

Дәріс 11.
Органикалық
қышқылдарды алу. Тамақ
өнеркәсібіндегі органикалық
қышқылдардың тәжірибелік
мәні.

- Органикалық қышқылдар – құрамында карбоксил тобы (COOH) бар органикалық қосылыстар. Көмірсутек радикалдарының табиғатына байланысты органикалық қышқылдар алифатты (қаныққан, қанықпаған), алициклді және ароматты болып бөлінеді. Молекуласындағы COOH тобының санына қарай бір, екі, көп негізді болып та ажыратылады. Көбінесе органикалық қышқылдарды карбон қышқылдары деп атайды. Мысалы, $\text{CH}_3\text{--COOH}$ (сірке қышқылы), $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{--COOH}$ (метакрил қышқылы), $\text{C}_6\text{H}_5\text{--COOH}$ (бензоин қышқылы), $\text{HOOC--CH}_2\text{--COOH}$ (малон қышқылы). Бұлардан басқа құрамы әр түрлі болып келетін органикалық қышқылдар кездеседі. Мысалы, SH қышқылдарға метилтиолды ($\text{CH}_3\text{--SH}$), CN қышқылдарға ацетиленді, NH қышқылдарға сірке қышқылының амидін ($\text{CH}_3\text{--C}(\text{NH}_2)=\text{O}$), т.б. жатқызуға болады.

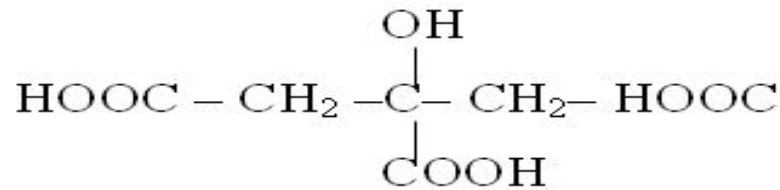
■ Лимон қышқылы - суда жақсы еритін түссіз кристалдар. Ол лимонда, қарақатта, итбүлдіргенде, шетен жидегінде, қызылшада болады. Оны жеміс суларына, кәмпіттерге, дәрі-дәрмектерге үстеме ретінде және тамақ (қайнатпа, кисель, қырыққабат сорпасы, балық және т.б.) дайындағанда пайдаланады



- Лимон қышқылы (тағамдық қоспа Е330) органикалық қышқылдарға жатады, табиғи антиоксидант және консервант болып табылады.
Лимон
- қышқылы барлық кондитерлік бұйымдардың, балық және көкөніс консервлерінің, майонез бен басқа да дайын тұздықтардың дәмін күшейту үшін цитрустардың жемістерінде, жидектерде, темекі дақылдарының сабақтарында, қылқандарда кездеседі.
- Лимон қышықылы және лимон қышқылының тұздары (калий цитраты, натрий цитраты және кальций цитраты) тамақ өнеркәсібінде сусындардың , қолданылады.

- Консервант ретінде де лимон қышқылын қолдануға болады. Лимон қышқылын микроскопиялық *Aspergillus niger* саңырауқұлағы дақылдарының көмегімен микробиологиялық синтез жолымен алынады. Қазіргі уақытта жоғары өнімділікке ие генетикалық түлендірілген *A. niger* микроағзасын алуға бағытталған зерттеулер жүргізілуде. *Aspergillus niger* –ді дақылдау үшін құрамында меласса (қант қызылшасын өңдеудегі өнімі, соның ішінде генетикалық түрлендірілген) немесе глюкозасы бар қоректік орта қолданылады. Глюкоза өсімдік крахмалын өңдегендегі өнім болып табылады, алу кезінде генетикалық түрлендірілген өсімдіктер (көбінесе жүгері мен картоп) қолданылуы мүмкін. өнеркәсіпте қолданылатын лимон қышқылының жартысын осимдик өнімдерінен, сондай-ақ химиялық синтез жолымен де алады.

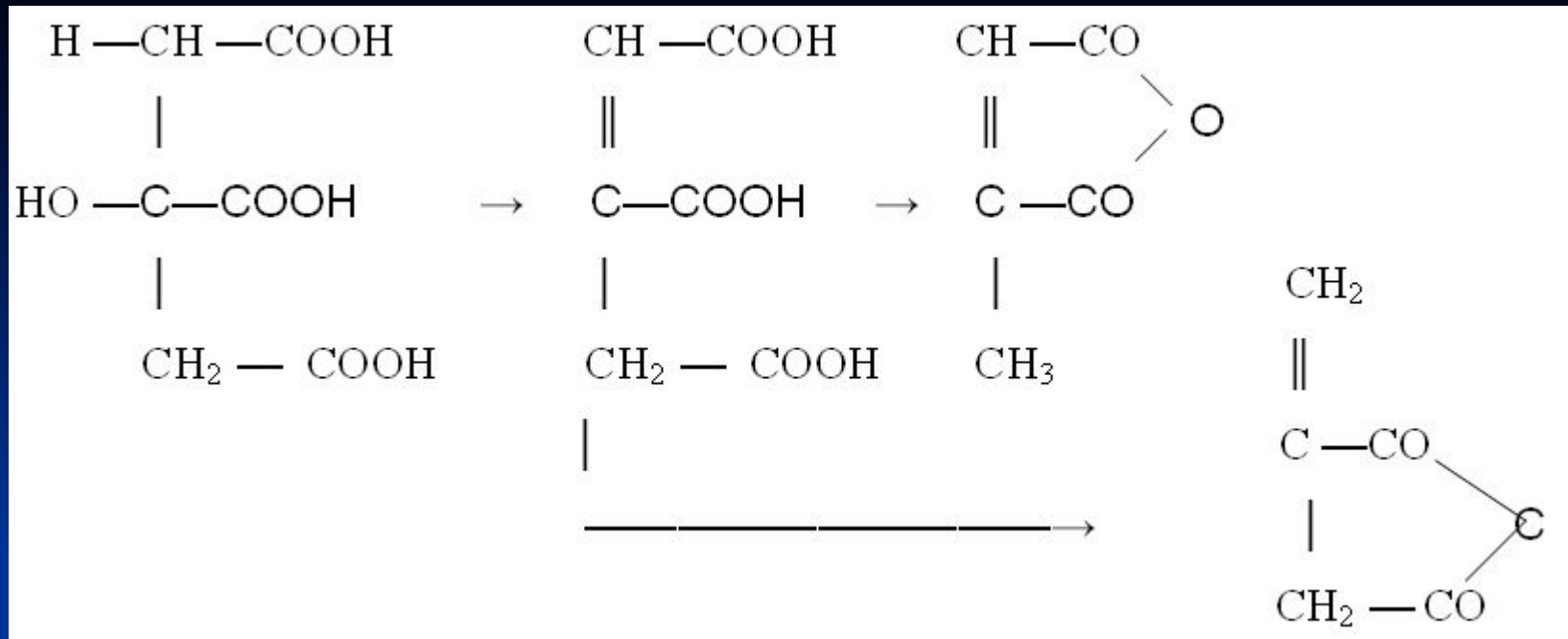
Лимон қышқылы- түссіз кристалдық зат, судан моногидрат түрінде кристалданады:



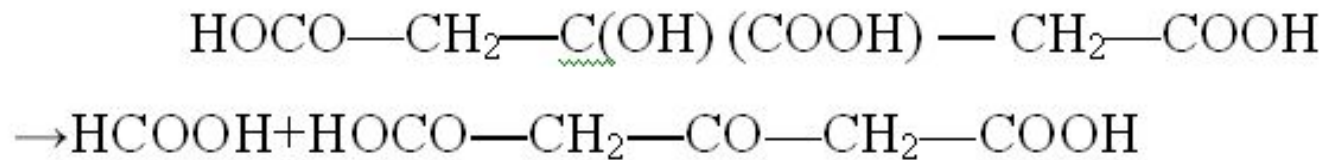
Лимон қышқылы табиғатта лимон шырынында, темекі жапырағында және т. б. кездеседі. Өндірісте оны глюкозаны ашыту арқылы (лимон қышқылдық ашу) алады. Лимон қышқылы тамақ өнеркәсібінде және фармакологияда қолданылады. Лимон қышқылының күрделі эфирлері пластификаторлар ретінде қолданылады. Табиғатта лимон қышқылы кеңінен таралған (кызылша, таңқурай, тұшала, жүзім, лимондарда оның қышқылы 6—7% болады). Лимон қышқылы құрамды $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кристалл түзеді балқу темп. $70\text{—}75^\circ \text{C}$.

Техникада лимон қышқылын ашыған глюкозадан немесе махоркадан алады.

Қыздырғанда β -оксиқышқыл тәрізденіп, аконит қышқылына айналады. Айдағанда суды және CO_2 жоғалтады және жағдайға байланысты цитрокан (I) және итакон (II) ангидридтері түзіледі:

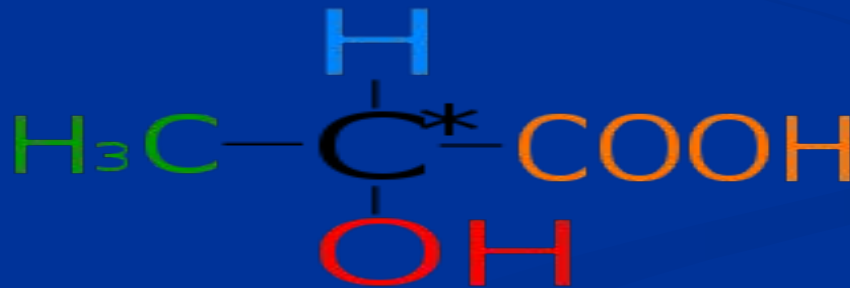


Күкірт қышқылымен әрекеттесе лимон қышқылы өзін α -оксикышқылша көрсетеді: құмырсқа қышқылын бөліп шығарады және ацетондикарбон қышқылын береді

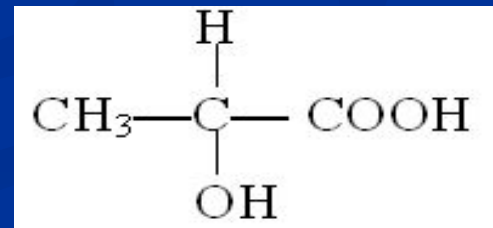


Лимон қышқылы тамақ өнеркәсібінде және бояу жұмысында, медицинада және басқа да салаларда кеңінен қолданылады.

- Сүт қышқылы, α -оксипропион қышқылы, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ – бір негізді оксикарбон қышқылы. Сүт қышқылы жануарлар, өсімдіктер, микроорганизмдердегі зат алмасу нәтижесінде түзілетін маңызды аралық өнім. Сүт қышқылы суда, спиртте, глицеринде, эфирде жақсы еритін түссіз кристалдар. Оның тұздары және эфирлері лактаттар деп аталады. Сүт қышқылын дегидраттағанда акрил қышқылына, ал сұйытылған минералды қышқылдармен қыздырғанда құмырсқа қышқылына айналады.



Ең алғаш 1860 жылы француз ғалымы Л.Пастер: «Органикалық қосылыстардың оптикалық активтігі олардың асимметриялы құрылысының нәтижесі», - деген жорамал айтты. Бұл жорамалды голландиялық Я.Вант-Гофф және француз А.Лебель тамаша дамытып, 1874 жылы біріне-бірі тәуелсіз бір мезгілде өздерінің тетраэдрлік теориясын жариялады. Бұл теория бойынша, оптикалық активті заттардың молекуласында төрт түрлі атомдар тобымен байланысқан кемінде бір көміртек атомы болуы керек. Осындай төрт түрлі атомдар тобымен байланысқан көміртек атомын *асимметриялы көміртек атомы* деп атады. Оксиқышқылдардың қарапайым өкілдерінің бірі – сүт қышқылы-ның формуласын қарайық:

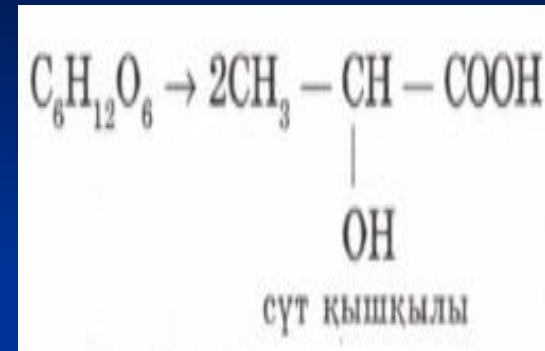


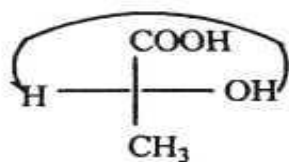
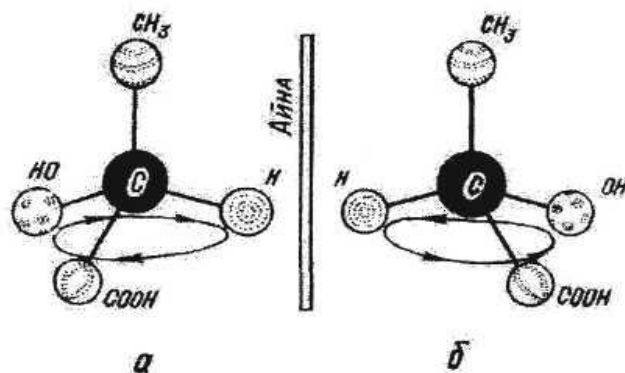
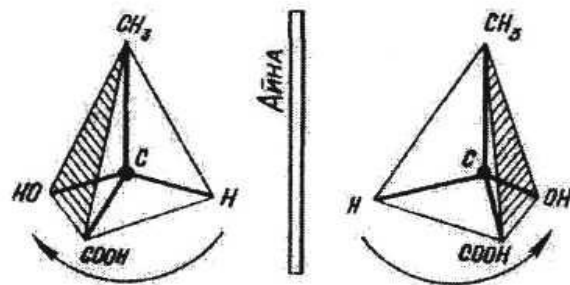
Мұнда орталық көміртек атомы сутекпен, карбоксил, гидроксил және метил топшаларымен, яғни төрт түрлі орынбасушылармен байланысқан.

Демек, сүт қышқылындағы орталық көміртек атомы асимметриялы (формулада оны жұлдызшамен белгілейді). Сондықтан сүт қышқылы оптикалық активтілік көрсетеді. Шындығында, табиғатта сүт қышқылының поляризацияланған сәуле әсерімен ажыратылатын үш түрлі формасы кездеседі.

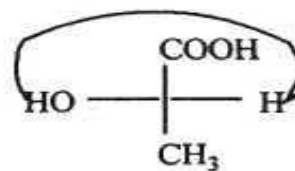
■ Сүт қышқылы жануарлардың бұлшық еттеріндегі гликолиз процесінің соңғы өнімі болып саналады.

■ Бұлшық еттің шаршауы ондағы гликогеннің азайып, сүт қышқылының көбеюіне байланысты. Егер оттегі жеткілікті болса, сүт қышқылы CO_2 мен H_2O -ға дейін тотығады, нәтижесінде қалған сүт қышқылының гликогенге айналуына керекті энергия бөлінеді. Сүт қышқылы және оның тұздары тоқыма, тері илеу өнеркәсібінде, медицинада, т.б. қолданылады.





(-) СҮТ ҚЫШҚЫЛЫ



(+) СҮТ ҚЫШҚЫЛЫ

- Сірке қышқылы, этан қышқылы, CH_3COOH – бір негізді органикалық қышқыл.
- Ол өткір иісті, қышқыл дәмді, түссіз сұйық. Сусыз сірке қышқылының балқу t 16,75 $^{\circ}\text{C}$, қайнау t 118,1 $^{\circ}\text{C}$, тығызд. 1,055 г/см³ (15 $^{\circ}\text{C}$ -та).

■ **ОКСИҚЫШҚЫЛДАР**

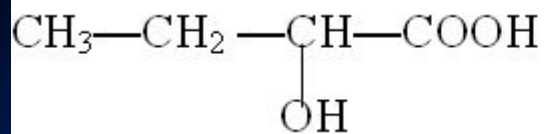
- Молекуласында карбоксил тобынан басқа бір немесе бірнеше гидроксил топтары бар карбон қышқылдарының туындыларын оксиқышқылдар дейді.
- Құрамындағы гидроксил және карбоксил топшаларының санына қарай оксиқышқылдар: оксикарбон (бір гидроксил, бір карбоксил бар), оксидикарбон (бір гидроксил, екі карбоксил бар), оксиүшкарбон (бір гидроксил, үш карбоксил бар), диоксикарбон (екі гидроксил, бір карбоксил бар), диоксидикарбон (екі гидроксил, екі карбоксил бар) болып бөлінеді.

■ **Изомериясы және номенклатурасы.**

- Оксикышқылдарда изомерияның үш түрі болады.
- 1. Молекуладағы көміртек тізбегінің тармақталуына қарай болатын *тізбектік изомерия*.
- 2. Көміртек тізбегіндегі гидроксил (окси) топшаның орналасу жағдайымен анықталатын жағдай изомериясы. Әдетте, гидроксил топшаның орнын грек әріптерімен (α, β, γ) белгілейді. Соған сәйкес α -оксикышқылдар, β -оксикышқылдар, γ -оксикышқылдар және т. б. болады.
- 3. Оксикышқылдарда кеңістік изомериясының бір түрі оптикалық изомерия жиі кездеседі. Ол өз алдына жеке тақырыпта қарастырылады.

Халықаралық номенклатура бойынша оксиқышқылдарды сәйкес карбон қышқылдарының атауларының алдына *окси* деген сөзді қойып атайды. Рационалды номенклатура бойынша оксиқышқылдарды сәйкес карбон қышқылдарының окси туындылары ретінде атайды. Кейбір оксиқышқылдар, көбінесе, олардың табиғи көздеріне (сүт, алма және т.б.) қарай қойылған ескі тарихи атаулармен жиі аталады.

Қосылыстар	Х.Н.	Р.Н.	Т.Н.
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	оксиэтан қышқылы	оксисірке қышқылы	гликоль қышқылы
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-оксипропан қышқылы	α-оксипропион қышқылы	сүт қышқылы
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	3-оксипропан қышқылы		β-оксипропион қышқылы

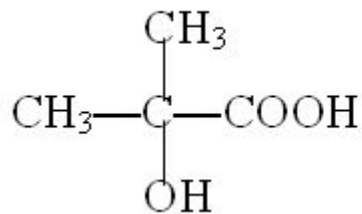


2 (3 және 4)

α (β және γ)

оксибутан қышқылы

оксимаї қышқылы

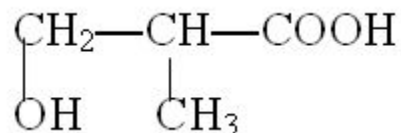


2-метил-2-окси-

α -оксизомаї

пропан қышқылы

қышқылы

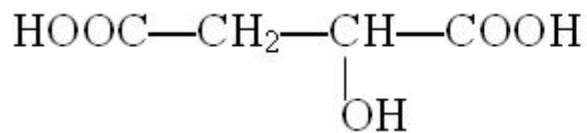


2 – метил 3 – окси -

β – оксизомаї

пропан қышқылы

қышқылы



оксибутандио

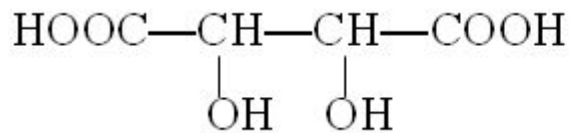
оксиантарь

алма

қышқылы

қышқылы

қышқылы



диоксибутадио-

диоксиангарь

шарал

қышқылы

қышқылы

қышқылы

Гликоль қышқылы- түссіз қристалдық зат, суда жақсы ериді.

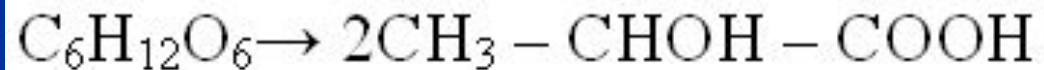
Табиғатта пісіп жетілмеген жемістердің, мысалы, жүзімнің құрамында кездеседі. Синтетикалық гликоль қышқылын хлорсірке қышқылынан алады. Гликоль қышқылы органикалық синтезде қолданылады.

Сүт қышқылы — түссіз, өте гигроскопиялы қатты зат, бірақ, ол, әдетте, тұтқыр сұйық тәріздес болады.

Ең алғаш сүт қышқылын 1780 жылы неміс ғалымы Шееле ашыған сүттің құрамынан тапқан, соған сәйкес ол *сүт қышқылы* деп аталды. Кейінірек, оның тамақтық өнімдердің ашуынан түзілетіні анықталды. Ол ашыған капустаң, тұздалған қиярдың, ірімшіктің және т.б. құрамында кездеседі.

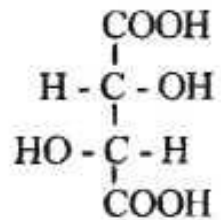
Сүт қышқылының үш түрлі формасы бар: екі оптикалық антиподтар (энантиомерлер) және рацемат. Олардың нақты конфигурациясы анықталған: солға бұратын сүт қышқылы D қатарға (R-конфигурация), оңға бұратын — L-қатарға (S-конфигурацияға) жатады.

Өнеркәсіпте сүт қышқылын қатты заттарды, мысалы, глюкозаны ашыту арқылы алады:

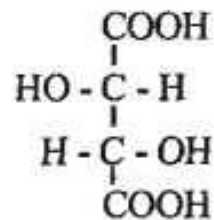


Сүт қышқылы тамақ, былғары және тоқыма өнеркәсібінде қолданылады.

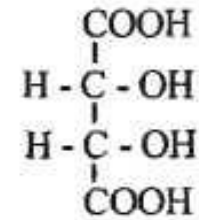
Шарап қышқылдары — суда жақсы еритін, жағымды қышқыл дәмі бар, түссіз кристалдық зат. Олардың молекулаларында екі асимметриялы көміртек атомы бар. Әрбір асимметриялы атомға екі антипод және бір рацемат сәйкес келеді. Демек, шарап қышқылдарының төрт оптикалық изомерлері және екі рацематтары болуы керек. Бірақ шарап қышқылына оптикалық екі (+) және (-) изомерлер, екеуінің тең қоспасынан тұратын оптикалық активсіз рацемат (жүзім қышқылы) және оптикалық активсіз мезошарап қышқылы сәйкес келеді:



*Д (+) шарап
қышқылы*

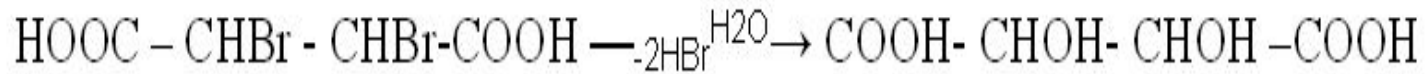


*Л (-) шарап
қышқылы*



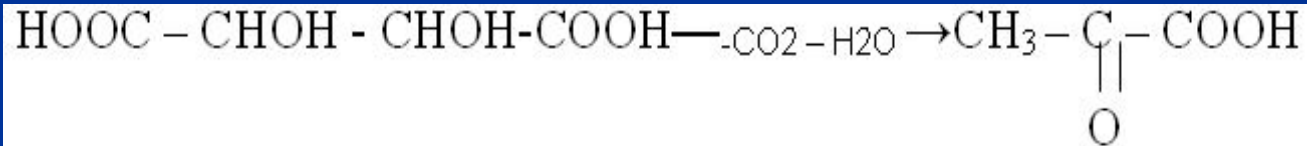
*мезошарап
қышқылы*

Шарап қышқылдарың табиғи заттардан және синтетикалық әдіспен алады. Дибромиянтарь қышқылын гидролиздегенде, мезошарап және жүзім қышқылдарының қоспасы түзіледі:



Малеин және фумар қышқылдарын Вагнер реакциясы бойынша тотықтырғанда, малеин қышқышынан мезошарап, ал фумар қышқылынан жүзім қышқылы (рацемат) алынады.

Δ- шарап қышқылы өсімдіктер дүниесінде (жүзім және т. б. жемістер) кең тараған. Оның қышқыл калий тұзы шарап өндірісінде жүзім шырынын ашытқанда тұнып жиналады. Қыздырған кезде Δ-шарап қышқылы суды және CO₂ бөліп жіберіп, пирожүзім қышқылын түзеді:



L- шарап қышқылын рацематты антиподтарға бөлу арқылы алады. Шарап қышқылы және оның тұздары (тартраттар) жан-жақты қолданылады. Шарап қышқылын тамақ өнеркәсібінде және бояу жұмыстарында қолданады.