

КАРБОН ҚЫШҚЫЛДАРЫ НЕГІЗІНДЕГІ СИНТЕЗДЕР ЖӘНЕ ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДЫ ҚАЛПЫНА КЕЛТІРУ ӘДІСТЕРІ

Карбон қышқылдары негізіндегі синтездер

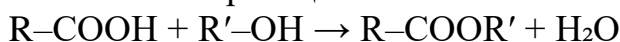
Карбон қышқылдары – құрамында –COOH карбоксил тобы бар органикалық қосылыстар. Олар Organic Chemistry саласында маңызды бастапқы заттар болып табылады және көптеген органикалық синтездерде қолданылады.

Карбон қышқылдары арқылы түрлі туындылар алуға болады:

1. Эфирлердің синтезі (этерификация)

Карбон қышқылы спиртпен әрекеттесіп **эфир** түзеді.

Жалпы реакция:

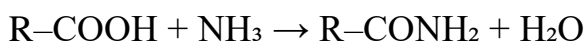


Бұл реакция **этерификация** деп аталады және көбіне қышқыл катализаторы қатысында жүреді.

2. Амидтердің синтезі

Карбон қышқылы **аминдермен** әрекеттесіп **амидтер** түзеді.

Жалпы схема:

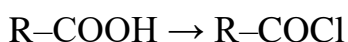


Амидтер көптеген дәрілік және биологиялық маңызды қосылыстардың құрамына кіреді.

3. Қышқыл хлоридтерін алу

Карбон қышқылдарын хлорлаушы реагенттермен өңдеу арқылы **қышқыл хлоридтері** алынады.

Мысалы:

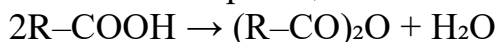


Қышқыл хлоридтері өте белсенді және органикалық синтезде аралық өнім ретінде қолданылады.

4. Ангидридтер алу

Екі карбон қышқылы молекуласының әрекеттесуінен **қышқыл ангидридтері** түзіледі.

Жалпы реакция:



Органикалық қосылыстарды қалпына келтіру әдістері

Қалпына келтіру (тотықсыздану) – молекулаға сутек қосылуы немесе **оттектің азаюы** арқылы жүретін химиялық процесс. Бұл процесс Reduction (chemistry) деп аталады.

Органикалық синтезде тотықсыздандыру маңызды реакциялардың бірі.

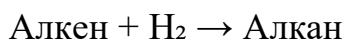
1. Каталитикалық гидрлеу

Бұл әдісте органикалық қосылыс сутекпен (H_2) әрекеттеседі.

Катализаторлар:

- Pt (платина)
- Pd (палладий)
- Ni (никель)

Мысалы:



2. Металл гидридтері арқылы тотықсыздандыру

Кейбір арнайы реагенттер қолданылады:

- $NaBH_4$ (натрий боргидридi)
- $LiAlH_4$ (литий алюминийгидридi)

Бұл реагенттер көбінесе:

- альдегидтерді
- кетондарды
- карбон қышқылдарын

тотықсыздандыру үшін қолданылады.

3. Клебс реакциясы (металл арқылы тотықсыздану)

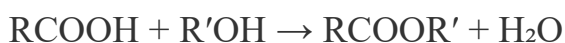
Кейбір органикалық қосылыстар металдармен әрекеттесіп тотықсызданады.

Мысалы:

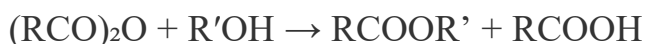
- Zn
- Fe

Карбон қышқылдарын синтездеу үшін келесі әдістер қолданылады:

- **Классикалық этерификация (Фишер әдісі).** Карбон қышқылдарды спирттермен әрекеттестіріп, катализатор ретінде күкірт қышқылының (H_2SO_4) қолдану арқылы синтезделеді:



- **Ангидридтер арқылы.** Карбон қышқылдарының ангидридтері спиртпен әрекеттесіп, эфир түзеді:



КАРБОНИЛДІ ҚОСЫЛЫСТАР

Карбонилді қосылыстарда (альдегидтер, кетондар, карбон қышқылдары және олардың туындылары) төрт типті ауысулар болуы мүмкін: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$. Алифатты альдегидтердің және кетондардың карбонил

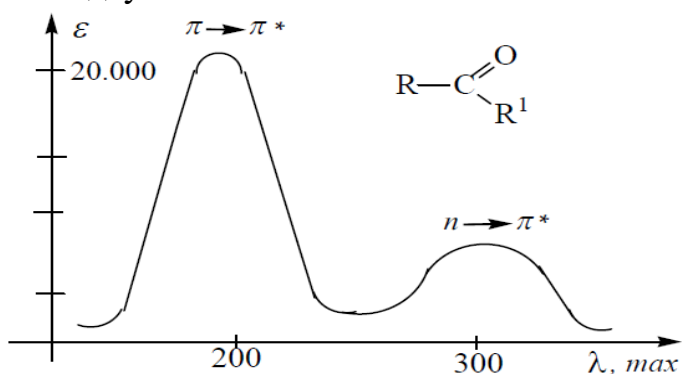
топтары УК спектрде екі аймақта сіңіреді: λ_{\max} 190 (ϵ -2000, $\pi \rightarrow \pi^*$) екінші жолақ – $n \rightarrow \pi^*$ ауысуымен болған (3.9-сурет). Бұл жолақ өте сипаттамалы және келесідей ерекшеліктері бар:

- а) өте ұзын толқынды 270-300 нм. ауысу энергиясы төмен;
- б) қарқындылығы төмен ($\epsilon < 100$, гипсохромды ығысуы төмен);
- в) полярлық еріткіштер гипсохромды ығысуын тудырады;
- г) қышқылдық ортада жойылады, себебі гетероатомның бос электрон жұбтарын протондау әсерінен болады.

Карбонил тобының жолақтарының орналасуы еріткішке ғана тәуелді емес, сонымен қатар жүйедегі орын басушылар табиғатына да байланысты $R-CO-R^1$ (3.8-кесте). Көмірсутекті радикалдың мөлшерінің өсуі (немесе алкил топтарының жиналуы) сіңіру қарқындылығының ұлғаюына және батохромды ығысуына әкеледі.

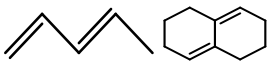
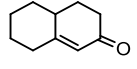

Еселі карбонильді топ 205-250 нм ($\epsilon_{\max} \sim 10,000-20,000$) аймағында қарқынды сіңіру жолағын береді. ($\epsilon_{\max} \sim 10,000-20,000$) және 310-330 нм ($\epsilon_{\max} \sim 100$ анықтау қиын) әлсіз ауысу жолағын береді.

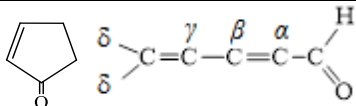
Ұзын толқынды $\pi \rightarrow \pi^*$ ауысудың ығысуы еселенген жағдайдағы оның энергиясының күрт төмендеуіне байланысты.



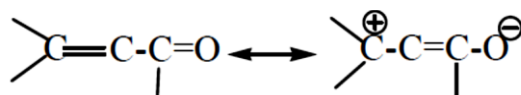
3.9-сурет - Алифатты альдегид немесе кетонның УК-спектрінің схемасы

3.8-кесте - Вудворд пен Физердің қосарланған диендерді сіңіру жолақтарының және спирт ерітінділеріндегі кездейсоқ ұштасқан кетондардың жағдайы туралы ережесі

Қосарланған диендер	Қосарланған қанықпаған кетондар
Негізгі құрылымы: алифатикалық 217, циклдық 214 нм 	Негізгі құрылымы: ашық тізбекті немесе алты циклді емес кетон 215 нм $R-C(=O)-C \equiv CHR$ или 
Негізгі моноциклді құрылым: 253 нм 	Циклдық кетон бесмүшеліциклмен 202 нм, қанықпаған альдегидтер 207 нм

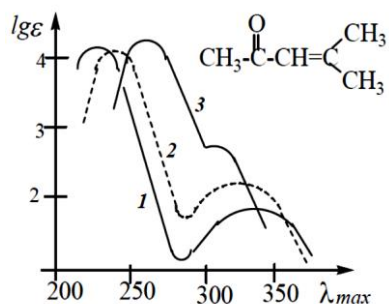
						
Қосымша орынбасарлары инкритменттері:		Қосымша орынбасарлары инкритменттері:				
		α	β	γ	σ	
-OAc	0 нм	10	12	18	18	
-алкил, циклді қалдық	5 нм	OCOCH ₃	6	6	6	6
- OAlk, Cl	5 нм	OAlk	35	30	17	31
- экзоциклды. C=C	5 нм	- OH	35	30		50
-Salk	30 нм	- Br	25	30		
- бір C=C ұзарту	30 нм	экзоциклдық C=C	5	5	5	5
-N(Alk) ₂	60 нм	Цикл ішіндегі жұптасудың жоғарылауы	68	68	68	68
		-цикл сыртында	30	30	30	30

Қанықпаған карбонилды қосылыстардың $\pi \rightarrow \pi^*$ ауысуы, зарядтарды тасымалдау ауысуымен және дипольді моменттің өзгеруімен жүреді:



Сондықтан осындай қосылыстардың УК спектрі еріткішке тәуелді: полярлы еріткіштер $\pi \rightarrow \pi^*$ жолақтарын батохромды ығысуға және гипсохромды ығысуға $n \rightarrow \pi^*$ ауысуға әкеледі (яғни спектрдағы жұту жолақтарының жанасуына әкеледі. Бұл мезитил тотығы мысалында жақсы көрсетілген (3.10-сурет).

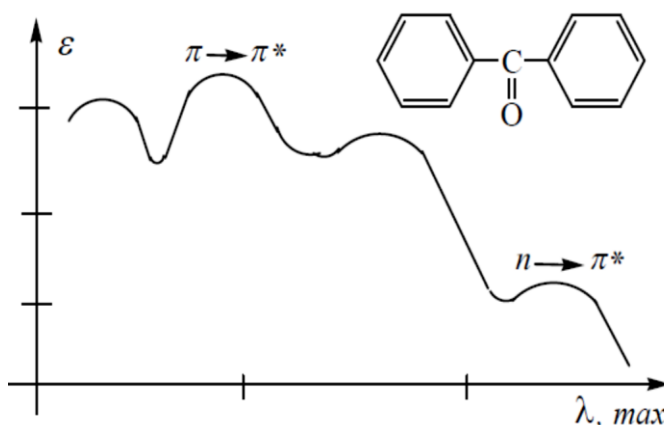
Бұл заңдылықтарды бензофенол молекуласынан анықтауға болады (3.11-сурет), онда екі тәуелсіз сіңіргіш жүйелерді C=O топты және бүкіл еселі жүйені көруге болады.



Мезитилдің жұту жолақтары

Еріткіш	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
	$\lambda_{max}, \text{нм}$	$\lambda_{max}, \text{нм}$
Гептан	230	327
Этанол	237	315
су	244	305

3.10-сурет - Әртүрлі еріткіштердегі мезитилдің УК спектрі



3.11 – сурет - Бензофенонның УК спектрі

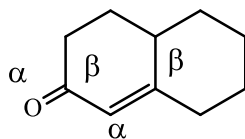
Бензофенон молекуласындағы ұзынтолқынды сіңіру жолағы төмен қарқындылықпен $n \rightarrow \pi^*$ ауысумен болған, ол негізінен $C=O$ тобында жинақталған. Өте қарқынды сіңіру жолағы спектрдың қысқа толқынды аймағында $\pi \rightarrow \pi^*$ -ауысуға жатады, ондағы қозған электрон молекула бойы жайылған. Күрделі эфирлердің спектры, сәйкесінше қышқылдардың спектрынан аз айырмашылығы бар. Ангидридтер, қышқылдар галогенангидридтері сияқты ұзынтолқынды аймақта сіңіреді (3.9-кесте), ол карбонил тобында ($C=O$), құрамында бөлінбеген электрон жұбы бар орынбасушылар әсерінен болады.

3.9-кесте - Карбонильді қосылыстардың $\pi \rightarrow \pi^*$ ауысуы

Қосылыстар	$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$	
	$\lambda_{max}, \text{нм}$	$\epsilon_{max} (lg \epsilon)$	$\lambda_{max}, \text{нм}$	$\epsilon_{max} (lg \epsilon)$

			310	15
	193		292	12
	188	1,860	279	13
	208	10000 (4,6)	328	(1,41)
	215	10,000	322	10
	225	10,500		
	335		260	
			204	41 (>1)
			204	60
			214	
			235	53

Сіңіру жолағының орын басушыларды енгізу кезінде α, β -ауысуын қанықпаған карбонилды қосылыстардың максимум орналасуын есептеу үшін Вудворд ережесін қолданады (3.8-кесте).



Мысалы, $\lambda = 215 + 2 \times 12 \text{ нм} (\beta, \beta \text{ -орын басушылар}) = 239 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{экс}} = 241 \text{ нм}$. Майлы қышқылдар 205 нм ($\epsilon 50$) аймағында әлсіз максимум болады.

Қорытынды

Карбон қышқылдары органикалық синтезде маңызды бастапқы заттар болып табылады. Олардан:

- эфирлер

- амидтер
- қышқыл хлоридтері
- ангидридтер

алуға болады.

Ал органикалық қосылыстарды **тотықсыздандыру** әдістері молекуланың құрылымын өзгертіп, жаңа қосылыстар алуға мүмкіндік береді.