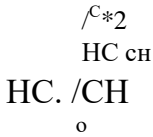
Пиридин



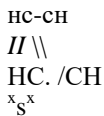
Пиперидин



Хинолин



у-Пиран

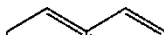


Тиофен

Гетероциклдік ядроларды әдетте хош иісті қосылыстарға тән толық емес формулалармен, шартты сызбалармен көрсетеді:

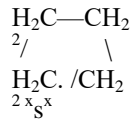


Фуран

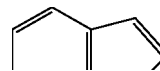


Хинолин

Тетрагидрофуран



Тиофан



Индол

Егер гетероциклді қосылыстарда циклде қабаттас екі байланыс болмаса, онда олар ациклдік байланыс болып табылады. Егер циклде қабаттасқан екі байланыс жүйесі болса, онда ол хош иісті қатарларға ұқсайды. Сондықтан оларды хош иісті гетероциклді қосылыстар деп аталады.

Бес- және алтыбуынды хош иісті гетероциклді қосылыстар тұйықталған алты электроннан тұратын жүйені білдіреді. Бес буынды қосылыстар үшін бұл жүйе циклі екі екілік байланысқан төрт электроннан тұрады және гетероатомның бір электронды жұбынан тұрады. Алтыбуынды қосылыстарда қабаттасуға үш п-байланыстың алты



электронны қатысады (көміртегіні N

ң бес атомының әрқайсысынан біреуден және гетероатомның біреуі)

O
X

мұнда X = NH, O, S.

21.2.

АЛТЫБУЫНДЫ ГЕТЕРОЦИКЛДІ ҚОСЫЛЫСТАР

21.2.1. Алтыбуынды бір гетероатомды гетероциклді қосылыстар

Пиридин — бір гетероатомды гетероциклді қосылыстардың өкілі. Оны бензолдың туындысы ретінде қарастыруға болады, онда =CH— тобының орнына үшвалентті азот енгізілген:

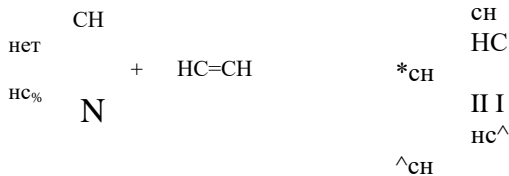
0,139 нм

0,139 нм N0,137 нм

Пиридин — өткір жағымсыз иісі бар, түссіз сұйықтық бесцветная ($1_{\text{кип}} = 115,6 \text{ }^\circ\text{C}$).

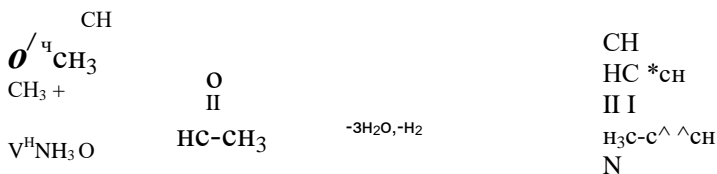
Алу тәсілдері.

1. Пиридиннің және оның гомологтарының негізгі көзі - таскөмірлі қарамай. Олар онда аз мөлшерде кездеседі (0,1 % аз).



2. Ацетилин мен көгерткіш қышқылынан пиридиннің синтезделуі:

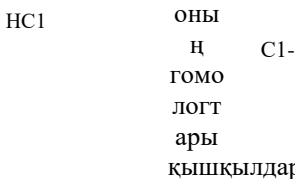
3. Альдегидтердің аммиакпен қосындысынан приридин гомологының синтезі Синтез (А. Е. Чичибабин). Осылайша, ацетальдегидтен а-метил- пиридин



алынған:

Химиялық қасиеттері. *Гетероатомы бойынша қасиеттері.* Азот атомының бөлінбеген электронды жұбы приридиннің негізгі қасиеттерін көрсетеді.

Азот атомының бөлінбеген электронды жұбы хош иісті жүйені құруға қатыспайд (ол сақинаның сыртында орналасқан). Сондықтан, пиридин және

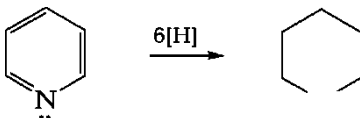


гидролизованы:



Пиридин хлориді

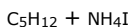
Пиридин және оның гомологтарын пиридин негіздері деп аталады, өйткені олар негізгі қасиетті көрсетеді. Приридин бензолға қарағанда жеңіл сутектенеді. Оны қайта қалпына келтіргенде (қалпына келтіргіш – спирттағы натрий) ол пиперидин түзеді, ол пиридинге қарағанда күштірек негізгі қасиеттерге ие:



перидин

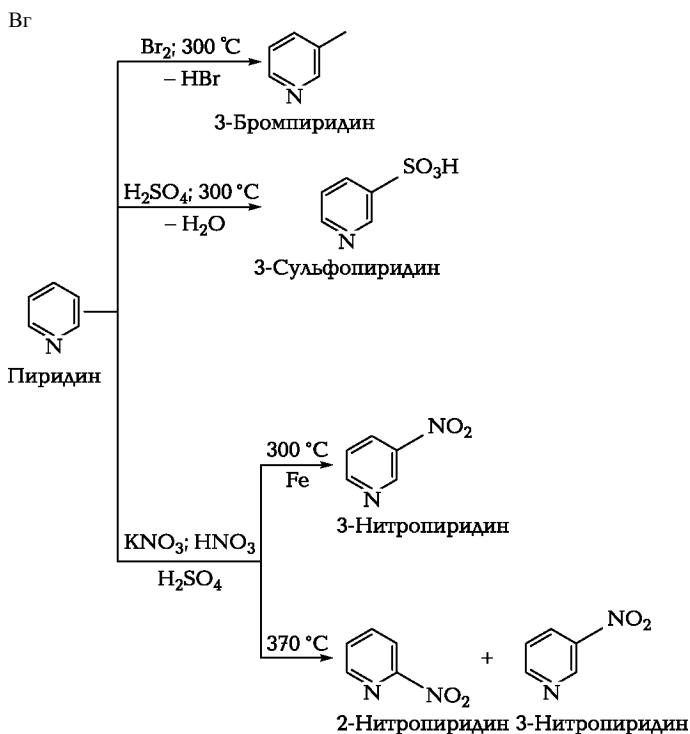
Пиридин циклы ашылуға қабілетті және иодсутекті қышқылмен қыздырғанда көмірсутегі шегіне айналады (н-пентан):

Хош иісті сақина бойынша қасиеттері. Пиридин — бензол секілді алты



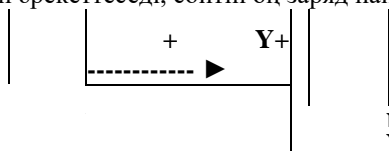
электроннан тұратын тұйық электронды жүйесі бар хош иісті қосылыс.

Пиридиннің қатысуымен электрофильді ауысу реакциясы бензолға қарағанда қиынырақ жүреді. Бұл орайда электрофильді реагенттер пиридинмен әрқалай әрекеттеседі. Егер бұл реагенттер иондарға диссоцияциаланбаса, онда алдымен олар азоттың бөлінбеген атом



21.1 сурет. Пиридиннің қатысуымен электрофильді ауысу реакциясы (S_E)

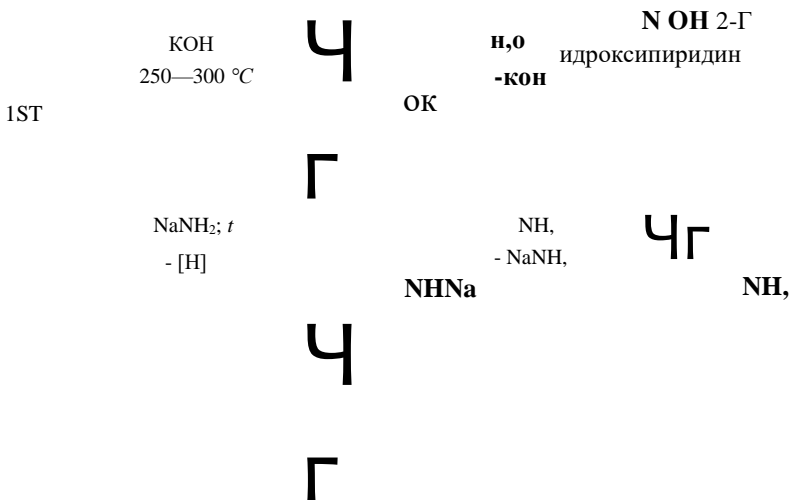
электрондарымен әрекеттеседі, сөйтіп оң заряд пайда болады:



Пайда болған ион (пиридин ионы) одан кейін электрофильді ауысу реакциясына қатымады.

Егер электрофильді реагенттердің қасиеті ионды болса, онда олар бірден циклдағы көміртегінің атомдарына шабуылдайды. Сутегінің ауысуы р- циклі орнымен жүзеге асады. Бұл пайда болған ст-кешенінің беріктігімен байланысты. Электрофильді реагентті сақинаға енгізу үшін барынша қатаң шарттар керек (21.1 сурет).

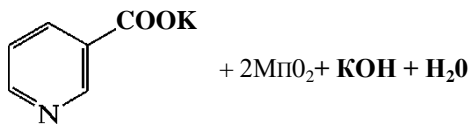
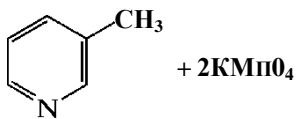
сонымен қатар пиридин нуклеофильді ауысу реакциясына да қатысады. Пиридиннің инертті көмірсутегі еріткішінде қыздырғандағы натрий немесе

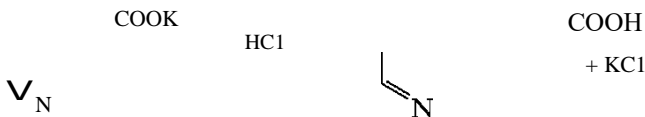


калий амидымен байланысы(керосинде, ксилолда) а және у орны бойынша жүзеге асырылады (Чичибабиннің реакциясы):

2-Аминопирдин

Пиридин тотықсыздандыру әрекетіне төзімді. Пиридиннің гомологтарына тотықсыздандырғыштардың әсерінен байланыстың тек бүйір жағына ғана тиеді: ол карбоксил тобына айналады:

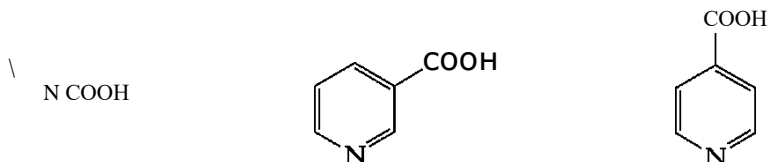




Қолданылуы. Пиридинді еріткіш ретінде қолданады (сонымен қатар тұздар үшін де AgBr , AQ_2 және т.б.), этил спиртін денатурациялау үшін де және катализатор ретінде кейбір органикалық синтездерде пайдаланады.

Пиридиннің туындылары бар: монометилпиридиндер, диметилпиридиндер және триметилпиридиндер.

Пиридинкарбон қышқылдары үш изомер түрінде кездеседі:



а-Пиридинкарбонды қышқыл Р-Пиридинкарбонды у- қышқыл
 Пиридинкарбонды (пиколлинді)қышқыл (никотинді) (изоникотинді)

Бұл қышқылдар амфотерлі қасиетке ие. Хош иісті қышқылдар секілді олар эфирлер, амидтер, галогенангидридтер түзеді.

Хинолин (а-, р-бензопиридин) және изохинолин: оларды таскөмір

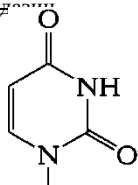


шайырынан алады. Хинолин химиялық қасиеттері жағынан пиридинге ұқсайды. Электрофильді ауысы реакциясы кезінде орнын басатындары бензол сақинасына түседі (5 және 8 қалыптары). Нуклеофильді реагенттер пиридин құраушы а-қалыпқа түседі. Кейбір хинолиннің туындылары безгекке қарсы препарат ретінде қолданылады.

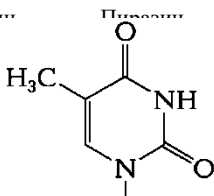
21.2.2. Екі гетероатомды алтыбуынды гетероциклді қосылыстар

Гетероциклді қосылыстар циклінде азоттың екі атомы барларын *диазиндар* (I—III), азоттың және оттегінің атомдары бары — ок-сазидер (IV), азот және күкірт атомы барлары — тиазиндер (V) деп аталады:

Пиримидин

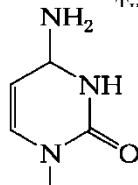


Пиримидин



Пиримидин

Оксозин



Тимин

Бұл қосылыстардың жалпы атауы — *азиндер*.

Диазиннің ішінде ең маңыздылары - пиримидин және оның туындылары.

Пиримидинді сақина көптеген биологиялық маңызды заттардың құрамына

Н

Урацил

Н

Тимин

н

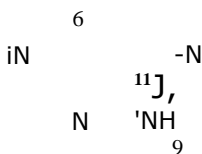
Цитозин

кіреді(нуклеин қышқылдары, бірқатар витаминдер, дәрілік заттар және т.б.). Пиримидиннің оттегілі туындылары — ура- цил, тимин және цитозин жалпы пирамидинді негіздер деген атаумен белгілі. Олар нуклеин қышқылдарының — рибонуклеин (РНК) және дезоксирибонуклеин (ДНК) — құрамына кіреді, және олардың гидролизденуінде пайда болады:

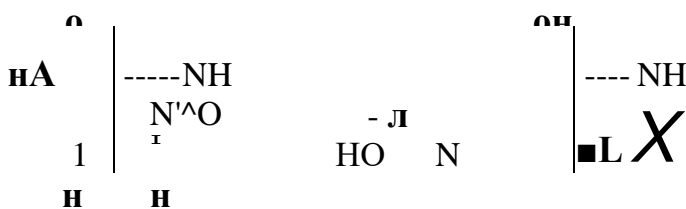
Гетероциклді қосылыстардың ішіндегі конденсацияланған жүйелер.

Мұндай жүйелер пурин тобына жатады. Екі конденсацияланған циклден — пиримидиннен (I) жіне имидазолдан (II) тұратын жүйелерді пуриннің ядросы деп атайды.

Пуринді топтастыру көптеген қосындылардың көрінісі болып табылады,



алдымен нуклеин қышқылының көрінісі; ол пуринді негіздердің құрамына жатады: адениннің (6-аминопурин) және гуаниннің (2-амино-6-гидроксипурин). Пуриннің қышқылдық туындысына несеп қышқылы жатады:

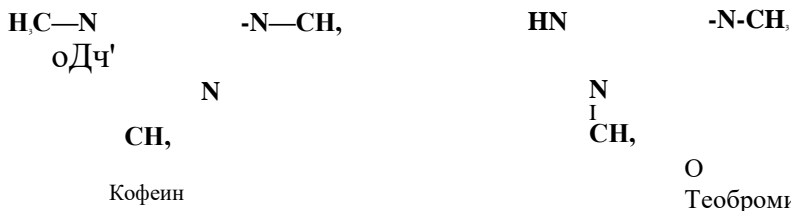


Несеп қышқылы

2,6,8-Тригидроксипурин

Несеп қышқылы әлсіз қышқылдық қасиеттерге ие. Ол несептен алынуы немесе синтетикалық тәсілмен алынуы мүмкін.

Пуриннің туындылары ішінен алкалоидтар секілді, кофеинді атауға болады (кофе мен шайдың құрамында болады) және теоброминді атаған жөн (какао құрамында болады):

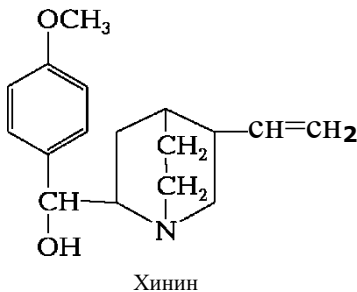
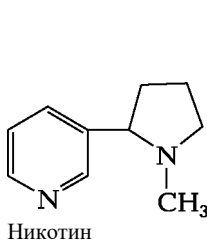


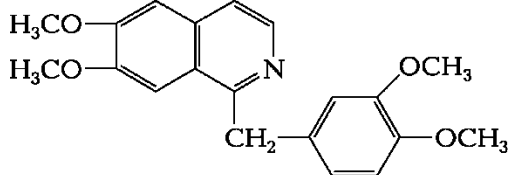
Кофеин

Теобромин

Алкалоидтар туралы түсінік. Алкалоидтар — азотты заттардың кең таралған тобы, олар негізгі қасиетке ие. Олар көбінде өсімдіктерде, кейде жануарлар ағзасында кездеседі. Алкалоидтар жоғары физиологиялық белсенділікке ие. Олардың құрамында гетероциклді жүйелер бар.

кең таралған алкалоидтар: никотин, хинин, папаверин, кофеин, теобромин:





21.3.

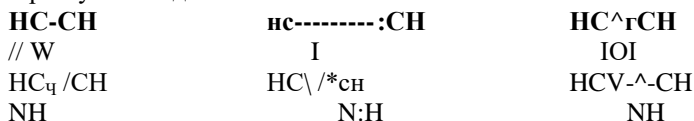
Папаверин

Хининді безгекті емдегенде, папаверинді — қан тамырларын кеңіту үшін қолданады.

БЕСБУЫНДЫ ГЕТЕРОЦИКЛДІ ҚОСЫЛЫСТАР

21.3.1. Бесбуынды бір гетероатомды гетероциклді қосылыстар

Ең қарапайым бесбуынды гетероциклді қосылыстар — пиррол, фуран және тиофен. Бұлардың барлығы хош иісті қасиеттерге ие. Олардың хош иісінің себебі – белсенді электрондарының секстетінің болуы. Бір электроннан көміртегінің әр атомы енгізеді, және тағы екі электрон – гетероатомның бос электронды жұбы бар. Мысалы, пирроланың құрылымын сызба арқылы мына түрде көрсетуге болады:



Азот атомының бос электронды жұбы электронды секстеттің пайда болуына әсер етеді. Сондықтан, пирроллалы азот атомы негізгі қасиеттерінен айырылған. Дегенмен күшті минералды қышқылдардың әсерінен пиррол тұрақсыз қосылысқа айналады, олар сол уақытта полимерленеді. Фуран да сол секілді. Тиолен қышқылдар арқылы бұзылмайды.

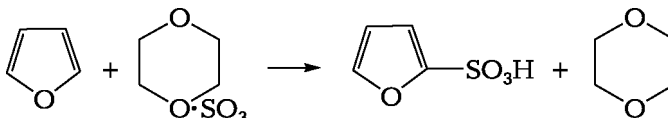
Бесбуынды гетерециклді қосылыстардың хош иісті қасиеті электрофильді ауысу реакциясына - галогендеуге, нитраттауға, сульфиттеуге, алкилирлеуге және ацилирлеуге олардың жақындығынан көрінеді.

Бәрінен де бұл реакцияны тиофенмен жүзеге асырған оңайырақ, өйткені олар қышқылдың әсерінен бұзылмайды:

Қышқылдың әсерінен фуран мен пиррол бұзылады. Циклді сақтау мақсатында «қорғау әдісі» қолданылады. Бұл үшін сульфирлеу барысында, мысалы, реагент ретінде күкірттің триоксидін қолданады. Ол күкірт диоксанмен және пиридинмен кешенді байланысқан:

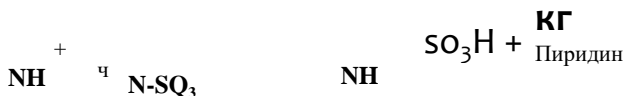
Орнын басатындары гетероатомға қарағанда а-қалыпта орналасады.

Бесбуынды бір гетероатомды гетероциклді қосылыстарға



Фуран Диоксан- 2-Сульфофуран
сульфотриоксид

Диоксан



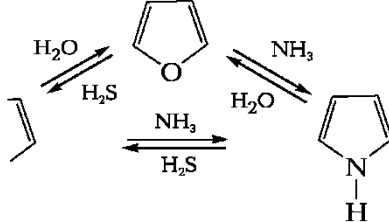
Пиррол

Пиридин-
сульфотриоксид

2-Сульфофиррол

гетероатомдарымен өзара алмасу реакциясы тән.

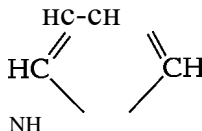
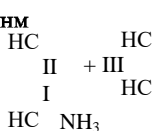
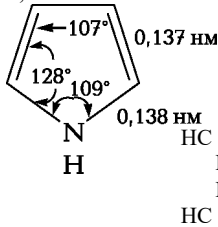
Гетероциклді қосылыстарды қоспаға күкіртті сутекпен НС амиакпен N[^] немесе сумен H₂O алюминий оксидін Al₂O₃ катализатор ретінде 450 °С температурада қоспаға қосқанда циклдердің өзара алмасуы пайда болады (Ю.К.Юрьев реакциясы):



Пиррол және оның туындылары

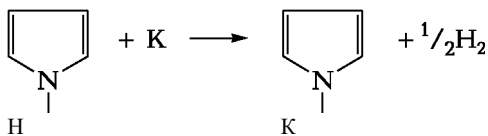
Пиррол — түссіз сұйықтық ($t_{\text{кип}} = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$), қышқылдану әсерінен ауада жылдам қараяды:

0,143 нм

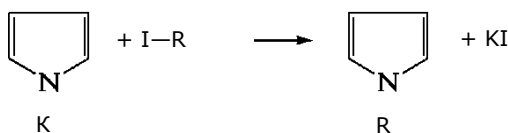


Пиррол таскөмірлі шайырда болады, оны фракциялық айыру арқылы бөліп алуға болады. Өндірісте пирролды фуран мен аммиактан Юрьев реакциясы бойынша немесе ацетиленнің аммиакпен қосындысынан алады:

Екінші амионмен ұқсастығына қарамастан ($-\text{NH}-$ тобы), пирролдың негігі қасиеттері өте әлсіз көрінеді. Бұл сақинаның п-электрлік жүйесін құруда азоттың екі электронының қатысуымен түсіндіріледі. Пиррол — амфотерлік қосылыс. Ол тіпті кейде аздаған қышқылдық қасиеттерді де көрсетеді ($pK_a = 16,5$): калиймен қосыла отыра пиррол тұзды – пирролкалийді түзеді:



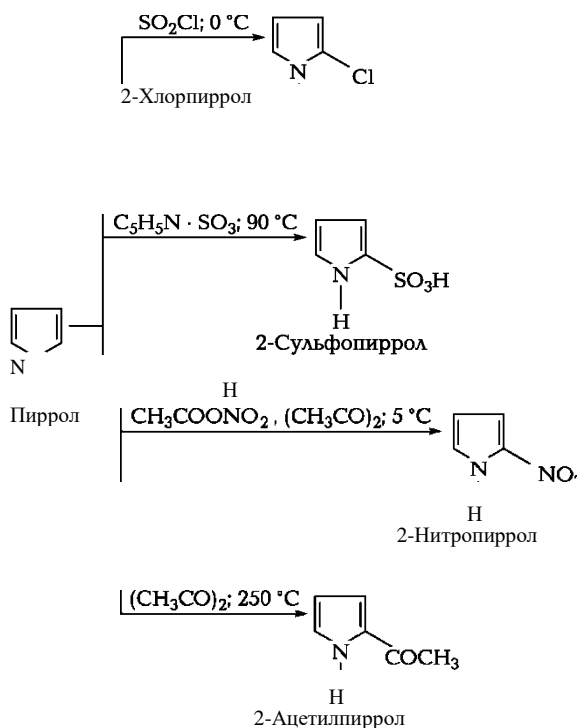
бұл тұз алкигалогенидтермен әрекеттесе отыра N-алмасқан пирролдың туындыларын береді:



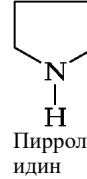
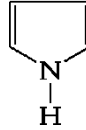
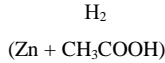
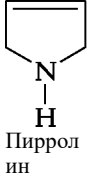
пирролдың хош иістік қасиеттері электрофильді алмасу реакцияларында көрінеді (21.2 сурет). Бұл орайда да орнын басатында а-қалыпта орналасады.

Пиррол қышқылдардың әрекетіне өте сезімтал. Мысалы, азот немесе күкірт қышқылдары оны толығымен бұзады.

Пирролды сутегімен қайта қалпына келтіру барысында бөлгенде пирролин пайда болады, каталитикалық сутектендіру барысында — пирролин түзіледі:

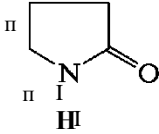


21.2 сурет. Пирролдың қатысуымен электрофильді алмасу реакциясы з (S_E)

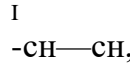
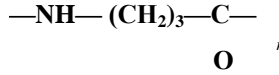


Пирролин и пирролидин — күшті негіздер, олар қышқылды тұздар түзеді.

Пирролидон (7-аминмайлы қышқылдың лактамы) сілтілік катализатордың қатысуымен сызықтық полимер түзеді (найлон-4):



Пиррол-он $\text{OH}=\text{CH}$,



N-Винилпирролидон — пирролидонның туындылары, полимерлену кезінде поливинилпирролидонға айналады:

N-Винилпирролидон

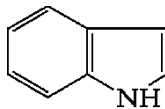
Бұл полимерды құрылыста жапсыратын немесе жалғастыратын материал ретінде қолданады, сонымен қатар қанның плазмасы ретінде де пайдаланады (синтетикалық плазма).

N-Метилпирролидонды табиғи және синтетикалық полимерлерді ерткіш, бояғыш, лак, май ретінде қолданады. Оны ескі бояуды кетіру үшін де қолданады. Ол ацетиленді жақсы ерітеді (газтәрізді көмірсутектердің қоспасынан ацетиленнің бөлінуіне әсер етеді).

Индол бензолды және пирролды ядролардан тұратын жүйе болып табылады:

Пиррол мен индолдың қосылыстары табиғатта жиі кездеседі. Көптеген синтетикалық препараттар олардың негізінде жоғары физиологиялық белсенділікке ие, дәрі ретінде, өсімдіктердің өсуіне әсер етуші ретінде жиі қолданылады. Пирролдың өзегі табиғи маңызды заттардың қатарына жатады: өсімдіктерді жасыл түске бояйтын — хлорофил және қанның қызыл бояуы — гемоглобин. Хлорофилл фотосинтезде ерекше маңызды рөл атқарады, гемоглобин — жануарлардың тыныс алуында.

Индолисіркелі қышқыл (гетероауксин) — өсімдіктердің өсуін жылдамдататын қасиетке ие, олардың тамырлануына әсер етеді:

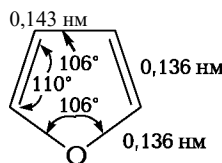


CH_2-COOH

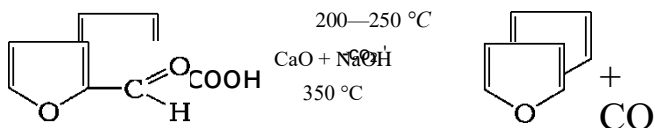
Бояғыш зат индиго индолдың туындысы болып табылады. Көптеген ғасырлар бойы оны өсімдіктерден алған. Алдыңғы жүз жылдықта индигоның формуласын табылды, одан кейін оның өнеркәсіптік синтезі жасалды.

Фуран және оның туындылары

Фуран — түссіз жылдам қозғалатын сұйықтық ($t_{\text{кип}} = 32^\circ\text{C}$), суда аз ериді:



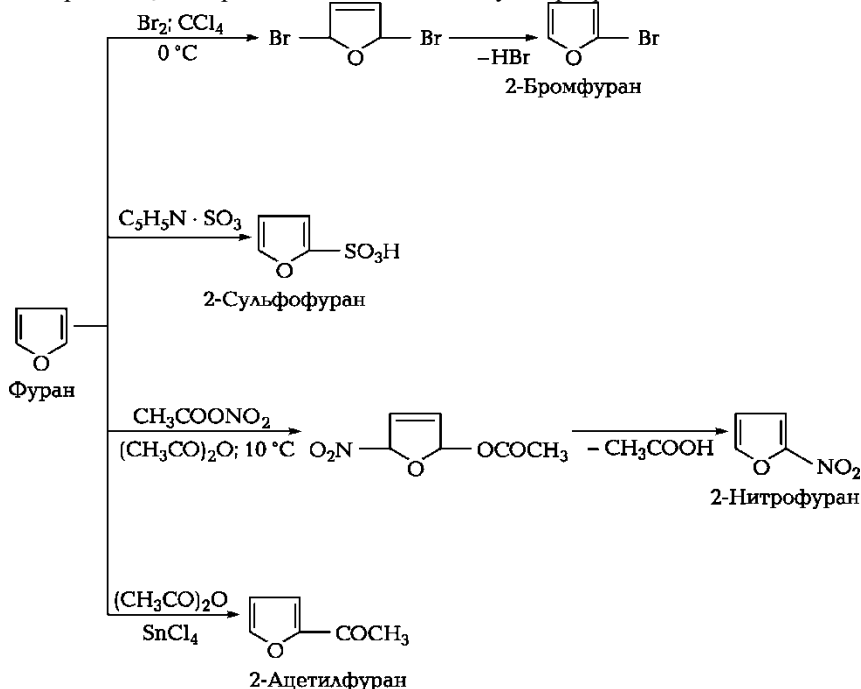
Оны құрғақ айдау арқылы:
 фуран алу үшін фуран альдегиді — фурфуролды пайдалануға болады (2-



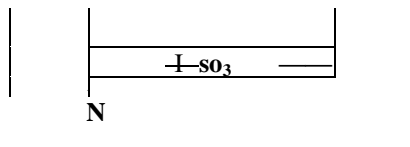
фуральдегид):

Фуранның хош иісті қасиеті пиррола мен тиофенге қарағанда аз байқалады. Қышқылдың атомы азот пен күкірттің атомдарына қарағанда терісэлектрлі, фуран сақинасында п-электронды тығыздықтың үйлестірілуінің біркелкілігі азаяды. Дегенмен фуранның қатысуымен жүретін барлық электрфильді алмасу реакциясы салыстырмалы түрде оңай өтеді. Орнын басатындар а-қалыпқа орналасады (21.3 сурет).

Фуран минералды қышқылдардың әрекеттеріне тұрақсыз. Күкірт қышқылының әсерінен шайырланады; азот фуранды қышқылдандырады. Сондықтан сульфидтеу және нитриттеу «қорғау әдісі» арқылы жүзеге асырылады. Сульфидтеу барысында пиридиннің немесе диоксанның жиынтықтарын SO_3 — пиридин- немесе диоксансуль- фотриоксид алады:



21.3 сурет. Фуранның қатысуымен электрфильді алмасу реакциясы (S_E)

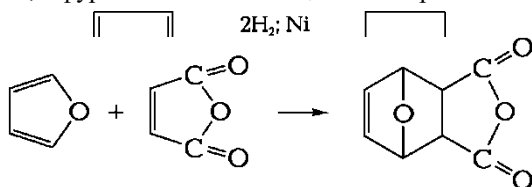


Фуранның галогендермен және ацетилнитраттармен өзара байланысы ағымдағы өнімдердің түзілуі арқылы жүреді, кейін олар 2-галогенфурандарға және 2-ни-трофурандарға айналады.

Фуран тиофен және пирролға қарағанда қосылу реакциясына жеңіл түседі. Мысалы, фуранды сутектендіргенде ол тетрагидрофуранға айналады:

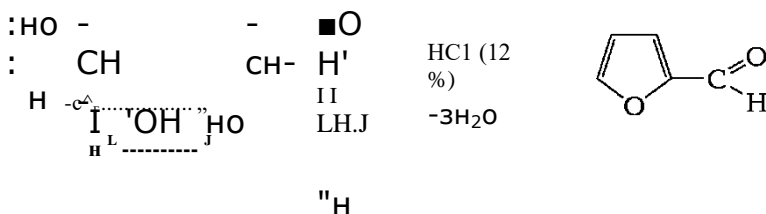
Бутадиен секілді фуран ангидридке жеңіл қосылады (диенді синтез):

Осылайша, фуран хош иісті қосылыстар мен қарапайым диеннің



қасиеттерінің аралығындағы қасиеттерге ие.

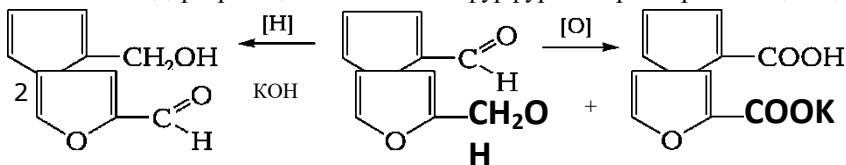
Фурфурол —фуранның туындысы, альдегидті топқа жатады. Қыздыру кезінде қышқылдардың пенто- заны бар заттардың араласуы арқылы пайда болады(сабан, кебек, құбағыс қауызы, жүгері өзегі, ағаш жоңқасы және т.б.):



Фурфурол — ашық сары сұйықтық ($t_{\text{кип}} = 162 \text{ }^\circ\text{C}$), жаңа піксен қараннан иісі бар. Ол жылдам қараяды және ауаның әсерінен температура мен жарық жоғары болған жағдайда шайырға тез айналады.

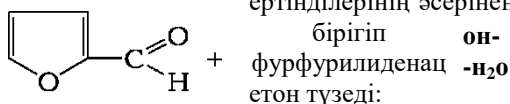
Фурфуrolаға хош иісті альдегидтердің қасиеттері тән. Қышқылданған кезде ол пирошырышты қышқылға айналады. Ал қалпына келгенде — фурил спиртіне айналады:

Канницаро реакциясы бойынша фурфурол пирошырышты қышқылдың

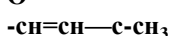
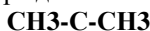


және фурил спиртінің тұзын түзеді:

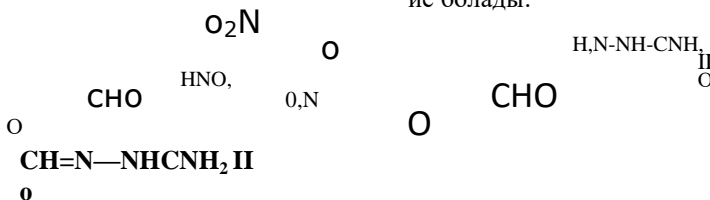
Фурфурол кротон конденсациясы реакциясына түседі. Сілті ертінділерінің әсерінен фурфурол ацетонмен



бірігіп фурурилиден ацетон түзеді:

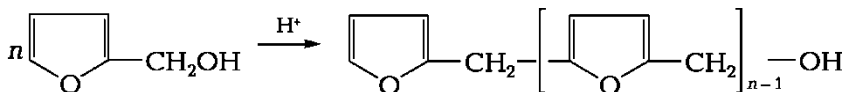


Нитриттеу барысында фурфурол 5-нитрофурфурол және жетікарбазонына ие болады:



Жетікарбазон 5-нитрофурфутолды фурацилин деп атайды (сары кристалдар, $t_{пл} = 227 — 232 \text{ }^\circ\text{C}$) оны сыртқы залалсыздандыру құралы ретінде пайдаланады және дизентерияны емдеу барысында пайдаланады.

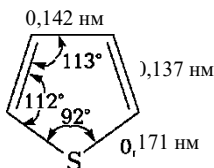
Фуран полимерлерін өндіруде сонымен қатар фури- л спиртін қолданады: Пайда болған полимерлі өнімді қабатты пластиктер мен тотығуға қарсы



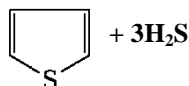
сылағыштар алу үшін қолданады.

Тиофен және оның туындылары

Тиофен — түссіз сұйықтық ($t_{кип} = 84 \text{ }^\circ\text{C}$), таскөмірлі шайырдың құрамында болады:

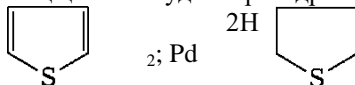


Тиофенді өндірісте бутаннан (бутадиен немесе бутен) және булардан SO_2 катализатор болған жағдайда $600 \text{ }^\circ\text{C}$ алады (Cr^{+3}):



Тиофен - типтік автоматтық қосылыс, бензолды еске түсіретін. Оның хош иісінің қасиеттері фуран немесе пиррла жағдайына қарағанда неғұрлым қаттырақ білінеді. Тиофен - айтарлықтай берік қосылыс. Ол жеңіл нитратталады, сульфатталады, галогенденеді, және ациленденеді а-жағдайында (21.4 сурет).

Тиофен тотықтырғыштардың және қалпына келтіргіштердің әсеріне айтарлықтай тұрақты. Ол фуранға қарағанда қиынырақ гидроттанады, оған қарамастан каталитикалық қалыптасуда тетрагидротиофен түзеді (тиофан):





Ok
sCOCH₃

2-Ацетилтиофен

21.4 сурет. Электрофильді ауысы реакциясы(S_E) тиофеннің қатысуымен Тиофен және оның туындылары мұнай және бензолда бар. Егер оларды

Cl, □K

s ci

2-Хлортиофен



S
Тиофен

H₂SP₄

■UK

s SO₃H

2-Сульфотиофен

CH₃COONO₂

(CH₃CO)₂O

Ok

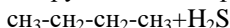
S NO₂

2-Нитротиофен

өңдеу кезінде жоймаса, жанармайдың жануы кезінде күкірт диоксиді пайда болады, ол жабдықтың қатты тозуына алып келеді. Оларды жою үшін бензолды концентратталған күкірт қышқылымен өңдейді. Өндірісте мұнайды оның кезінде тиофенді туындылар парафиндік көмірсутекке айналады каталитикалық



сутектендіру әдісімен "күкіртсіздендіреді":



21.3.2.

Екі гетероатомды

бесбуынды гетероциклді қосындылар

Екі гетероатомды бесбуынды гетероциклді қосындылардан екі гетероатомы екі немесе бір азот атомы барларын қарастырамыз. Бұл қосылыстарды азолдар деп атайды.

Олардың маңыздылары — тиазол, пиразол, имидазол и оксазол:

O
S

ON
N

c>
N

O

Тиаз

н
Пиразол

н
Имидазол

Оксаз

Бұл гетероциклды қосылыстар бірқатар бояғыштардың, дәрілік заттардың, витаминдердің және антибиотиктердің құрамына кіреді.

Азолдар әлсіз негізді қасиеттерге ие.

Тиазол — барынша тұрақты қосылыс. Көптеген табиғи заттардың құрамына кіреді (пенициллин, витамин В₁) және дәрілік препараттардың құрамында болады (норсульфазол және сульфазол). Тізбегінде полибензтиазолдар бар полимерлерді берік әрі жылу сақтағыш қабаттарды алуға, ультра сәулеге төзімді қабаттарды алуға пайдаланады.

Пиразол — хош иісті қосылыстардың қасиетіне ие әлсіз незідер. Ол оңай галогенделеді, сульфатталады, және 4 қалыпта нитратталады. Оның $\overset{3}{\parallel}$ туындыларының ішінде пиразолон-5 ?N көбірек қызығушылық оятады:

(Nr

H

Пиразолон-5 бірқатар туындыларын медицина саласында қолданады (антипирин, амидопирин, анальгин және т.б.), ал пиразолонды бояғыштар түрлі-түсті фотографияда қолданылады.

Имидазол пирролға қарағанда негізгі қасиеттерге ие және пирролға қарағанда оданда күштірек қасиеттері бар. Қышқылдармен бірігіп берік тұздар түзеді, бұл орайда ол хош иісті қасиеттерін жоғалтпайды.

Имидазолды сақина бірқатар алкалоидтардың құрманыда болады, пурин өзегінің құрамдас бөлігі болып табылады. Полибензимидазолдардың макротізбегіндегі полимерлерді негізінен желімдер, лактар, жаймалар, талшықтар және стеклопластиктерді байланыстырушы зат ретінде қолданады. ,

БАҚЫЛАУ ТАПСЫРМАЛАРЫ

1. Напишите структурные формулы гомологов тиофена, имеющих состав Құрамы C₆H₈S болатын тиофеннің гомологтарының құрылымдық формулаларын жазыңыз. Оларға атау беріңіз.

2. Диметилпиридиндердің неше изомері бар? Олардың құрылымдық формуласын жазыңыздар.
3. Пиридин негіздерін синтездегенде, егер олардың бастапқы заты пропион альдегиді болса, Чичибабиннің реакциясы бойынша қандай қосылыстар түзіледі?
4. Пиридин және α -метилпиридин үшін электрофильді және нуклеофильді алмасу реакциясының мысалдарын келтіріңіз?
5. Фуранның туындыларында қанша изомері болады, егер оның құрамында мыналар болса: а) бір орын басушы; б) екі жалғыз орын басушы; в) екі әртүрлі орын басушы ?
6. Алмасу сызбасын түсіндіріңіз:

H_2S ; Al_2O_3 ; 450°C

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCO}$; AlCl_3 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$

Фуран ----->А -----> Б ----->

В

22.1.

ЖОҒАРЫ МОЛЕКУЛАЛЫ ҚОСЫЛЫСТАР ЖАЛПЫ СИПАТТАМАСЫ

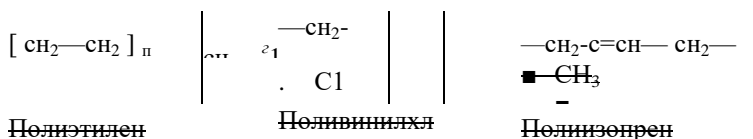
Жоғары молекулалы қосылыстарды көбінесе *полимерлер* (грек. *poly*— көп, *meros*— бөлік)деп атайды.

Молекуланың массасына байланысты органикалық заттардың үш үлкен тобын бөліп көрсетуге болады:

- Төмен молекулалы (молекулалық массасы 500 а. е. м. кем);
- олигомерлер (молекулалық массасы 500—5 000 а. е. м.);
- жоғары молекулалы, немесе полимерлер (молекулалық массасы 5 000 а. е. м.артық).

көптеген полимерлердің макромолекулалары бірдей, бірнеше рет қайталанатын атомдар тобынан- өзара байланысқан қарапайым (мономерлі)бөлімдерден құрылған.

Бұл полимерлерді бейнелеу үшін мына формуланы қолдануға мүмкіндік береді:



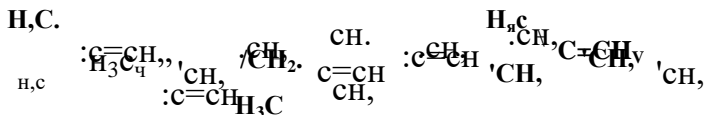
Макромолекуладағы қарапайым бөліктер санын *n* полимерлеу дәрежесі деп атайды. Полимерлеу дәрежесі *n* мен молекулалық массасы *M* арасындағы полимердің келесі байланысы бар: $n = M/m$, ондағы *m*— қарапайым бөліктің молекулалық массасы. Онда полимердің молекулалық массасы мынаған тең: $M = nm$. Полимерлеу дәрежесі жоғары полимерлерді жоғары полимерлер, ал шағын полимерлерді- олигомерлер деп атайды.

Кейде, қарапайым бөліктер, бірдей химиялық құрамы болғанымен, кеңістікте орналасуына қарай ерекшеленеді.

осындай жоғары молекулалы қосылыстарға мысал табиғи каучук пен гуттаперча болады. Осы полмерлі қосылыстардың қарапайым бөліктерінің кеңістіктегі құрылымы әртүрлі: каучук топтардың цис-орналасуына ие —CH₂— қос байланысқа қатысты қарапайым бөлік, ал гуттаперча — *трансорналасу*:

816 нм

Изопренді каучук



0,48 нм

-H₂C

0,48 нм

Гуттаперча

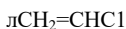
Молекулалар пішініне қарай полимерлердің екі негізгі түрін ажыратады: құйма (нитевидті) және үш өлшемді (көлемді, глобулярді). Осы түрлердің арасында аралық орынды алып жатқан көптеген полимер бар.

Құйма полимерлерге тән ерекшелік — бұл берік талшық пен қабықшалар түзу, біршама иілімділік, ерігіштік, ал жоғары температурада-балқу қабілеті. Осы полимер өкілдері — табиғи және синтетикалық каучук, полиамидті талшықтар.

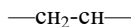
Үш өлшемді полимерлер балқымайды, ерімейді, құйма полимерлерге қарағанда иілімділігі анағұрлым төмен, көбіне тіпті нәзік. Осындай полимерлерде «молекула» және «молекулалық масса» деген түсінік өз мағынасын жоғалтады: үш өлшемді полмердің әр заты — бұл бір алып молекула. Олар үшін кейде қолданылатын «тігілген» деген атау, сызықтық полимерлерді, кеңістіктік торда тізбекті макромолекулаларға «тіге» отырып, үш өлшемді молекулаға айналдыруға болатындығын еске салады. Дәл осындай үдеріс каучукты қыздырып өңдеу барысында жүреді. Үш өлшемді полимерлер қатарына кіретін басқа өкілдері — бұл фенолоформальдегидті және глифтал шайырлар.

22. Полимерлеу реакциясының байланыстары есебінен және жанама төмен молекулалы өнімдердің бөлінуімен қоса жүрмейтін, яғни мономердің қарапайым құрамының өзгеруіне әкелмейтін мономер молекуласының қосылысы.

Полимерлеу реакциясына, негізінен молекуладағы қос байланысы көміртекті атомдары арасында тұратын қанықпаған мономерлер түседі:



Винилхлорид



I

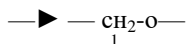
LCI₂L

Поливинилхлорид



n

Формальдегид



Параформ

Бірінші жағдайда, карботізбекті полимерлер, екіншісінде — гетеротізбекті полимерлер түзіледі.

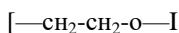
Кезеңде гетероатомдары бар кезеңдік құрылымның шекті қосылыстарының полимерленуі де мүмкін. Олардың полимерленуі кезеңнің ажыратылуымен жүреді:



\ / I₂n

O

Этиленоксид



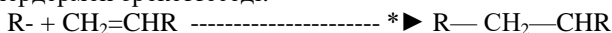
Полиэтиленоксид

Кез келген химиялық реакция сияқты, полимерлеу бір химиялық байланыстың үзілуі мен екіншісінің пайда болуынан басталады. Осындай үзілу не гетеролитикалық, не болмаса гомолитикалық механизм арқылы жүреді. Бірінші жағдайда, иондар, екіншісінде- бос радикалдар түзіледі. Иондардың түзілуімен жүретін полимерлеу, *ионды полимерлеу*, ал бос радикалдардың түзілуімен жүретін полимерлеу, — *радикалды деп аталады*.

Радикалды және ионды полимерлеу тізбекті механизм арқылы жүреді.

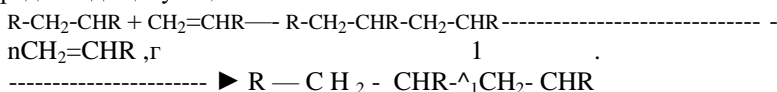
Радикалды полимерлеу. Бұл- полимерлерді синтездеудің кең таралған тәсілдерінің бірі. Радикалды полимерлеу үш сатыда жүреді.

1. *Бастамашылық ету (белсенді орталықтың пайда болуы)*. Бұл сатыда бос радикалдар пайда болады R^\bullet — бастаушысы әртүрлі белгісіз қосылыстармен-мономердермен әрекеттеседі:



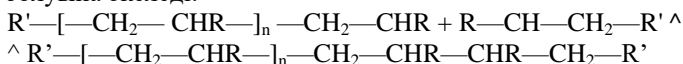
Бос радикалдардың пайда болуына байланысты полимерлеудің бірнеше түрлерін бөліп көрсетеді: жылулық, фотохимиялық, радиациялық және бастамашылдық.

2. *Тізбектің өсуі*. Мономер молекулалары бірнеше рет әр кезде күрделенетін радикалға, үдемелі макромолекуланың ақырғы бөлігіндегі электронды сақтай отырып қосылады. Осылайша, үдемелі макромолекулалы тізбек бос макрорадикалда қалуы қажет:



Осындай бір ізді реакциялар нәтижесінде мономердің қос байланысын қосылуы қарапайымға айналады, бұл ст қуаты мен п-байланыстарының әркелкілігі есебінен қуаттың бөлінуімен қоса жүреді.

3. *Тізбектің үзілуі*. Тізбек ұшының аяқталуы макромолекуланың соңғы бөлігінде бос электронның жоғалуымен байланысты. Көбінесе бұл екі радикалдың өзара қосылуы нәтижесінде жүреді, бұл бұдан әрі өспейтін тізбектің пайда болуына әкеледі:



Ионды полимерлеу. Егер радикалды полимерлеуде белсенді орталық радикал болса, онда ионды полимерлеуде—иондари болады. Ион заряды жүйелі түрде макромолекулалы тізбек арқылы оның өсуі бойынша жеткізілетін полимерлеу, *ионды полимерлеу деп аталады*.

Ионды полимерлеу — тізбекті үдеріс. Үдемелі макромолекула ионды полимерлеу кезінде иондарды-катион мен анионды білдіреді. Осыған байланысты катионды (карбонды) және анионды (карбаниодты) полимерлеу деп бөлінеді.

Ионды полимерлеу, иондар түзе алатын шапшаңдатқыштың қатысуымен жүреді. Алайда, инициаторға қарағанда, шапшаңдатқыш полимер құрамына кірмейді, яғни полимерлеу үдерісінде шығындалмайды.

Ионды полимерлеуде сонымен бірге каталикалық полимерлеу деп те атайды.

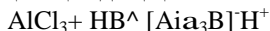
Ионлы полимерлеудің ерекшелігі — оның төмен температурадағы (-50-тен -70 °C-ке дейін) өте жоғары жылдамдығы. Үдеріс жылдамдығы, полимерлеу жүретін ортаның полярлығына байланысты.

Ионды полимерлеу, радикалды полимерлеу секілді, үш сатыда өтеді.

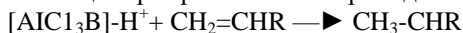
Катионды (карбонды) полимерлеу. Полимерлеудің бұл түрі катиондардың түзілуімен байланысты. Бұл жағдайда, электронды акцепторлы қасиеті бар катализаторларды қолданады. Мономер молекуласын қоса отырып, олар катион — ион карбонийлерін түзеді. Катионды полимерлеуді катализаторлайтын заттар есебінде, Фридель—Крафтстің (АЮ₃, ВF₃, ИО₄ және т.б.) қышқылдары мен шапшаңдатқыштар қолданылады. Катионды полимерлеуді, шапшаңдатқыштармен өзара әрекеттесе алатын қоспалар- қосымша шапшаңдатқыштар (су, қышқылдар мен протон доноры балып саналатын басқа да заттар) арқылы жеделдетуге болады. Қосымша шапшаңдатқыштар шапшаңдатқыштың белсенділігіне біршама әсерін тигізеді.

Катионды полимерлеу үш сатыда өтеді.

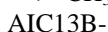
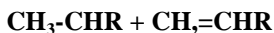
1. **Б а с т а м а ш ы л ы қ е т у .** Осы сатыда шапшаңдатқыш (АЮ₃) мен сокатализатордың (НВ) өзара әрекеттесуінен, кешенді қосылыс пайда болады, ол күшті қышқылдың қасиетін көрсетеді:



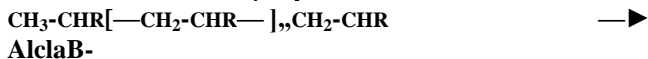
Бұл қышқыл, мономер молекуласына протон бере отырып, оны кешенді қарсы ионның өзара әрекет ететін карбонды ионға айналдырады:



2. **Т і з б е к т і ң ө с у і .** Тізбектің өсу барысында мономер молекуласы макрокарбокатион мен қарсы ион арасында (АЮ₃В⁻) ене отырып, үдемелі ионға қосылады:



3. Тізбектің үзілуі. Тізбектің өсуі үдемелі ионнан кешенді қышқыл немесе шапшаңдатқыштың үзілуі нәтижесінде тоқтатылады:

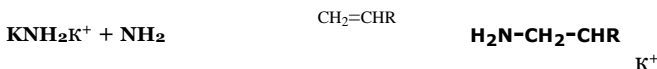


Тізбектердің үзілу нәтижесінде шапшаңдатқыш қайтадан бос түрде бөлінеді.

Анионды (карбанионды) полимерлеу. Бұл полимерлеу түрі карбаниондар түзілу сатысы арқылы жүреді. Шапшаңдатқыштар ретінде электродонорлы заттар- негіз, сілтілі металдар, металорганикалық қосылыстар (бутиллитий, бутилнатрий, трифенилметилнатрий, триэтилалюминий $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ және оның кешендері және т.б., метал гидриттері (LiH , NaH), калий амиді (KNH_2) қолданылады.

Сұйық аммиак ортасында шапшаңдатқыштың (NH_3) қатысуымен анионды полимерлеу механизмін қарастырайық.

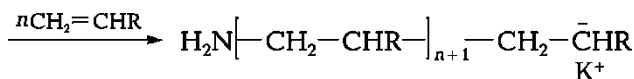
1. Б а с т а м а ш ы л ы қ е т у . R^- молекуласындағы мономердің электронды акцепторлы орын басушылары аниондардың қосылуына ықпалын



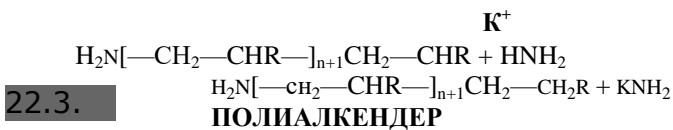
тигізеді:

Электронды тығыздықты итере отырып, олар молекула соңында электрондардың жетіспеушілігін тудырады, оған теріс зарядталған топ (NH_2 немесе R^-) қосылады. Соныдықтан да анионды полимерлеу реакциясына метилметакрилат, акрилонитрил, метакрилонитрил және тағы да басқалар белсене қатыса алады.

2. Т і з б е к т і ң ө с у і . Бұл үдеріс нәтижесінде мономер макроанионды және қарсы ион арасындағы орынды иеленеді:

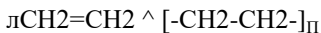


3. Тізбектердің үзілуі. Тізбектердің еріткіш немесе мономерге беріліс реакциясы макромолекулалық тізбектің өсуін тоқтатуы мүмкін:



Полимерлеу реакциясы арқылы алынған полимерлерді қарастырайық:

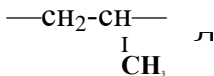
■ полиэтилен



■ полипропилен



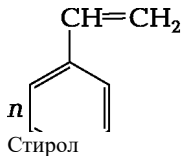
Пропилен



Этилен

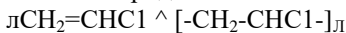
Полипропилен

■ полистирол



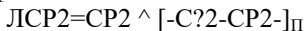
Полистирол

■ поливинилхлорид



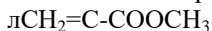
Винилхлорид Поливинилхлорид

■ тефлон



Тетрафторэтилен Тефлон (фторопласт-4)

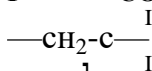
■
полиметилметакрилат



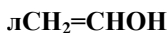
Метилметакрилат

поливинилді

■
спирт



Полиметилметакрилат



Винилді спирт



Поливинилді спирт

Полиэтилен $[\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}]_{\text{n}}$ — этиленді полимерлеу өнімі. Алу жолына қарай жоғары қысымды полиэтилен және төмен қысымды полиэтилен болып бөлінеді. Циглер—Наттың $(\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4)$ шапшаңдатқыштарының қатысуымен, ионды полмерлеу арқылы алынған, төмен қысымды полиэтилен, сызықтық құрылымы болады және жоғары кристалдық дәрежесімен сипатталады, бұл оған үлкен тығыздықты береді. Осындай полиэтилендердің орташа молекулалық массасы 50—800 мың. а. е. м құрайды. Бұл оны, радикалды полимерлеу кезінде түзілетін және температураның жоғарылауына төзімділігі төмен және қатты емес жоғары қысымды полиэтиленнен айырады, Полиэтилен өнеркісіп пен тұмыста кеңінен қолданылады. Полиэтилен қабықшасы бетонның орнына, қаптайтын материал ретінде, суаратын арналар құрылысында қолданылады. Осы 90 % астам УК сәулені өткізетін қабықша, жылыжай құрылысында қолданылады. Полиэтиленнен су мен өткір сұйықтықтарға (қышқылдар, сілтілер және т.б., кабель қабықтары, құбыршектерге арналған құбыр желілері, сонымен қатар әртүрлі сәндік плиталар және атмосфералық әсер мен тоздан қорғау мақсатында төсемдер әзірленеді. Полиэтиленнен жасалған бұйымдар қапталған материалдар ретінде кеңінен қолданады.

Полипропилен $[\text{---CH}_2\text{---CH}(\text{CH}_3)\text{---}]_{\text{n}}$, шапшаңдатқыш ерітінде Циглер—Натт кеншенің қолдана отырып, пропиленнің ионды полимерленуін алады. Полипропиленнің орташа молекулалық массасы 300—700 мың. а. е. м. химиялық тұрғыдан, полипропилен полиэтиленге ұқсайды, бірақ біршама үлкен механикалық беріктілігімен ерекшеленеді, бұл оны диаметрі әртүрлі су таратқыш құбырлар әзірлеу үшін, сондай-ақ тозуға қарсы және сәндеу мақсатында материалдарды қаптау үшін қолдануға мүмкіндік береді.

Полипропилен ұнтағын асфальтке қосады, бұл соңғысының қасиетін біршама жақсартады, ескіруге мени жоғары температураға төзімділікті арттырады.

Полиизобутилен $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-]_n$ иілімді каучук тәрізді материал, өткір орта мен суға төзімді. Ионды полимерлеу арқылы, AlO_3 , BF_3 , AlBr_3 шапшандатқыштарын қолдана отырып, изобутиленді алады. Полиизобутиленнің орташа молекулалық массасы 70 — 225 мың. а. е. м. Полиизобутиленді құрылыста, гидрооқшаулау қабықшасы ретінде, іргетастар құрылысында төсейтін материал ретінде және автокөлік жолдарын салу кезінде гидрооқшаулау үшін қолданады.

Полистирол $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$ инициаторлар қолдана отырып, стиролды радикалды полимерлеу арқылы синтездейді. Орташа молекулалық массасы 60 — 200 мың. а. е. м. полистирол, жоғары тазалығымен сипатталады және спектрдің көрініп тұрған 90 % дейін сәулесіні өткізеді. Полистиролды ғимараттарды шынылау үшін, сәнді шынылар мен қабырғаларлы қаптауға арналған түсті тақтайлар әзірлеу үшін қолданады.

Көбік тәрізді полистирол тоңазытқыш камераларының қабырғалары мен төбелерін салу, ауаны баптау жүйелерін қаптау, тоңазытқыш камераларды әзірлеу үшін қолданады. Кеуекті полистиролды дыбыс –және жылу оқшаулағыш материалдар ретінде құрылыста қолданады. Қаптайтын материалдарды, әртүрлі қолданыстағы дыстарды әзірлейді.

Поливинилхлорид $[-\text{CH}_2-\text{CHO}-]_n$ хлорвинилді радикалды түрде алпды. Поливинилхлоридтің орташа молекулалық массасы 62—155 мың. а. е. м. Поливинилхлорид — ең көп таралған полимердің бірі. Одан линолеум, гидро-және газокшаулау қабықшалары мен сұйыққұймаларды қаптауға жіберілетін табақтар, жүзу бассейндері мен басқа да техникалық ыдыстар, жуатын тұсқағаздар, желдеткіш қораптар, тот баспайтын құбырлар мен су ағызатын науалар, әзірленеді. Поливинилхлоридтен жасапған бұйымдар тұрмыста кеңінен қолданылады: заманауи терезелер, жасанды теріден жасалған бұйымдар, қаптайтын материалдар және т.б.

Поливинилацетат $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-]_n$ радикалды полимерлеу арқылы винилацетатті алуға болады. Алу жағдайын байланысты поливинилацетаттың орташа молекулалық массасы 500—1 600 мың. а. е. м. құрайды. Органикалық еріткіш құрамындағы поливинилацетат ерітіндісі, сонымен бірге су дисперсияларын қағаздарды, пластмассаларды, ағаштарды, маталарды, тері мен металдарды желімдеу үшін қолданады. Өнеркәсіптің әртүрлі салаларында, құрылыста қолданады.

Поливинилді спирт $[-CH_2-CH(OH)-]_n$ поливинилацетатты қышқылды немесе сілтілі сабындату арқылы алады. Полимердің орташа молекулалық массасы 5—1 000 мың. а. е. м. Поливинилді спирт су және сілтімен бірге тұқыр ерітінділер түзеді, одан талшық пен қабықша құрайды. Поливинилді спиртті альдегидтермен өндегеннен кейін ерімейтін ацеталдар түзіледі, одан жоғары сапалы оқшаулау лактарды, берік әрі ашық түсті және силикатты шыныларды желімдеуге арналған иілімді қабықтар (үш қабатты сынықсыз әйнектер «триплекс») жасайды.

Полиметилметакрилат («органикалық әйнек», немесе *плексиглас*) $[-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-]_n$ радикалды полимерлеу арқылы метилметакрилатты алады. Полимердің орташа молекулалық массасы $\sim 10^9$ а. е. м жетеді. 73,5% УК сәулені (салыстыру үшін: кварц әйнектер 100 %, айналы силикатты — 3 %, кәдімгі силикатты — 0,6 %) өткізу қабілетіне ие. Кәдімгі әйнекпен салыстырғанда, полиметакрилатты біршама артықшылықтарға ие: ол механикалық жүктемелерге анағұрлым төзімді, нәзік емес және жеңіл өңделеді. Жасырын жарық беретін төбелер әзірлеу, ғимараттарды шынылау, әсіресе жылыжайлар үшін қолданылады. Органикалық шыны барлық түске боялады, сондықтан да сәндейтін қоршаулар мен арнайы тақталарда қолданылады. Полиметилметакрилатты жуатын тұсқағаздар өндірісінде және бояулар мен төсеме бояулар үшін қолданады.

Полиакрилаттың $[-CH_2-CH(COOH)-]_n$ (полимеры *акрильді қышқылдар*) тәжірибелің маңызы төмен. Акрильді полимерлер негізінде гидроқшаулау қабықтарын әзірлеуге болады. Осы полимерлердің нитро- және ацетилцеллюлозамен сәйкестігінің арқасында оларды адгезиялар, су- және атмосфералық тұрақтылықты ұлғайтуға арналған целлюлозалы лактар үшін қолданады.

22.4.

КАУЧУК

3) поликонденсациялау реакциясы бойынша алынған каучуктери (полиси-локсанды).

Табиғи каучук. Табиғи каучук көк сағыз өсімдігінің сүттіген шырынынан алынған аморфты иілгіш массаны білдіреді. Бұл шырын латекс деп аталады. Ең танымал сағызөсімдік-гевея ағашының отаны — Бразилияның тропикалық орманы. Латекстің ең аз мөлшері бір қатар өсімдік құрамында болады, көбінесе тропикалық өсімдіктер құрамында болады: гваюла, көк-сағыз, тұщы-сағыз, кейбір лиан түрлерінде, сонымен қатар кең таралған

Каучукті табиғи (табиғи мономерлерден алынған) және синтетикалық (синтезделген мономерлерден алынған деп бөледі.

Өз кезегінде синтетикалық каучуктар алу тәсіліне қарай жіктеледі:

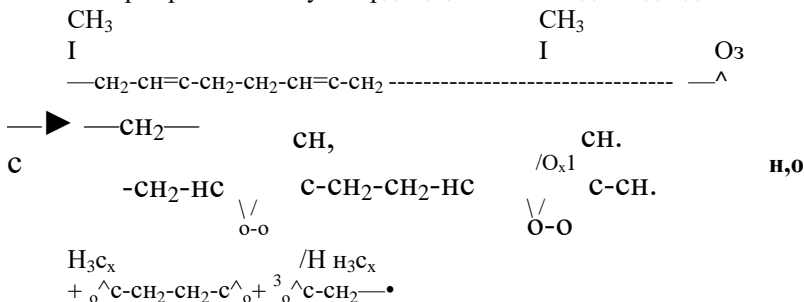
1) Полимерлеу реакциясы арықыл алынған каучуктар (дивинилді, изопренді, хлоропренді);

2) Сополимерлеу реакциясы бойынша алынған каучуктар (бутилкаучук, бутадиеннитрильді, бутадиенстирольді);

өсімдік-бақбақ гүлінде болады.

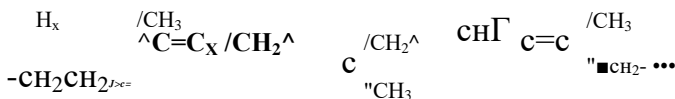
Каучук құрылымы туралы заманауи түсініктер негізін, озондау реакциясын қолдана отырып, 1909-1912 жж. Гарриес енгізді. Сол кезден бастар бұл реакцияы көбінесе шексіз қосылыстарды зерттеу үшін қолданады.

Каучуктің озондау арқылы Гарриес левулинді альдегидті $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHO}$ алды. Бұл, каучук-желілік полимердің, 1,4-қосылысу сызбасы бойынша бір-бірімен молекулалардың қосылғанын дәлелдейді:



Табиғи каучук полимергомологтардың—50 мыңнан 3 млн а .е. м дейінгі әртүрлі молекулалы массалары бар молекулалардың қоспасы болып саналады. Негізгі үлесін 1 мон а.е.м. астам молкулалы масса құрайды.

Табиғи каучук — изопреннің желілік полимері, қатаң тұрақты құрылымына ғана емес, сонымен қатар қос байланыста белгілі кескіндемесі болады. Каучуктің полимерлі тізбектің цис-кескіндемелі 1,4-полиизопренді құрылымы бар:



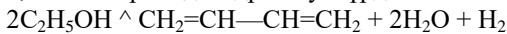
Полимерлеу реакциясын келесідей үлгіде жазуға болады:

Синтетикалық каучук. Кеңес Одағында диенді көмірсутектерді полимерлеуді зерделе бойынша алғашқы зерттеулер В.Лебедевтің есімімен

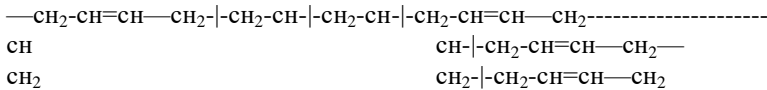


белгілі. Ол ұсынған әдіс дүниежүзіндегі бірінші синтетикалық каучукты өндіру жобасының негізін қалады. 1931 ж. тәжірибелі зауытта алғашқы 260 кг синтетикалық каучук алынды, ал бір жыл өткен соң екі синтетикалық каучук зауыты бой түзеді (Ярославль қ. мен Ефремов Воронеж облысы).

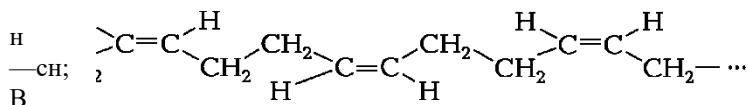
Синтетикалық каучуки алу үшін шикізат ретінде Лебедев бойынша этил спирті (алғашқыда оны бидайдан және картоптан алды) қолданылды. С.В.Лебедев әзірленген шапшаңдатқыштың әсерінен (алюминий оксиді, мырыш және кейбір басқа да металдар) бір мезгілде дегидраттау және будадиен 1,4 түзе отырып, этил спирті дегидраттау жүрді:



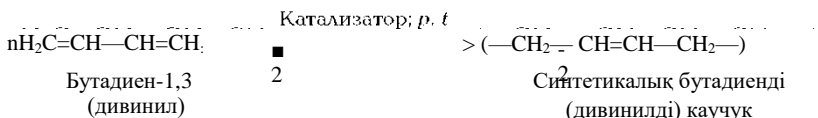
Бутадиен-1,4 жанама өнімдерден тазартады және металды натрий әрекетінен полимерлеуге ұшайды. Полимерлеу 1, 4 қалпында ғана емес, сонымен бірге 1,2-ші қалыптарда жүреді; сондықтан да қатаң желілі емес, тарамдалған макромолекула (сызықпен бір-бірінен мономерлі бөліктермен бөліген) алынады):



тек қана 1950 –шы жж. Стеросипаттамалық (яғни, қатаң жүйелі) шапшаңдатқыш (титан тұздары бар қоспада алюминийалкил, цирконий мен басқа да қоспалар) әсерімен бутадиен-1,4 –полимерленуін жүргізеді. Бұл синтетикалық бутадиенді каучук сапасын жақсартуға мүмкіндік берді. Стереожүйелі бутадиенді каучук табиғи изопренді каучук секілді, полимерді қас-кескіндемелі тізбегі бар:



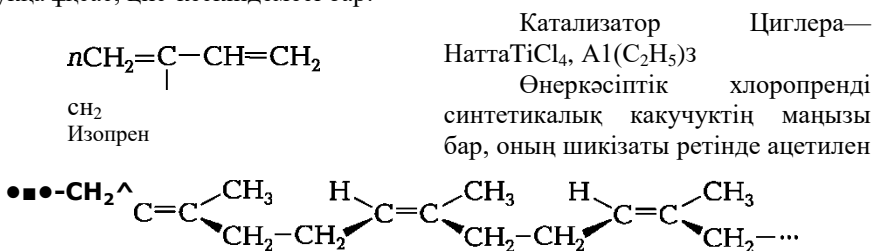
Реакцию полимеризации бутадиена можно записать следующим образом:



Бутадиенді полимерлеу реакциясын мынадай үлгі бойынша жазуға болады:

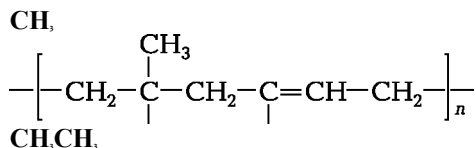
Қазіргі уақытта бастапқы этил спиртін азық шикізатынан емес, этиленнен немесе ағаш гидролизі өнімдерінен алады. Дегидрлеу арқылы бутадиенді алу үшін мұнай крекингінің газы барынша кең түрде қолданылады. Синтетикалық бутадиенді (дивинилді) каучук қазіргі уақытта маңызын жойған жоқ, әсіресе стережүйелі полимер. Олармен қатар, басқа да синтетикалық каучук түрлерін өндіреді: басқа мономерлермен бутадиен сополимерлері (стиролмен, акрилонитрилмен, винилметилпиридинмен). Құрылымы мен қасиетіне қарай табиғи каучукты еске түсіретін, стережүйелі изопренді каучук жылдам дамып келеді. Осы үшін қажетті изопренді изопентан мен басқа тәсілдер арқылы каталикалық дегидрлеу арқылы алады.

1,2- және 1,4-қосу механизмі арқылы изопренді полимерлеу әдісі арқылы изопренді каучуктің бірнеше түрлері алынадыприсоединения. 1,4- қосылу механизмі бойынша алынған, синтетикалық изопренді каучуктің, табиғи каучукқа ұқсас, цис-кескіндемесі бар:



Синтетикалық изопренді каучук

қолданылады. 1, 4 жағдайында хло-ропренді полимерлеу натрит полимерін береді:

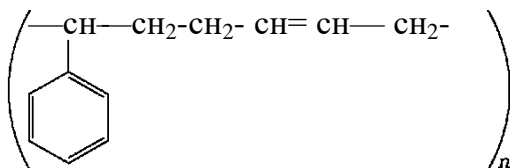
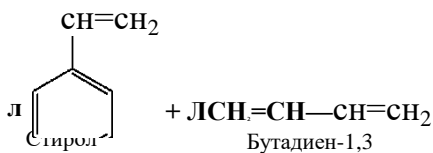


CH₃

Бутилкаучук автомобиль камералары өндірісінде қолданылады.

Сополимерлеу кезінде мономерлер өздерін, оларды жеке полимерлеуге қарағанда, бірнеше басқаша ұстайды. Бұл жағдайда әртүрлі мономерлердің өзара әсері байқалады, нәтижесінде олардың бірінің реакциялық қабілеті екіншісінің табиғатына күшті тәуелді болады. Сополимерлеу бұдан әрі күрделене түседі, егер реакцияға бірнеше мономерлер қатысқан жағдайда.

Бутадиенді-1,3 стиролмен сополимерлеу кезінде бутадиенстиролды каучук алынады:



Синтетикалық бутадиенстирольді каучук

Бутадиенстиролді каучук жоғары тозуға төзімді, сондықтан ла оны автомобиль доңғалақтарын өндіруде қолданады.

22.5.

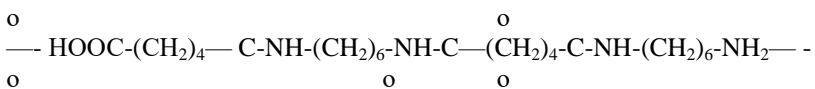
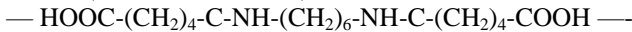
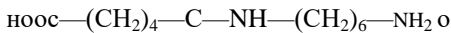
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯЛАУ РЕАКЦИЯЛАРЫ

Поликонденсация — мономерлер молекулаларының, төмен молекулалы заттардың (сулар, хлорсутегі, аммиак, спирт және т.б.) бөлінуімен қатар жүретін химиялық өзара әрекеттесуі нәтижесінде полимерлер түзу үдерісі.

Поликонденсация кезінде мономерлер ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{N}^\wedge$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ және т.б.) құрамына кіретін атқарымдық топтар арасында өзара әрекеттесу жүреді. Поликонденсациялау реакциясына қатысатын мономерлер, атқарымсыз болмауы қажет. Мысалы, адипинді қышқылдың гексаметилендиаминмен әрекеттесу реакциясының бірінші сатысында сол атқарымдағы қосылыстар түзіледі

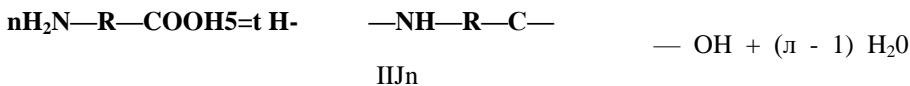


Поликонденсациялау үдерісі сатылы түрде жүреді: бір молекула екіншісіне қосылады. Поликонденсациялау барысында полимердің молекулалы массасы өседі:



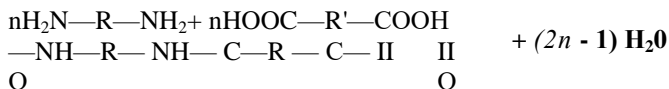
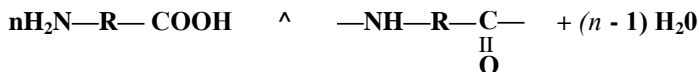
Поликонденсациялау реакциясы нәтижесінде полиамид түзіледі. Жанама төмен молекулалы өнім су болып саналады.

Амин қышқылдары, бір-біріне әсер ете отырып, полиамидтер түзеді:



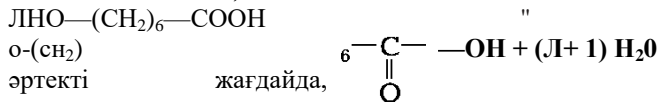
о поликонденсациялау кезінде өзара әрекеттесетін атқарымдық топтар сипатына қарай, мономерлерді келесі үлгі бойынша жіктейді:

- 1) біртекті атқарымдық топтары бар мономерлер:
 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \quad [-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n + (n-1)\text{H}_2\text{O}$
- 2) әртекті атқарымдық топтармен өзара әрекеттесетін мономерлер:
- 3) Біртекті атқарымдық топтармен әрекеттеспейтін мономерлер:



4) әртекті атқарымдық топтармен әрекеттеспейтін мономерлер: мысалы $\text{H}^-\text{R}-\text{OH}$ (аминоспирт).

Егер поликонденсациялауда бір текті мономерлер қатысса, онда мұндай үдерісі *гомополиконденсация деп атайды*:

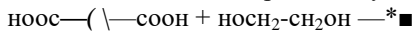


әртекті жағдайда, мономерлер *гетерополиконденсацияда* болады:



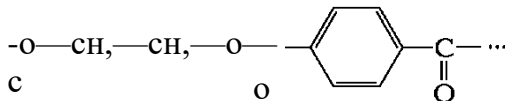
талшықтар кейбір металдарда, хош иісті аминдерде тұз қосу арқылы тұрақтандырылады. Ақтықты арттыру үшін оптикалық ағартқыштар — УК жарықты сіңіретін және оны көгілдір түске айналдыратын заттар қолданылады.

Полиэфирлер. Дикарбонды қышқылдарды көп атомды спирттермен поликонденсациялау арқылы полиэфир түріндегі жоғары молекулалы материалдар алынады; мысалы, полиэтилентерефталат —этиленгликоль мен терефталді қышқылдың жоғары молекулалы күрделі эфирі:



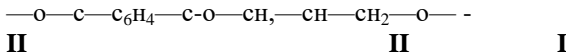
терефталды қышқылмен бірге, диметил эфирін қолдануға болады.

Полиэтилентерефталатті қабықшалар мен талшықтар дайындау үшін

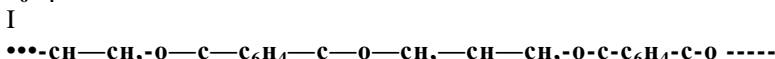
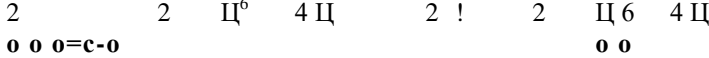


қолданады. Оның сауда атауы — лавсан (дакрон). Мақта, жүн және басқа да лавсан талшықтарымен бірге маталар, тоқыма бұйымдар дайындау үшін қолданады.

Құрылыста полиэфир полимерлерін фтал ангидриды мен глицерин — глифталды полимер негізінде қолданылады. Бастапқы материалдардың ара қатысына байланысты сызықтық полиглицерофталаттар



немесе кеңістіктік құрылымдағы полиэфирлер түзілуі мүмкін (фтал ангидриды артық болғанда):



Глифталды полимерлерді лактар, эмальдер, желімдер, төсеме бояу, мастиктер, линолеумдер, сылағыш әзірлеу және әрлеу жұмыстары үшін қолданылады.

22.7. ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДТІ ШАЙЫРЛАР

Фенолоформальдегидті шайырлар — фенолоальдегидті полимерлер жиі кездесетін жағдайы.

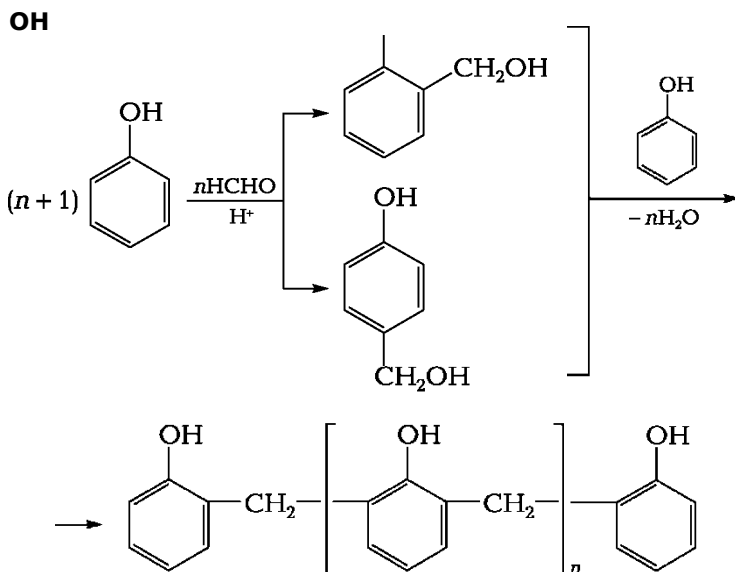
Фенолоформальдегидті полимерлер құрылыста кеңінен қолданылады. Оларды желімдер, спиртті лактар, эмальдер, бояулар политурлар, қатты ағаш талшықты және ағаш жоңқалы тақталар жасау, сәтөпласттар мен шынытекстолиттерін әзірлеу, сонымен бірге ірі габаритті тақтайлар мен қабырға тақталары мен ғиамарттарды жабу, қоймалар мен гараждардың құрастырмалы құрылымдар үшін ж.т.б. қолданылады.

Фенолоформальдегидті полиамидерден алынған материалдың толтырғыш түріне байланысты, полимерлер, фа-олит (әк негізінде), стекловолокнит (шыны талшық негізінде), арзамит (графит негізінде), гетинакс (қағаз негізінде), текстолит (мата және мата емес талшықты кенеп мата негізінде белгілі) деген атпен белгілі.

Фенолоальдегидті полимерлерді фенолды альдегидті қышқылдармен немесе сілті ортасында поликонденсациялау арқылы алады. Тәжірибеде, фенол мен формальдегидті поликонденсациялау арқылы алынған фенолоформальдегидті полимерлердің маңызы зор.

Егер фенол формальдегидпен реакцияға түссе, артфқ фенолды алып, сілті ортада жүргізгенде, онда алдымен метилолтуынды фенолдар түзіледі, содан кейін ол сутегінің реакцияға қабілетті атомдарымен, фенол молекуласы немесе басқа фенолспиртпен поликонденсацияланып, сызықтық полимер түзеді:

Осындай полимерлерді жаңа талшықты деп атайды; олар *термоиіліді болып саналады* (балқығыш, әрі ерігіш). Қатайтқышты қосқанда (мысалы, уротропин) олар они балқымайтын және ерімейтін күйге көшеді.



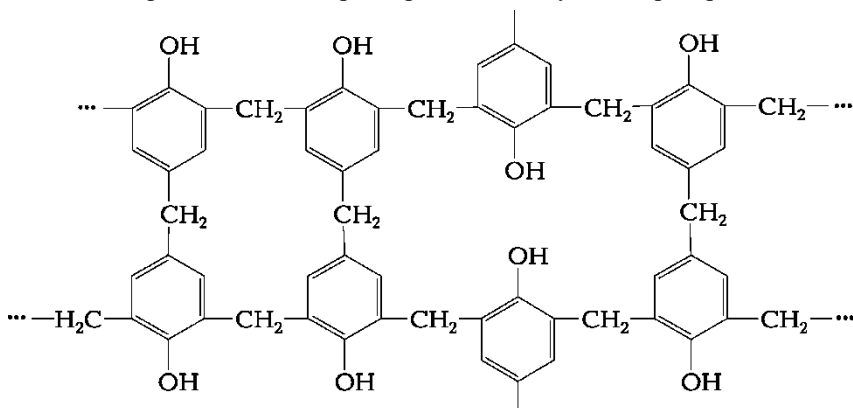
Фенолды артық формальдегидпен сілтіді ортада поликонденсациялаған кезде *терморективті* полимерлер түзіледі. Олар тарамдалған құрылымы болады және резол деп атайды.

Резолдар —аралық саты арқылы қыздыру кезінде тұрақсыз өнімге — резитолға айналады (иілімді, резеңке тәрізді қосылыс, органикалық еріткіштерде ісінеді немесе қыздырғанда жұмсарады) ақыр соңында балқымайтын және ерімейтін күйге

— кеңістіктік құрылымы бар резитке айналады:

КРЕМНИЙ ОРГАНИКАЛЫҚ ПОЛИМЕРЛЕР

Полиорганосилоксандарды органикалық туынды ортокремний қышқылын



поликонденсациялау арқылы алады, онда бір немесе екі гидрокситоптар алькильді (Aik) немесе ариальді топтарға (Ar) болады.

Полиорганосилоксанның жалпы формуласы мынадай:

ΓR_1

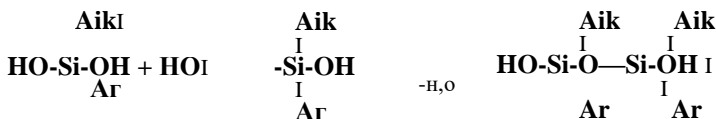
I

— O-Si—

l

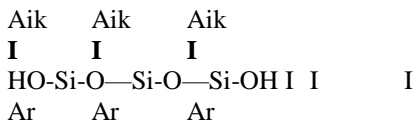
л

жалпы жағдайда алынған реакция түрі мынадай:



Ar(Alk)Si(OH)_2

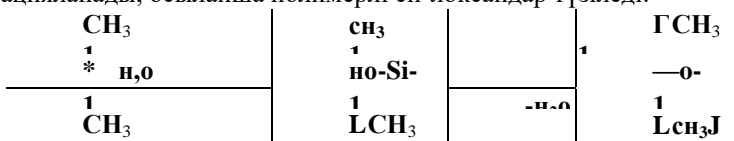
-H, O



Бұл полимерлердің негізгі тізбегі кремний атомдары мен оттегіден құрылғандықтан, олар керемет қасиеттерге ие, органикалық полимерлермен үйлесе отырып, органикалық заттардың қаттылығы мен жылу төзімділігіне ие.

Кремнийорганикалық полимерлерді ыстыққа төзімді және ауаға төзімді қасиеттерге ие, лактар мен желімдер, эмальдер жасау, сонымен бірге шынытекстолиттер, пенопласттар мен басқа да заттар дайындау үшін қолданады. Сонымен бірге оларды гидрофобты қосылыстар ретінде қолданады, оны бетонға қосқанда толық суға төзімділікке қол жеткізуге болады.

Кремний атомы мен оттегіден тұратын кремнийорганикалық полимерлер тізбектерінің анағұрлым кең таралғаны, — *полисилоксандар*. Оларды диалкилдихлорсиландарды гидролиздеу арқылы алады. Бастапқы гидролиздеу өнімдері— силандиолдар су молекулаларын ығыстыру арқылы конденсацияланады, осылайша полимерлі си-локсандар түзіледі:



Лсы сызба бойынша метилсилоксанды каучук алынады, әсіресе оның бағалы қасиеті жылуға төзімділігі болып саналады. Кремнийорганикалық каучук негізінде алынған резеңке, иілімділігін -90 -тан 300 °С-ке дейінгі температуралы аралығында сақтайды. ол жоғары электр оқшаулау қасиеттеріне, химиялық реагенттердің әсеріне төзімділікке ие. Сұйық полилоксандарды жылуға төзімді майлағыш есебінде қолданады. Полиси-локсанді матаны, қағаз немесе ағашты сіңіре отырып, олардың суды итергіш қасиетін арттырады.

БАҚЫЛАУ СҰРАҚТАРЫ

1. полимерлеу реакциялары мен поликонденсациялау реакцияларының арасындағы айырмашылық неде? Осындай реакцияларға мысал келтіріңдер.
2. Молекулалық массасы 10^6 а. е. м.тең болғанда, табиғи каучуктің макромолекуласы құрамында қанша изопренді бөлік болуы қажет?
3. Оны 1,4-полимерлеу өнімі ретінде есептей отырып, 2,3-диметилбутадиен-1,3 алынған- интетикалық каучук құрылымының сызбасын жаз.
4. Қандай зат 1,4-полибутадиенді озонда кезінде түзіледі?
5. Оны бір стиролді бөлікте үш бутадиеннен келеді және бутадиен 1,4 жағдайда ғана әсер етеді дегенді назарға ала отырып, бутадиенстирольді каучук құрылымының сызбасын бейнеле.
6. Мономерлі бөліктерді ұдайы кезектестіру (мономерлердің ара қатысы 1:1) арқылы полимер түзілетіндігін есепке ала отырып, стирол сополимерінің сызбасын бейнеле.
7. Поликонденсациялау реакциясының полимерлеу реакциясынан айырмашылығы неде?
8. Қандай полимерлер полиэфирге жатады?

9. Капорм мен энант талшығын алу үшін мономерлер болып саналатын заттардың формуласын жаз.
10. Қандай фенолоформальдегидті полимерлерді білесіңдер? Термопластикалық полимерлер термобелсенді полимерлерден несімен ерекшеленеді?
11. Поликонденсацияланатын өнімдердің түзілу сызбасын жазыңдар: а) фенолды сірке альдегидімен; б) анилинді формальдегидпен; в) несепнәрді сірке альдегидімен.
12. Диэтилдихлорсиланнан алынатын полисилоксанды каучуктің түзілу сызбасын жазыңдар.

Артеменко А.И. Органикалық химия / А. И. Артеменко. — М. : Жоғ. шк., 2000.

Габриелян О. С. Химия пәні мұғалімдеріне арналған үстел кітабы : 10 сынып. / О. С. Габриелян, И. Г. Остроумов. — М. : Блик и К°, 2001.

Габриелян О. С. Органикалық химия: есептер мен жаттығулар / О.С.Габриелян, С.Ю. Пономарев, А.А.Карцова. — М. : Ағарту, 2006.

Карцова А. А. Органикалық химия: сурет курсы : 10 (11) сынып / А. А.Карцова, А.Н.Левкин. — М.: Ағарту, 2005.

Потапов В.М. органикалық химия бойынша есептер мен жаттығулар / В. М.Потапов, С. Н.Татаринчик, А. В.Аверина. — М. : Химия, 1989.

Потапов В. М. Органикалық химия / В. М. Потапов, С. Н. Татаринчик. — М. : Химия, 1989.

Терней А. Заманауи органикалық: 2 т. / А. Терней. — М. : Мир, 1981.

Фримантл М. колданыстағы Химия: 2 т. / М. Фримантл. — М. : Мир, 1991.

Химия : 10 сынып / [О. С. Габриелян және басқалар] ; В. И. Терениннің ред. — М. : Дрофа, 2005.

Химия : қабылдау емтихандарына дайындалуға арналған нұсқаулық / [гост. К.К. Власенко және басқалар] ; А. Ф.Воробьева, С.Красавинаның ред. — М. : РИЦ «Альфа», 2001.



Кіріспе	3
I ТАРАУ. ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯНЫҢ ТЕОРИЯ НЕГІЗДЕРІ	
1-бөлім. Органикалық заттарды қарапайым талдау	5
1.1. Органикалық заттарды бөлу және тазарту әдістері	5
1.2. Органикалық заттарды сапалық және сандық талдау қағидаттары	7
1.3. Органикалық заттардың белгіленген формулалары	9
2-бөлім. Органикалық заттардың химиялық құрылыс теориясы.....	12
2.1. А. М.Бутлеровтің органикалық қосылыстардың химиялық құрылыс теориясы	1
2.2. Органикалық қосылыс молекуласындағы байланыс табиғаты. 13	
2.2.1. Гибридтеу және оның түрлері.....	13
2.2.2. Химиялық байланыс табиғаты және оның түрлері	15
2.2.3. Ковалентті байланыс сипаттамасы	18
2.3. Органикалық химиядағы реакциялар.....	19
2.3.1. Органикалық қосылыстардың құрылымыдқ формулалары	19
2.3.2. Органикалық химиядағы реакциялар түрілері мен олардың механизмдері.....	20
2.3.3. Молекуладағы атомдардың өзара әсер етуі	23
2.4. Органикалық қосылыстарды жітеу	24
II ТАРАУ. КӨМІРСУТЕКТЕР	
3.-бөлім Алкандар (қаныққан көмірсутектер).....	29
3.1. Алкандардың гомологиялық қатары, құрылымы, изомериясы.....	29
3.2. Конформацияалкандар.....	32
3.3. Алкандар номенклатурасы	34
3.4. Алкандарды алу жолдары.....	35
3.5. Алкандардың физикалық қасиеттері.....	37
3.6. Алкандардың химиялық қасиеттері	38

3.7. Табиғатта табылуы және алкандардың қолданылуы	43
4-бөлім Циклоалкандер (кезеңдік қаныққан көмірсутектер)	45
4.1. Циклоалкандардың құрылымы, номенклатурасы, изомериясы	45
4.2. Циклоалкандарды алу жолдары.....	47
4.3. Циклоалкандардың физикалық қасиеттері	47
4.4. Циклоалкандардың химиялық қасиеттері.....	48
4.5. Табиғатта табылуы және циклоалкандардың қолданылуы	51
5-бөлім. Алкендер (қанықпаған этилен қатарындағы көмірсутектер).....	53
5.1. Алкендердің гомологиялық қатары, құрылымы, изомериясы мен номенклатурасы	53
5.2. Этилен молекуласының құрылымы.....	55
5.3. Алкендерді алу жолдары	56
5.4. Алкендердің физикалық қасиеті	59
5.5. Алкендердің химиялық қасиеті.....	59
5.6. Кейбір алкен өкілдері.....	66
6-бөлім. АлкиндЕР (қанықпаған ацетилен қатарындағы көмірсутектер)	69
6.1. Алькиндер құрылымы, изомериясы мен номенклатурасы	69
6.2. Алкинді алу жолдары.....	70
6.3. Алкиндердің физикалық қасиеті.....	71
6.4. Алкиндердің химиялық қасиеті	72
6.5. Ацетилен алкин өкілі ретінде.....	75
7-бөлім. алкадиендер (алкадиенді көмірсутектер).....	78
7.1. Алкадиендер изомериясы, номенклатурасы және оларды жіктеу.....	78
7.2. Түйіндескен қос байланысы бар алкадиендердің құрылымы.	79
7.3. Алкиндердің физикалық қасиеті.....	80
7.4. Алкодиендерді алу жолдары	81
7.5. Алкиндердің химиялық қасиеті	83
7.6. Алкиндердің кейбір өкілдері.....	86
8-бөлім. арендер (хош иісті көмірсутектер)	88
8.1. Бензолдың құрылымы.....	88
8.2. Туынды бензол изомериясы. Бензол гомологиясы. Арендер номенклатурасы	90
8.3. Бензол мен гомологтарды алу жолдары.....	93
8.4. Бензол мен гомологтардың физикалық қасиеттері	95
8.5. Бензол мен гомологтардың химиялық қасиеттері	95
8.6. Бензол сақинасында электрофильді орналасу кезіндегі бағдар.....	100
8.7. Хош иісті көмірсутектердің кейбір өкілдері.....	103
8.8. Көп ярлы хош иісті көмірсутектер	104
8.8.1. окшауланған бензолды сақиналары бар көп ядролы көмірсутектер.....	104
8.8.2. бензолды сақиналармен конденсацияланған көп	

	ядролы көмірсутектер.....	106
8.9.	Таскөмір —хош иісті көмірсутек көзі.....	112
8.10.	Мұнай. Мұнайды қайта өңдеу өнімдері	112
III ТАРАУ .БІРТЕКТІ АТҚАРЫМДЫҚ ТОПТАРЫ БАР ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР		
9-	бөлім. Галогенді туынды көмірсутектер	117
9.1.	Галогенді туынды көмірсутектер жіктемесі, изомериясы мен номенклатура	
	сы	117
9.2.	Галогенді туынды көмірсутектер алу жолдары.....	119
9.3.	Галогенді туынды көмірсутектердің физикалық қасиеттері.....	121
9.4.	Галогенді туынды көмірсутектердің химиялық қасиеттері.	123
9.4.1.	Нуклеофильді орын басу реакциясы (S_N)	123
9.4.2.	Элиминирлек реакциясы (E)	127
9.4.3.	Металорганикалық қосылыстар синтезінің тотықсыздану реакциясы	128
9.5.	Кейбір галогенді туынды көмірсутек өкілдері.....	129
10-	бөлім. Гидроксильді қосылыстар мен олардың туындылары	132
10.1.	Спирттер.Жалп сипаттамасы.....	132
10.2.	Қаныққан бір атомды спирттер.....	133
	10.2.1. Қаныққан спирттердің изомериясы мен номенклатурасы	133
	10.2.2. Қаныққан бір атомды спирттерді алу жолдары.....	134
	10.2.3. Қаныққан бір атомды спирттердің физикалық қасиеттері	136
	10.2.4. Қаныққан бір атомды спирттердің химиялық қасиеттері	139
	10.2.5. Бір атомды спирттердің кейбір өкілдері	143
10.3.	Көп атомды спирттер	146
	10.3.1. Көп атомды спирттер жіктемесі, номенклатурасы	146
	10.3.2. Көп атомды спирттерді алу жолдары.....	146
	10.3.3. Көп атомды спирттердің химиялық қасиеттері.....	148
	10.3.4. Көп атомды спирттердің кейбір өкілдері.....	151
10.4.	Фенолдар	152
	10.4.1. Фенолдардың изомериясы мен физикалық қасиеттері.	152
	10.4.2. Фенолдарды алу жолдары	154
	10.4.3. Фенолдардың химиялық қасиеттері	155
	10.4.4. Фенолдардың кейбір өкілдері	160
10.5.	Қарапайым эфирлер	161
	10.5.1. Қарапайым эфирдің номенклатурасы,	

	изомериясы,	физикалық
	қасиеттері.....	161
10.5.2.	Қарапайым эфирлерді алу жолдары.....	162
10.5.3.	Қарапайым эфирлердің химиялық қасиеттері.....	163
10.5.4.	Қарапайым эфирдің кейбір өкілдері.....	164
11-бөлім.	Карбонильді қосылыстар (альдегидтер мен кетондар).....	166
11.1.	Жалпы сипаттамасы.....	166
11.2.	Карбонильді қосылыстардың номенклатурасы мен изомериясы	167
11.3.	Карбонильді қосылыстарды алу жолдары.....	169
11.4.	Карбонильді қосылыстардың физикалық қасиеттері.....	172
11.5.	Карбонильді қосылыстардың химиялық қасиеттері.....	174
11.6.	Қанықпаған карбонильді қосылыстар.....	185
11.7.	Дикарбонильді қосылыстар.....	188
11.8.	Карбонильді қосылыстардың кейбір өкілдері.....	189
12-бөлім.	Карбонильді қосылыстар (карбон қышқылдары мен олардың туындылары)	193
12.1.	Жалпы сипаттамасы.....	193
12.2.	Қаныққан бі негізді карбон қышқылдары.....	193
12.2.1.	Карбон қышқылдарының номенклатурасы, изомериясы	193
12.2.2.	Қаныққан карбон қышқылдарын алу жолдары....	195
12.2.3.	Бір негізді қаныққан карбон қышқылдарының физикалық қасиеттері	197
12.2.4.	Бір негізді қаныққан карбон қышқылдарының химиялық қасиеттері.....	199
12.2.5.	Бір негізді қаныққан карбон қышқылдарының кейбір өкілдері	203
12.3.	Қанықпаған бір негізді карбон қышқылдары.....	205
12.3.1.	Қанықпаған бір негізді карбон қышқылдарының изомериясы, номенклатурасы, алу жолдары, химиялық қасиеті.....	205
12.3.2.	Қанықпаған бір негізді карбон қышқылдарының кейбір өкілдері.....	208
12.3.3.	Жоғары қаныққан және қанықпаған карбон қышқылдары. Сабын	209
12.4.	Екі негізді карбон қышқылдары.....	211
12.4.1.	Екі негізді карбон қышқылының номенклатурасы, алу жолдары мен химиялық қасиеттері.....	211
12.4.2.	Екі карбонды қышқылының кейбір өкілдері	214

12.5.	Карбон қышқылының галогенангидридтері	216
12.6.	Карбон қышқылдарының ангидридтері	218
12.7.	Карбон қышқылының күрделі эфирлері	221
	12.7.1. Карбон қышқылы күрделі эфирінің номенклатурасы, физикалық қасиеттері.....	221
	12.7.2. Карбон қышқылы күрделі эфирлерін алу жолдары 222	
	12.7.3. Күрделі эфирлердің химиялық қасиеттері	224
	12.7.4. Майлар мен балауыздар.....	225
12.8.	Карбон қышқылының амидтері	227
12.9.	Карбон қышқылының нитрилдері	231
13-тарау.	Құрамында күкір бар органикалық қосылыстар	236
	13.1. Құрамында күкір бар органикалық қосылыстарды жіктеу 236	
	13.2. Тиолдар мен тиоэфирлер	237
	13.3. Сульфокышқылдар. Сульфонилхлоридтер	240
14-бөлім.	Нитроқосылыстар	244
	14.1. Нитроқосылыстардың құрылымы мен номенклатурасы	244
	14.2. Нитроқосылыстарды алу жолдары	245
	14.3. Нитроқосылыстардың физикалық қасиеттері	247
	14.4. Нитроқосылыстардың химиялық қасиеттері	248
	14.5. Нитроқосылыстардың кейбір өкілдері	250
15-өлім.	Аминдер	252
	15.1. Аминдерді жіктеу, изомериясы мен номенклатурасы	252
	15.2. Аминдерді алу жолдары	254
	15.3. Аминдердің физикалық қасиеттері	255
	15.4. Аминдерді химиялық қасиеттері.....	256
	15.5. Аминдердің кейбір өкілдері	261
16-тарау.	Диазоқосылыстар.....	63
	16.1. Диазоқосылыстар құрылымы мен номенклатурасы	263
	16.2. Диазоқосылыстарды алу жолдары	263
	16.3. Диазоқосылыстардың химиялық қасиеттері	265
	16.4. Диазоқосылыстар мен азобяғыштар	267
17-бөлім.	Элементті органикалық қосылыстар	271
	17.1. Жалпы сипаттамасы	271
	17.2. Кремнийорганикалық қосылыстар	274
	17.3. Өтпелі материалдардың кейбір органикалық қосылыстары..... 277	
	17.4. Магнийорганикалық қосылыстар	278
	17.5. Фосфорорганикалық қосылыстар	280

IV ТАРАУ. ГЕТЕРОАТИҚАРЫМДЫҚ ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР

18-бөлім. Галогеноорын басқан қышқылдар. Гидроксикышқылдар.	
Альдегидті- және кетоқышқылдар.....	283
18.1. Галогенді орын басқан қышқылдар	283
18.2. Гидроксикышқылдар.....	285
18.3. Оптикалық изомерия.....	288
18.4. Альдегидті- және кетоқышқылдар.....	294
19-бөлім. Көмірсутектер	300
19.1. Жалпы сипаттамасы	300
19.2. Моносахаридтер	302
19.3. Олигосахаридтер. Дисахаридтер.....	312
19.4. Полисахаридтер.....	318
20-бөлім. Аминоспирттер. Амин қышқылдары. Ақуыздар	325

20.1. Аминоспирттер.....	325
20.2. Амин қышқылдар.....	327
20.3. Ақуыздар.....	336

V ТАРАУ. ГЕТЕРОКЕЗЕНДІК ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ МОЛЕКУЛАЛЫ ҚОСЫЛЫСТАР

21-бөлім. Алты мүшелі және бес мүшелі гетерокезендік қосылыстар.....	345
21.1. Жалпы сипаттамасы.....	345
21.2. Алты мүшелі гетерокезендік қосылыстар.....	347
21.2.1. Бір гетеро атомды алты мүшелі гетерокезендік қосылыстар	347
21.2.2. Екі гетероатомды алты мүшелі гетерокезендік қосылыстар	351
21.3. Бес мүшелі гетерокезендік қосылыстар.....	354
21.3.1. Бір гетерокезендік бес мүшелі гетерокезендік қосылыстар	354
21.3.2. Екі гетроатомды бес мүшелі гетрокезендік қосылыс	364
22-бөлім. Жоғары молекулалы қосылыстар.....	367
22.1. Жалпы сипаттамасы.....	367
22.2. Полимерлек реакциясы.....	369
22.3. Полиалкендер.....	373
22.4. Каучук.....	376
22.5. Поликонденсациялау реакциясы.....	82
22.6. Полиамидтер. Полиэфирлер.....	384
22.7. Фенолоформальдегидті шайырлар.....	386
22.8. Кремнийорганикалық полимерлер.....	388
Әдебиеттер тізімі.....	391

Оқу баспасы

Захарова Татьяна Николаевна,

Головлева Надежда Александровна

Органикалық химия

Оқулық

Редакторы *И. Б. Ковалева*

Техникалық редакторы *Е. Ф. Коржуева*

Компьютерлік беттеуші: *Л. М. Беляева*

Түзетуші *Л. В. Гаверилина*

Баспа. № 102113810. Басуға қол қойылды 25.06.2014. Пішімі 60 *90/16.

Гарнитурасы «Балтика». Офсетті қағаз. Офсетті мөр. Басып шығару шарты.
25.06.

Тираж 1 000 дана. Тапсырыс №

«Академия» баспа орталығы ЖШҚ. www.academia-moscow.ru129085, Мәскеу,
Бейбітшілік даңғ, 101В, 1-б.

Тел./факс: (495) 648-0507, 616-00-29

Санитарлық-эпидемиологиялық қорытынды № РОСС RU. АЕ51. Н16592
29.04.2014.

«Первая образцовая типография» ААҚ баспасымен ұсынылған, электронды
тасымалдаушылармен басып шығарылды.

