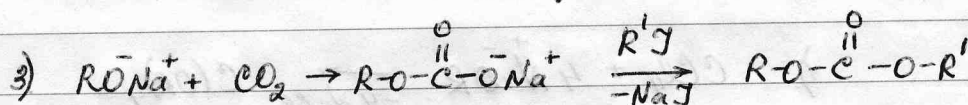
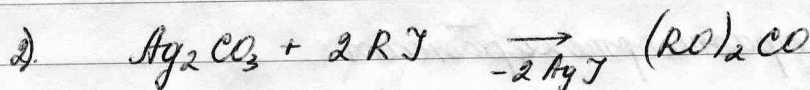
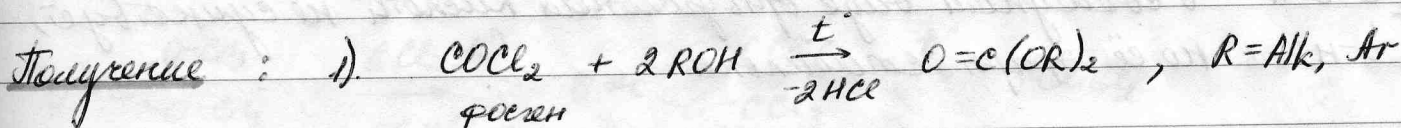
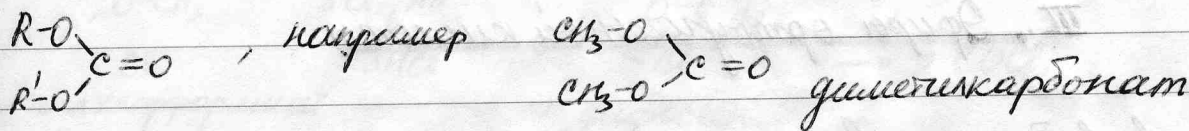


Угольная кислота и ее функциональные производные

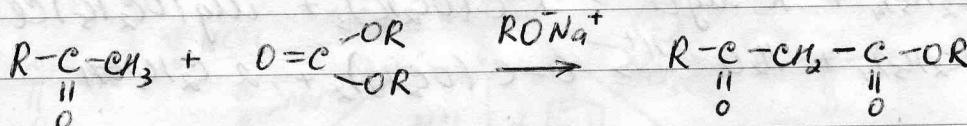
Угольная кислота $\begin{matrix} \text{H-O} \\ | \\ \text{C=O} \\ | \\ \text{H-O} \end{matrix}$ и ее производные типа $\begin{matrix} \text{H-O} \\ | \\ \text{C=O} \\ | \\ \text{X} \end{matrix}$ неустойчивы и разлагаются на CO_2 и HX ($\text{X} = \text{OH}, \text{OR}, \text{NH}_2, \text{NHR}, \text{NR}_2$ и др.)

I. Эфиры угольной кислоты

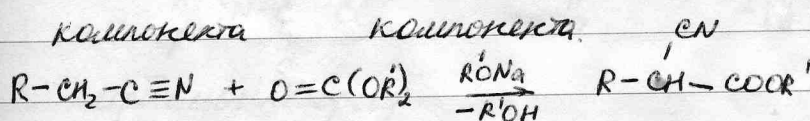


Свойства: алкилкарбонат натрия

Химические свойства эфиров угольной кислоты аналогичны свойствам сложных эфиров карбоновых кислот. Используются для введения алкоксикарбонильной группы в карбонильные соединения:



метиленовая карбонильная



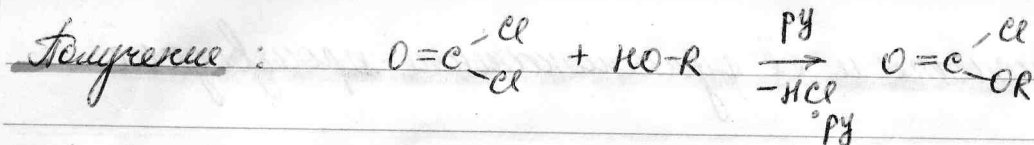
II. Эфиры хлоругольной (хлорированной) кислоты

$\begin{matrix} \text{H-O} \\ | \\ \text{C}-\text{Cl} \\ || \\ \text{O} \end{matrix}$ - хлоругольная (хлорированная) кислота,

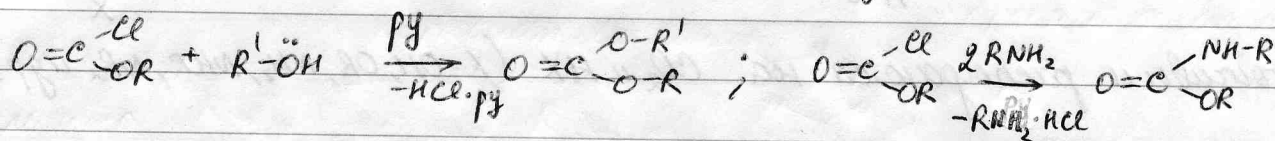
$\begin{matrix} \text{RO} \\ | \\ \text{C}-\text{Cl} \\ || \\ \text{O} \end{matrix}$ - эфиры хл.к-ты.

Примеры: $(\text{CH}_3)_3\text{CO}-\begin{matrix} \text{C} \\ || \\ \text{O} \end{matrix}-\text{Cl}$ трет-бутоксикарбонилхлорид
(трет-бутиловый эфир хлоругольной кислоты)

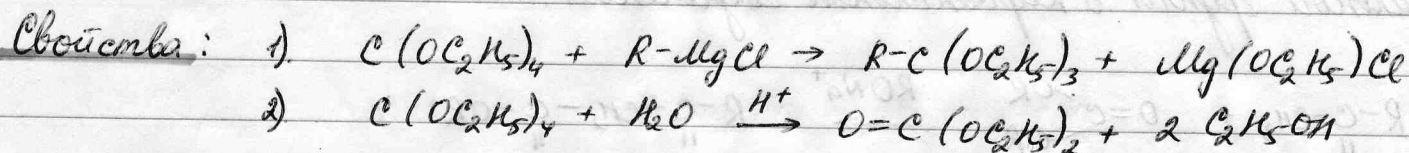
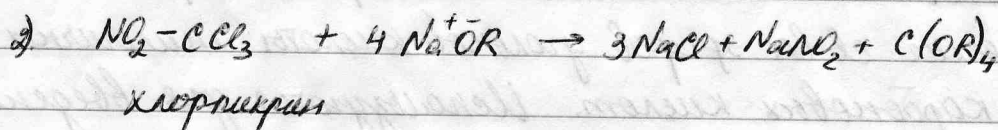
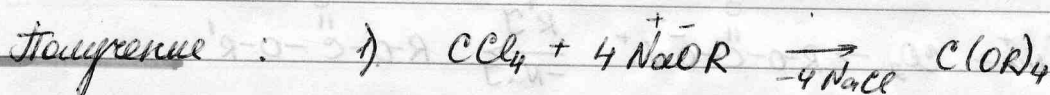
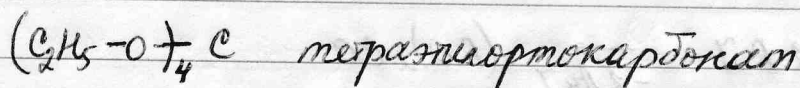
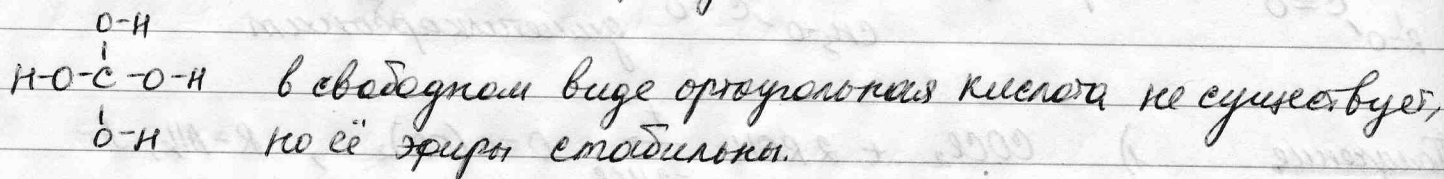
$\text{PhCH}_2\text{-O}-\begin{matrix} \text{C} \\ || \\ \text{O} \end{matrix}-\text{Cl}$ бензилоксикарбонилхлорид



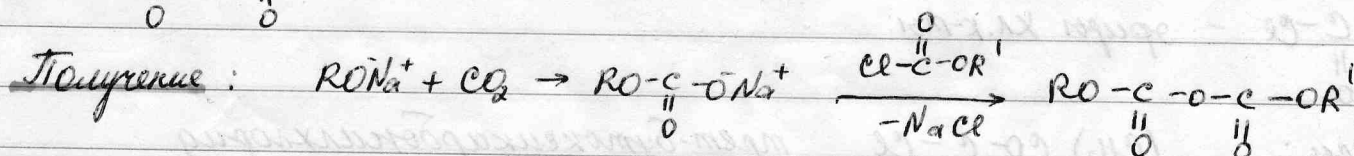
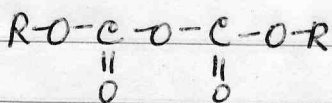
Атом Cl может быть заменен различными нуклеофидами, напр.:



III. Эфиры ортоугольной кислоты



IV. Эфиры пирогальной кислоты

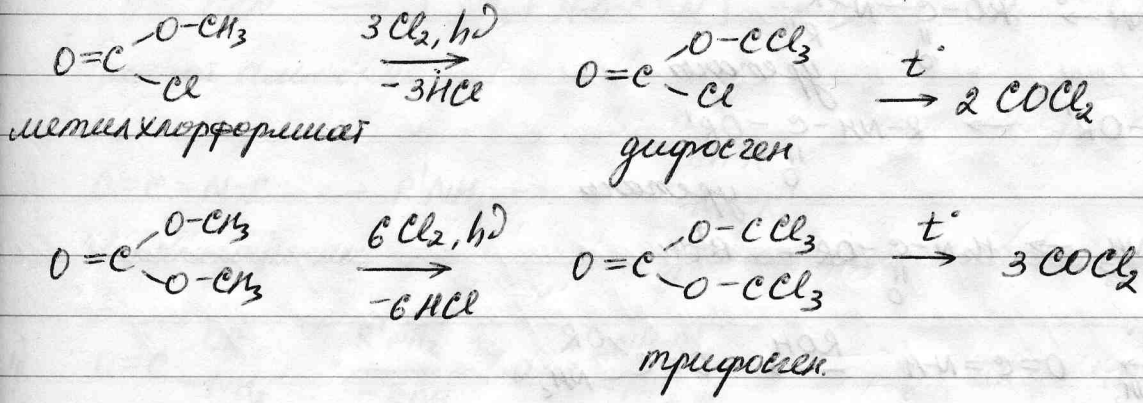


V. Дихлоранид углерода - фосген

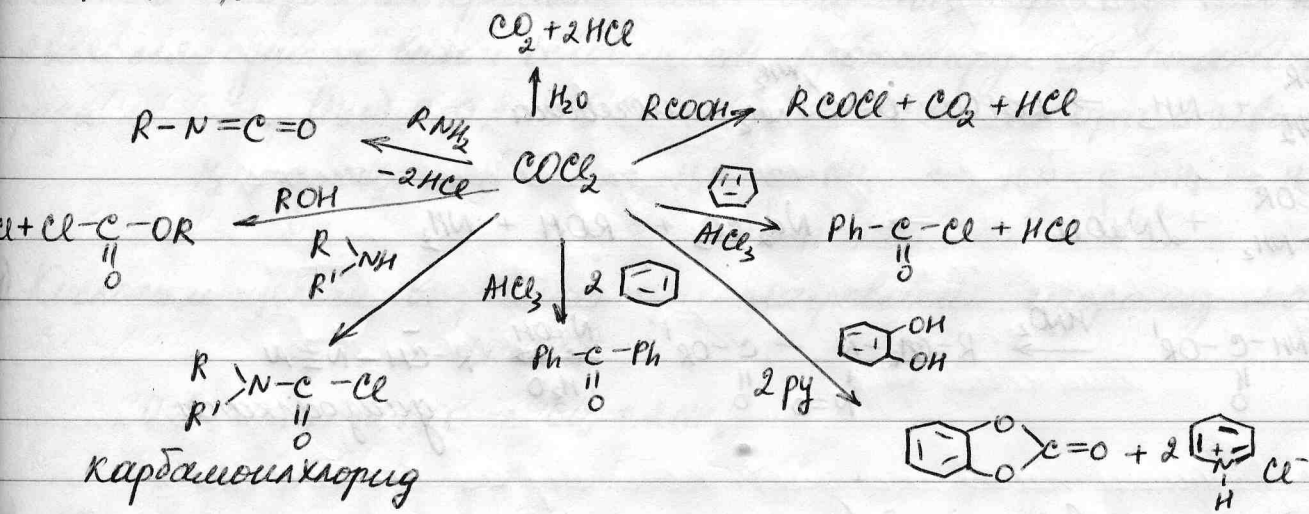
Получение: 1) в промышленности: $CO + Cl_2 \xrightarrow[\text{или } h\nu]{100-200^\circ \text{ Савил.}}$ $COCl_2$

2) в лаборатории: $CCl_4 + H_2SO_4 + SO_3 \rightarrow COCl_2 + 2HSO_3Cl$

3) термическое разложение ди- или трифосгена. хлорсульфо-новая кислота



Свойства: Фосген $COCl_2$ - бесцветный, очень ядовитый угриеливый газ, $T_{кип.} +8,2^\circ C$



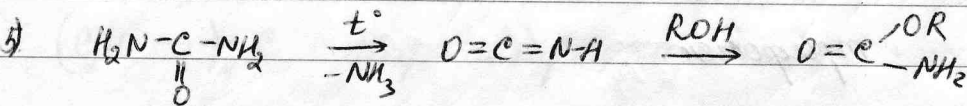
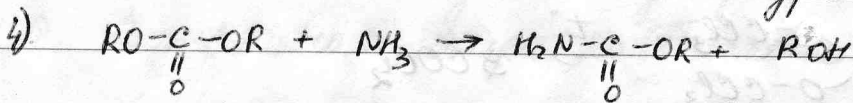
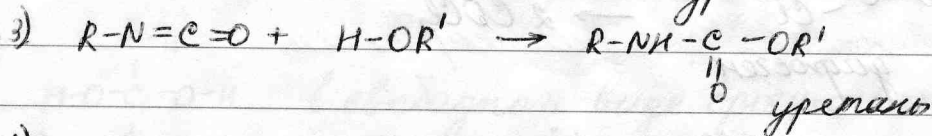
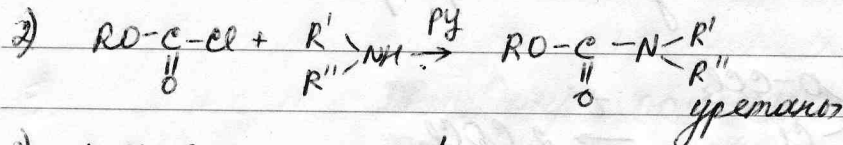
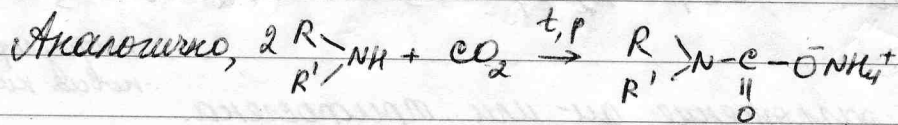
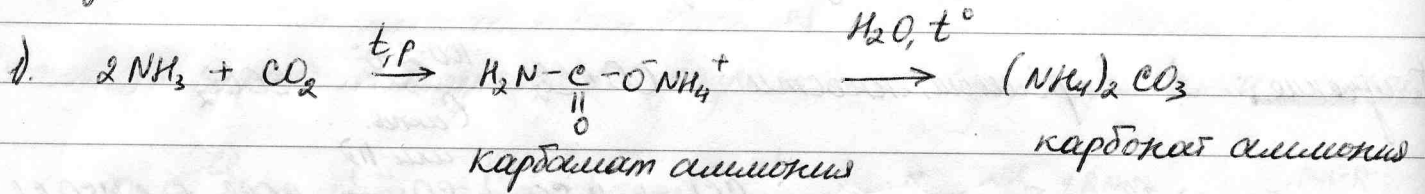
VI. Амиды углеродной кислоты

1. Карбамиды и уретаны

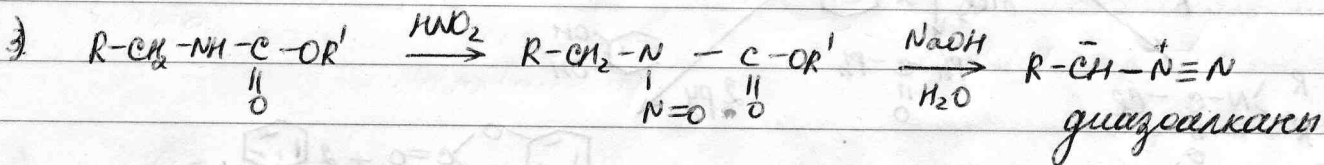
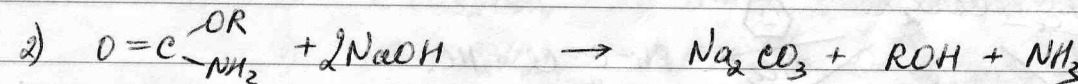
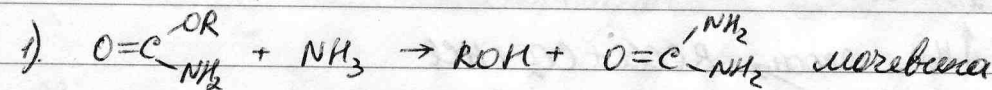
Карбамидовые кислоты $R', R'N-C(=O)-OH$ нестабильны, но их соли -

карбаматы $R', R'N-C(=O)-O^-M^+$ и эфиры - уретаны $R', R'N-C(=O)-O-R$ стабильны

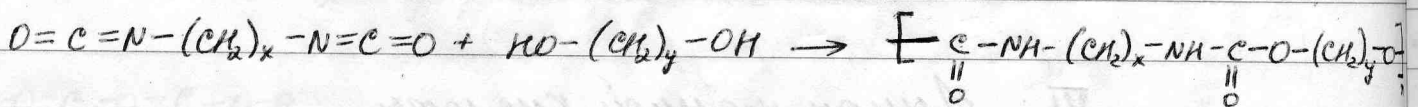
Получение



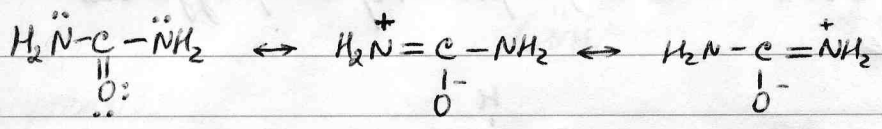
Свойства



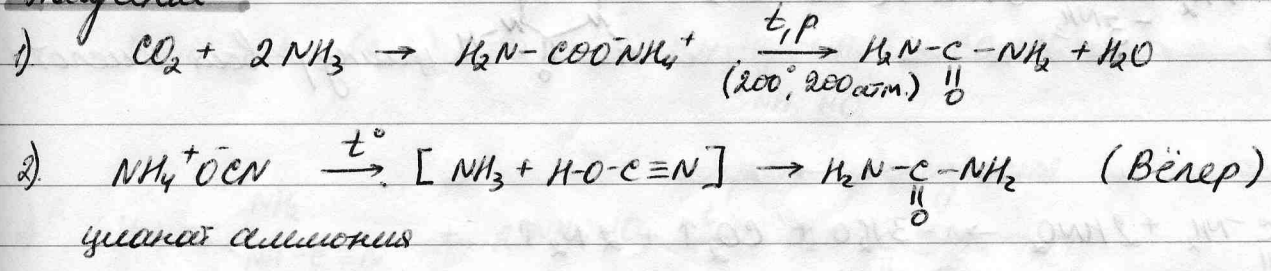
4) из диизоцианатов и гликолей получают полиуретаны, используемые для получения пенопластов, клеев, волокон и др.:



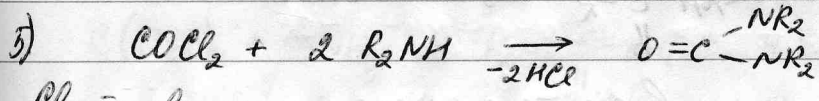
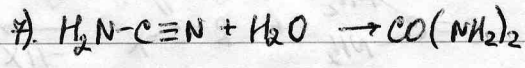
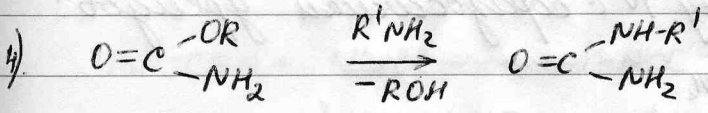
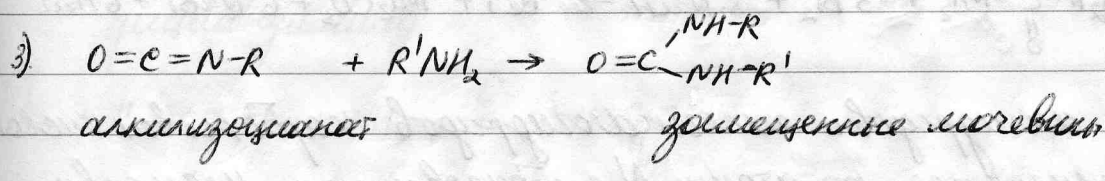
2. Мочевина (карбамид)



Получение

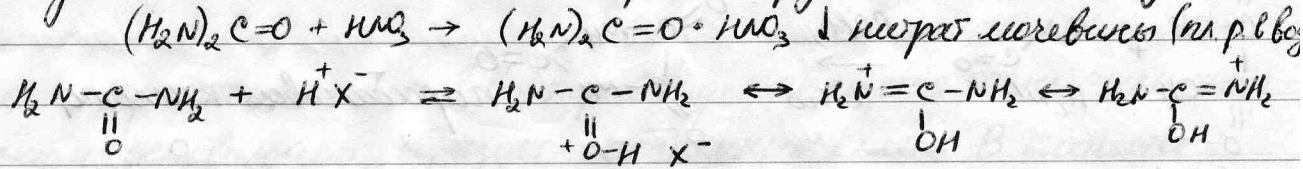


уравновешивается

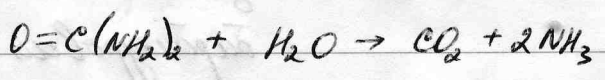


Свойства

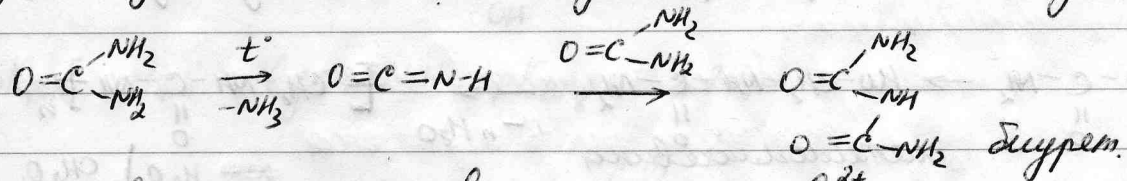
Мочевина - бесцветное кристаллическое вещество, х.р. в воде. Мочевина является одноосновным основанием, протонируется по атому кислорода:



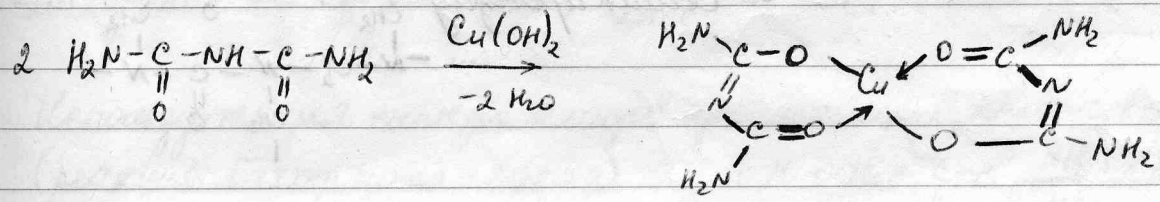
1) Кислоты и щелочи вызывают при нагревании гидролиз мочевины:



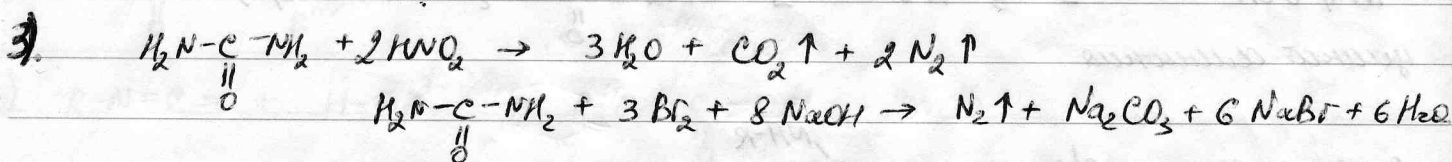
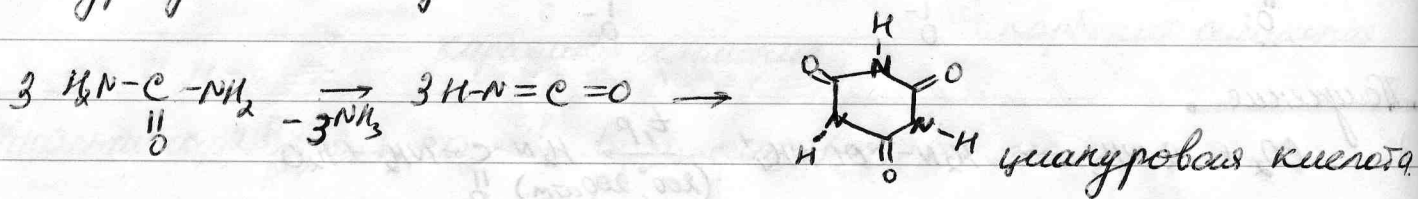
2) При медленном нагревании до 150-160° мочевина дает бисурет:



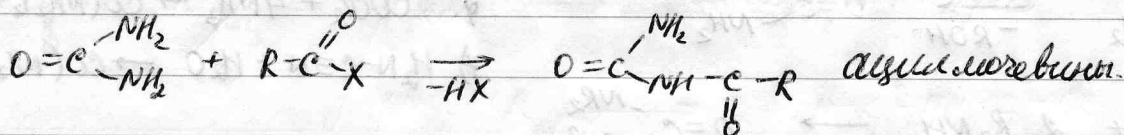
Бисурет в щелочных растворах с ионами Cu²⁺ дает комплекс фиолетового цвета (бисуретовая реакция):



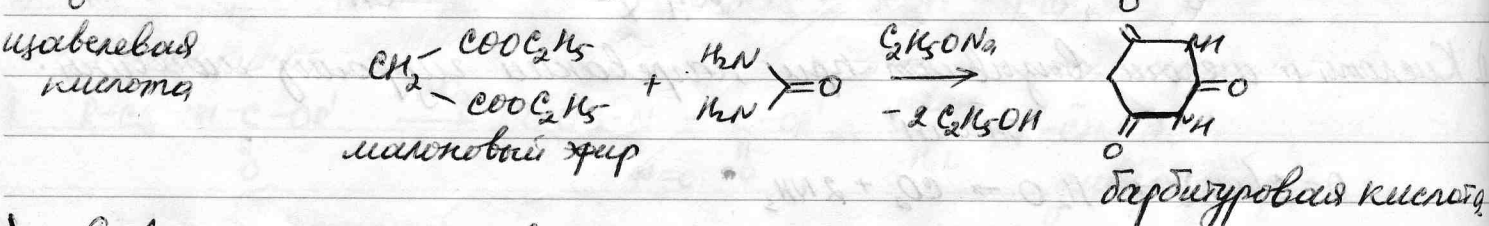
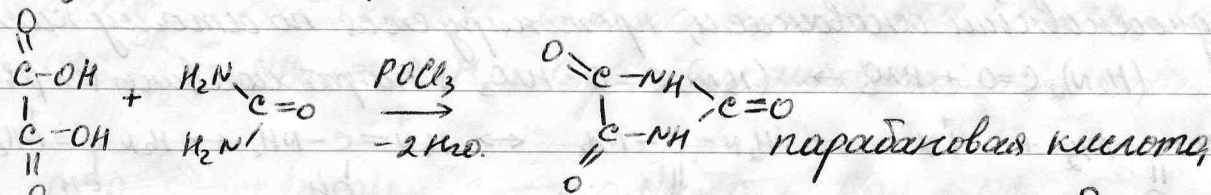
При быстром нагревании мочевины происходит её полное разложение до NH_3 и угольной кислоты, с-ряд тримеризуется в циануровую кислоту:



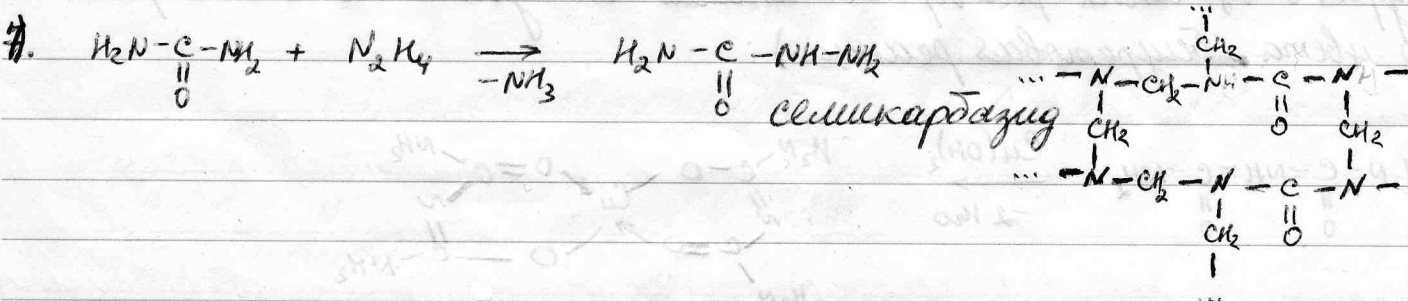
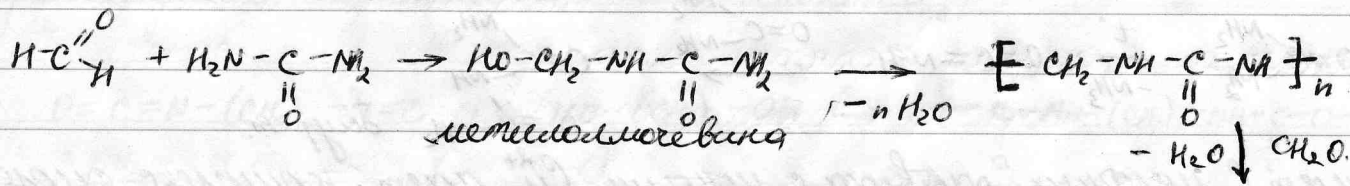
4) Под действием амидридов и галогенангидридов карбоновых кислот мочевины алкилируется по атому N с образованием уреидов:



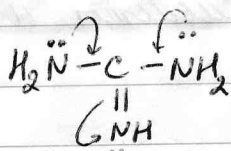
5) Мочевина широко используется в синтезе гетероциклических соединений, например:



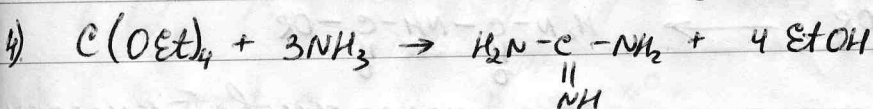
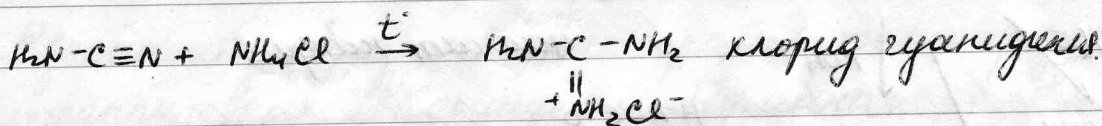
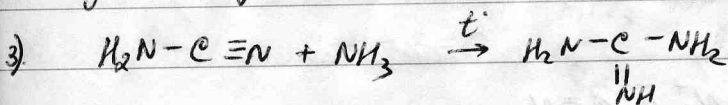
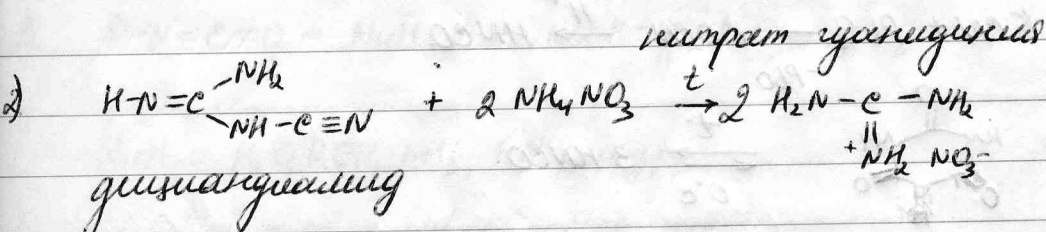
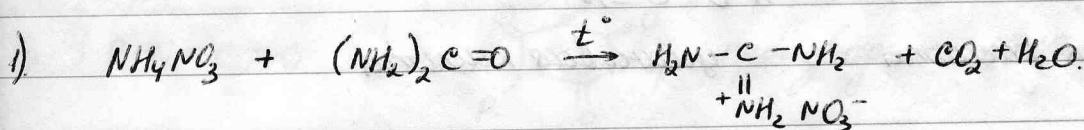
6) С альдегидами мочевины даёт полимерные соединения - карбоамидные смолы, например мочевиноформальдегидная смола:



3. Гуанидин

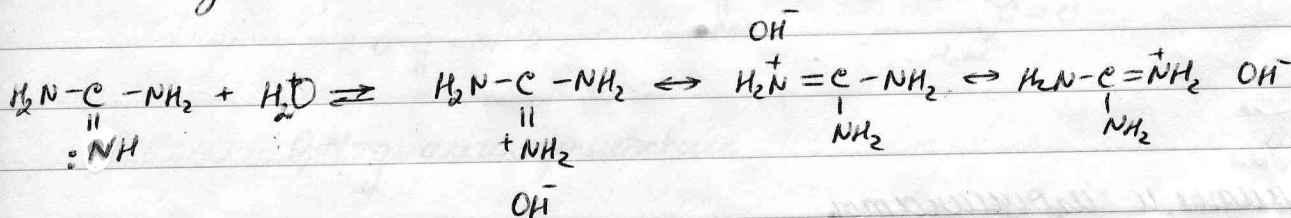


Получение

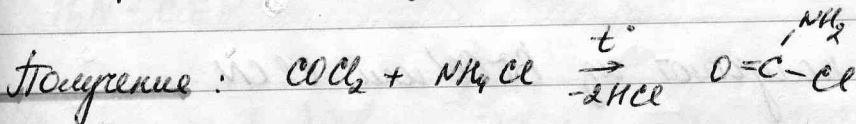
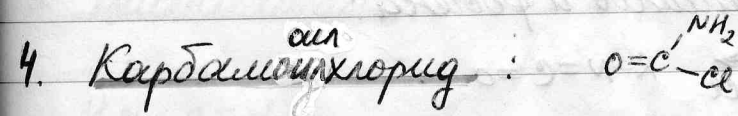


Свойства

Гуанидин - кристаллическое в-во, х.р. в воде, является очень сильным органическим основанием, образует стабильные соли. В катионе гуанидиния положительный заряд делокализован равномерно по всем атомам азота:



$$pK_{\text{BH}^+} = 13,6 \quad (\text{для } \text{NH}_3 \quad pK_{\text{BH}^+} = 9,25)$$

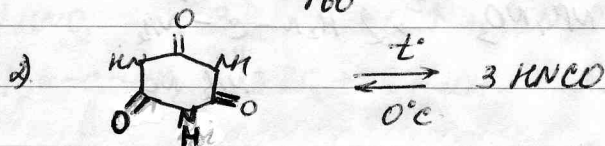
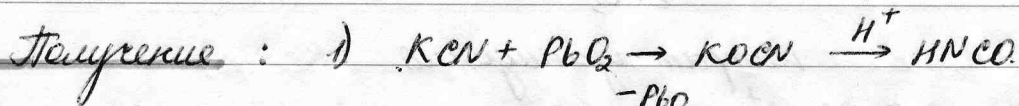
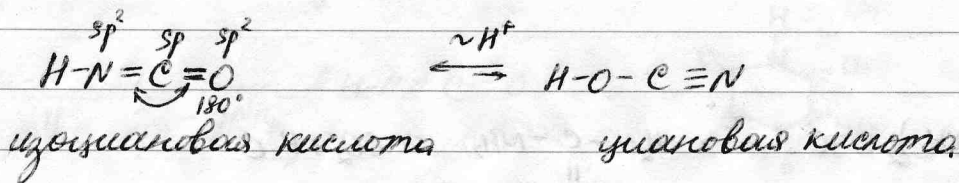


Используется для синтеза амидов ароматических карбоновых кислот (реакция Гаттермана-Хонфа):

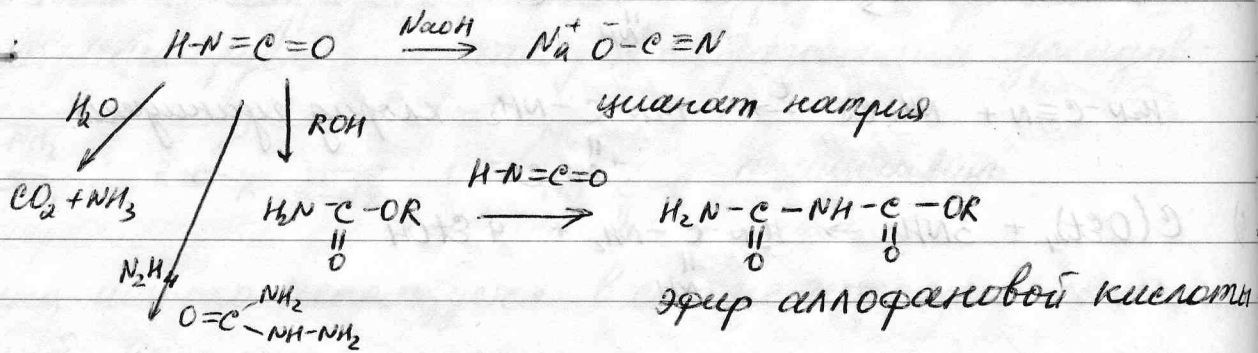
$$\text{Ar-H} + \text{H}_2\text{N}-\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{Cl} \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{AlCl}_3} \text{Ar}-\text{CONH}_2$$

VII Изоцианы углеродной кислоты и их изомеры

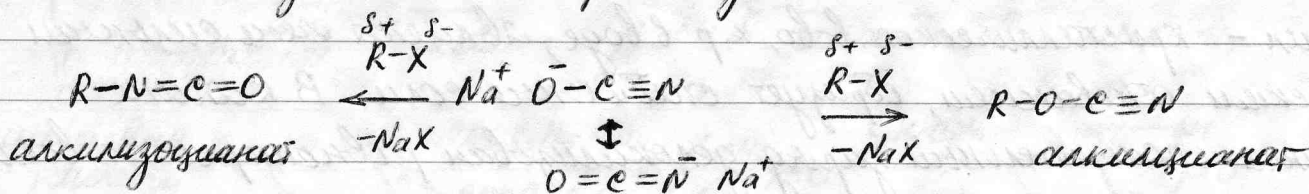
1. Изоциановая кислота



Свойства:

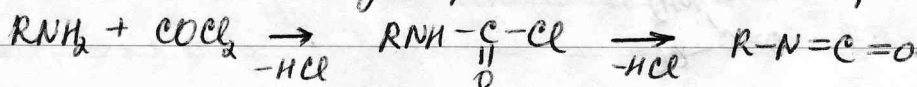


Цианат-ион является амбидентным и при алкировании образуется как изоцианаты (предполагает), так и цианаты:

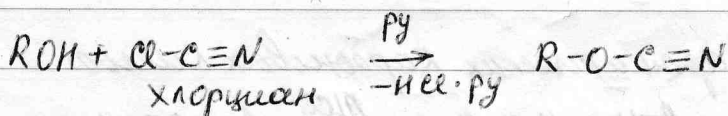


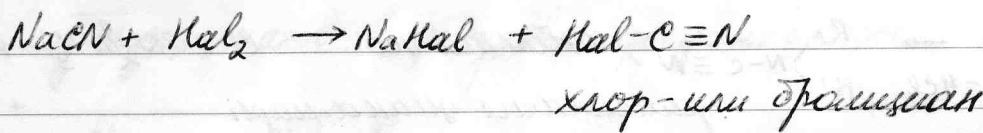
2. Цианаты и изоцианаты

Получение: 1) алкирование цианатов щелочных металлов
2) из первичных аминов и фосгена:

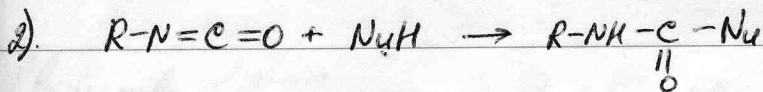
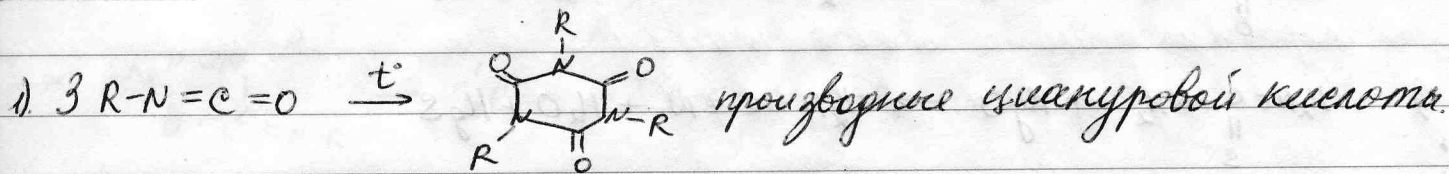


3) цианаты получают из $BrCN$ или $ClCN$:

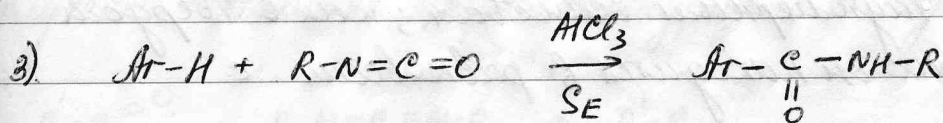




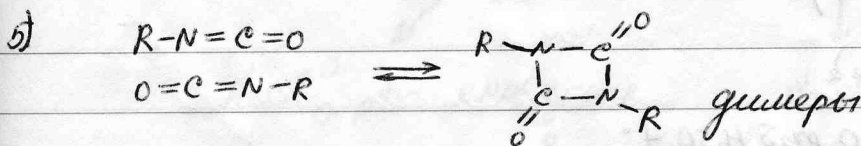
Свойства



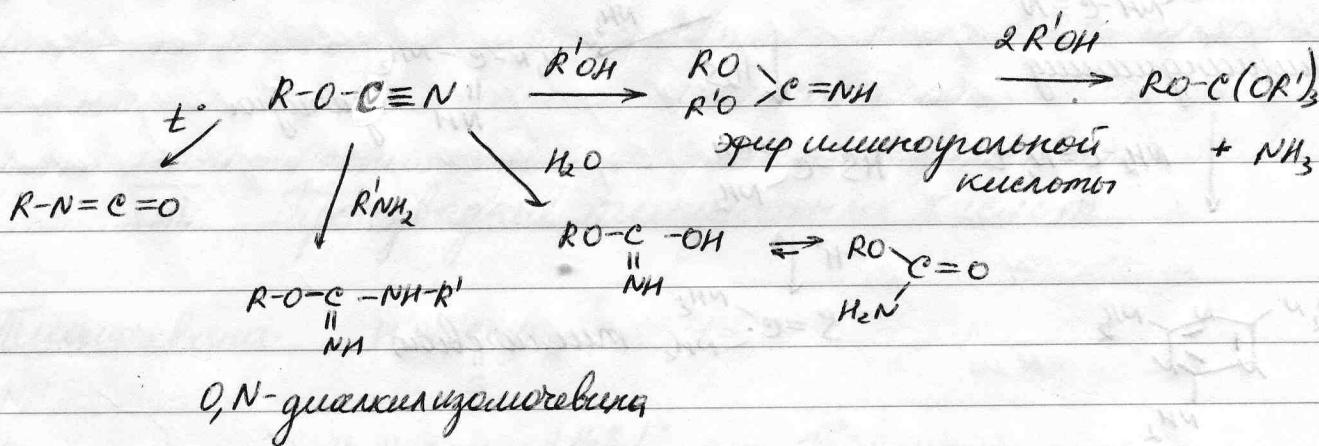
NuH: $\text{H}_2\text{O}, \text{ROH}, \text{NH}_3, \text{RNH}_2$ и др.



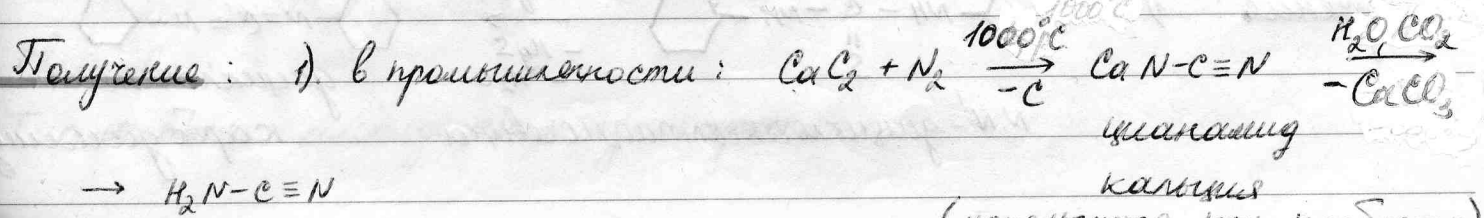
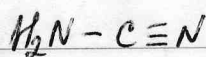
4) Изонитрилы образуются как промежуточные продукты в перегруппировках Курциуса и Гормана

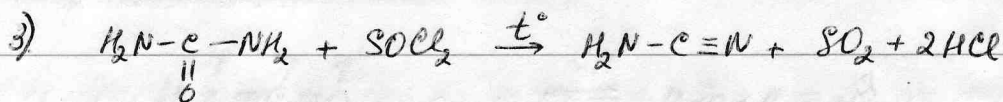
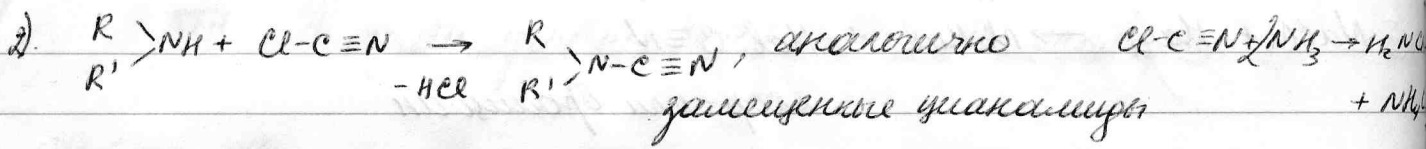


6) Св-ва акцилианатов:



3. Цианамиды

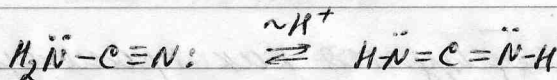




тиомочевина

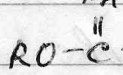
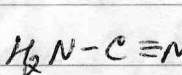
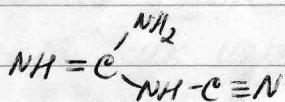
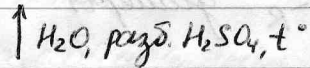
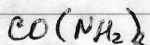
Свойства

Цианамид является таутомерным веществом; как в твердом состоянии, так и в растворах он находится в равновесии с карбодимидом:



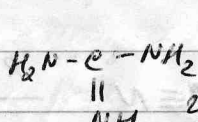
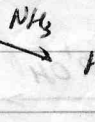
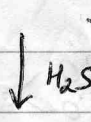
карбодимид

Цианамид обладает амфотерными свойствами

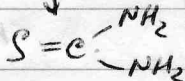
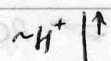


O-алкилмочевина

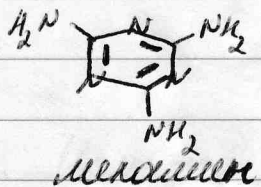
дициангидразид



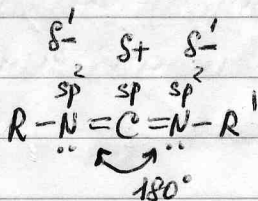
гуанидин



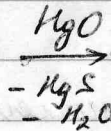
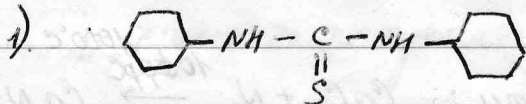
тиомочевина



4 Карбодимиды



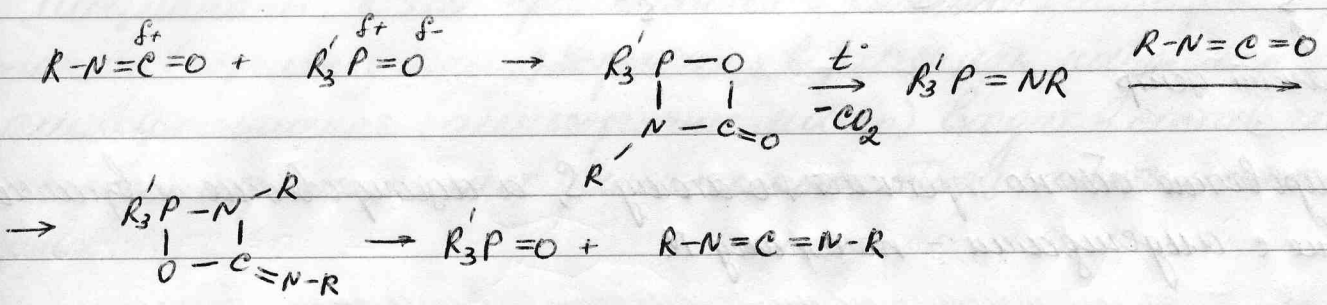
Получение:



N,N'-дихлорогексамтиомочевина

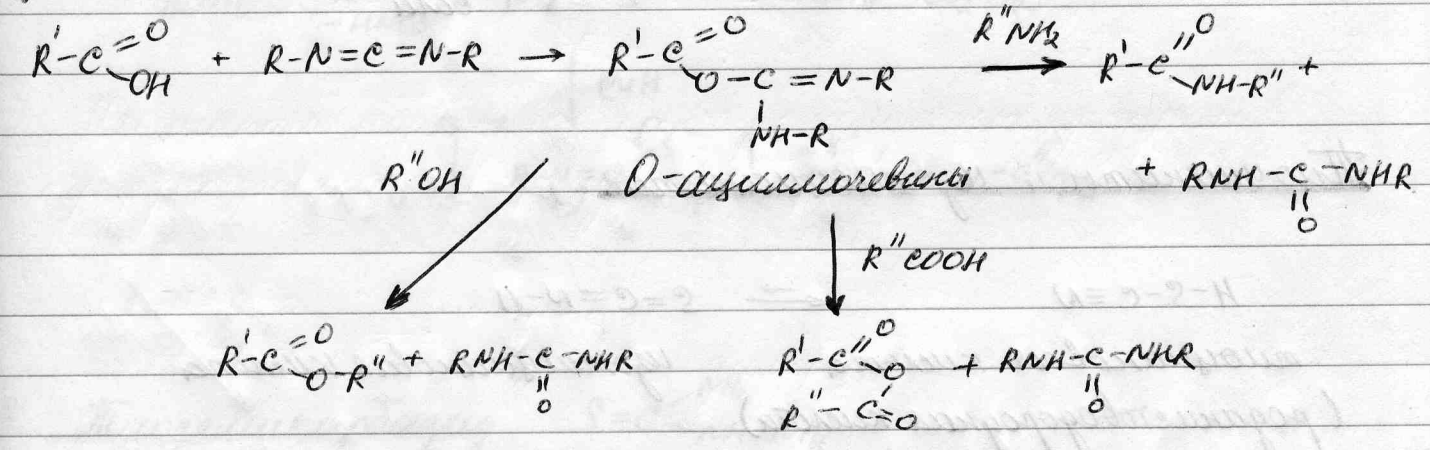
дихлорогексамкарбодимид

2) из изоцианатов в присутствии фосфиноксидов:



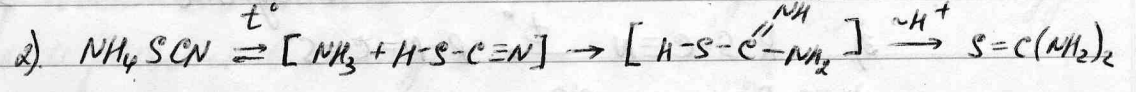
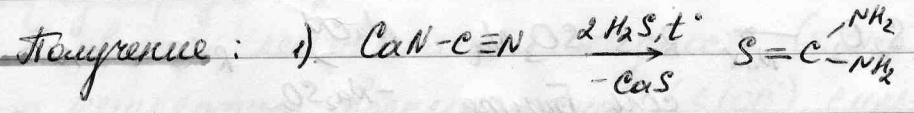
Свойства.

Карбодимиды - мощные дегидратирующие агенты, используются для получения сложных эфиров, амидридов, амидов из карбоновых кислот:

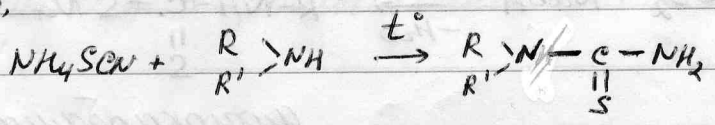


VIII Производные тиоуровых кислот

1. Тиауровина $H_2N-\overset{\overset{S}{\parallel}}{C}-NH_2$

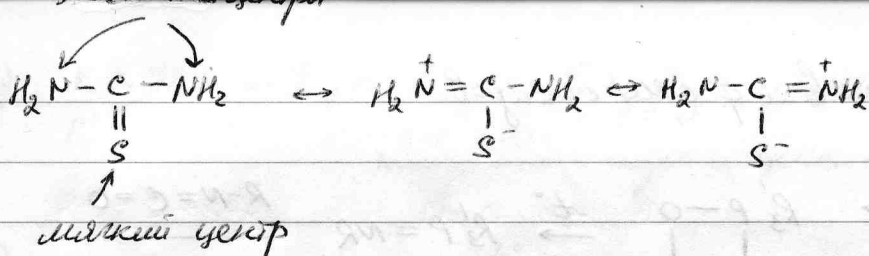


Аналогично,

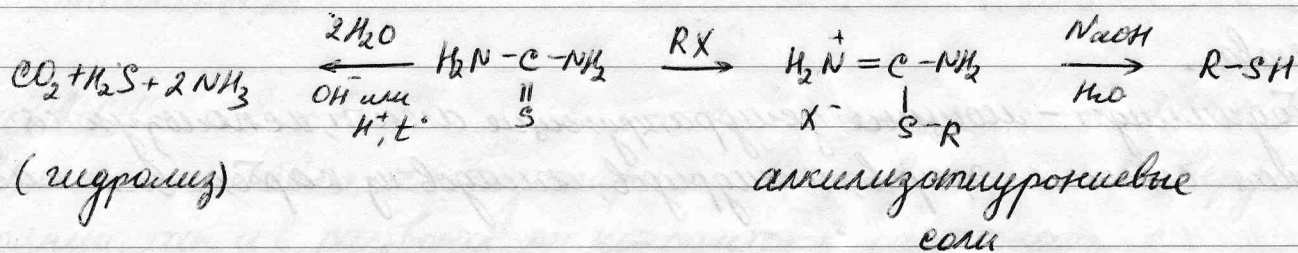


Свойства:

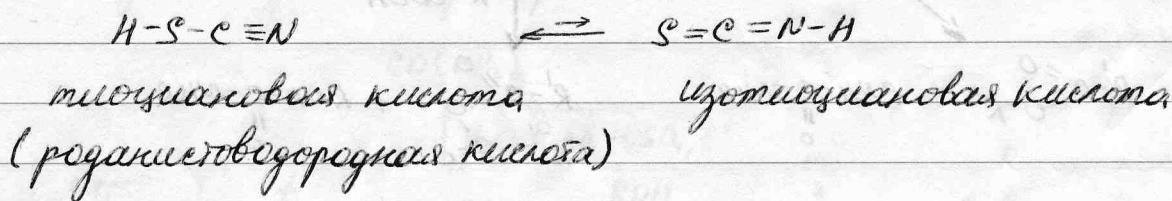
Тиауровина - албидергитный нуклеотид:



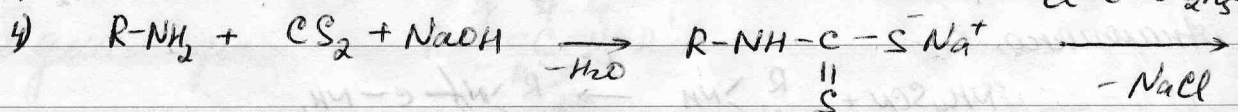
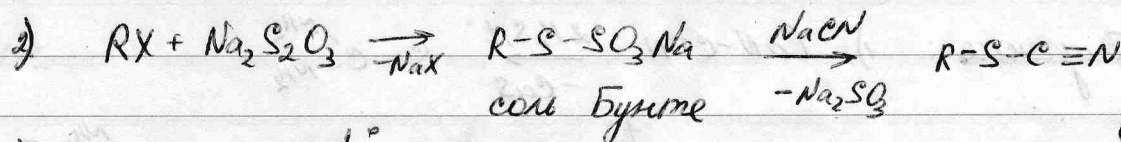
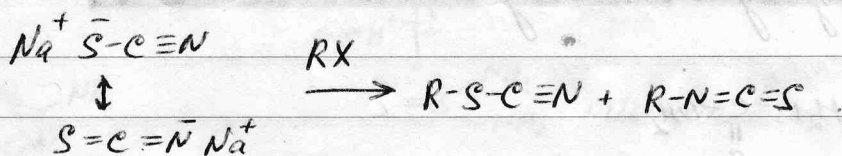
Алкилирование обычно протекает по атому S, а алкилирование и взаимодействие с алдегидами - по атому N



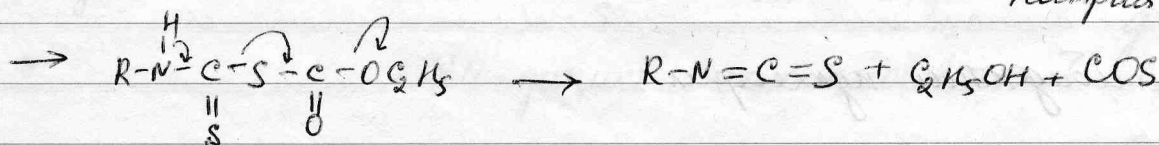
2. Тиоцианаты и изотиоцианаты



Получение 1) При алкировании тиоцианатов щелочных металлов в качестве основных продуктов обычно получают алкилтиоцианаты (с примесями алкилизотиоцианатов):

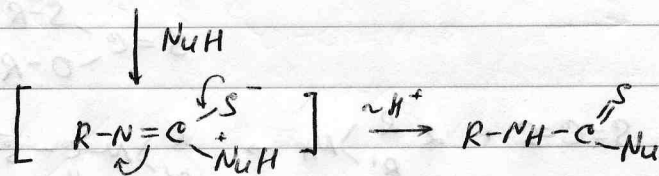
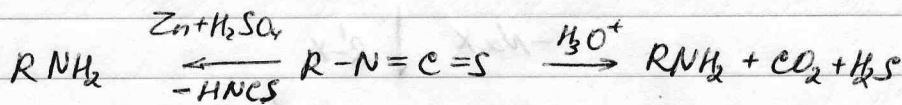
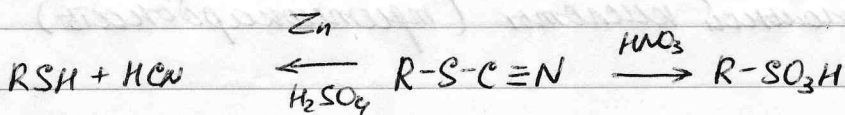


дитиокарбамат натрия

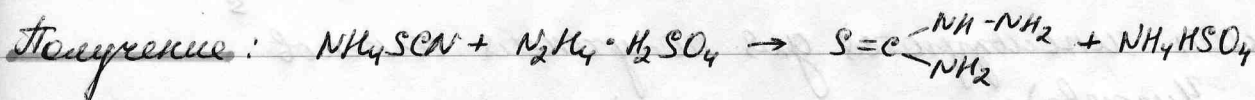


Свойства.

Тиоцианаты $R-S-CN$ применяются в качестве пестицидов. Изотиоцианат (горчичные масла) встречается в растениях, например аллилизотиоцианат (аллилгорчичное масло) входит в состав глицеридов репейника и горчицы, имеет запах репейника. Тиоцианаты имеют слабый запах.



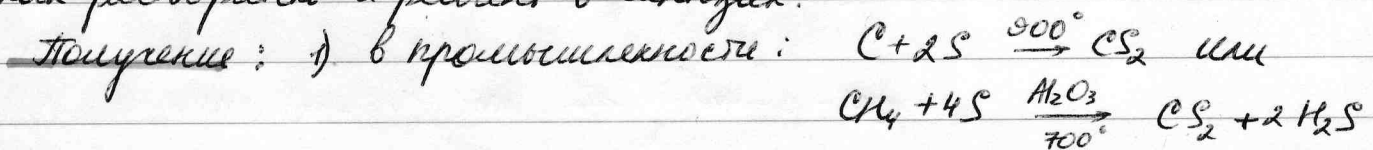
3. Тиосемикарбазид $S=C \begin{array}{l} \nearrow NH_2 \\ \searrow NH-NH_2 \end{array}$



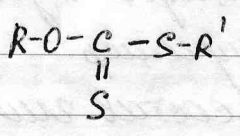
Используется для идентификации альдегидов и кетонов.

4. Сероуглерод CS_2

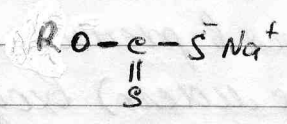
- бесцветная легколетучая жидкость (т. кип. 46°), имеет очень низкую температуру воспламенения ($< 100^\circ$), сильно ядовит. Используется как растворитель и реагент в синтезах.



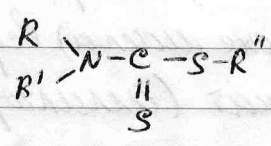
5. Ксантогенаты и тиокарбамиды



ксантогенаты

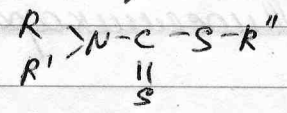
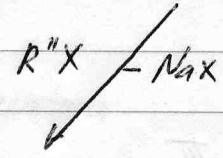
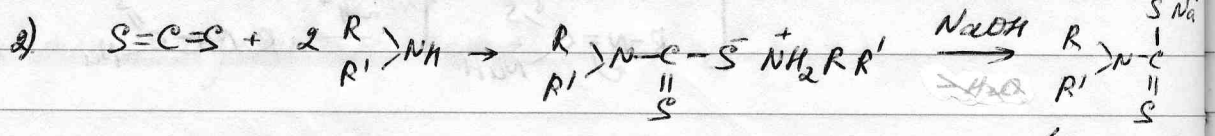
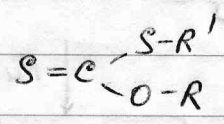
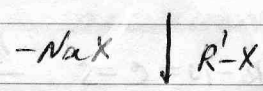
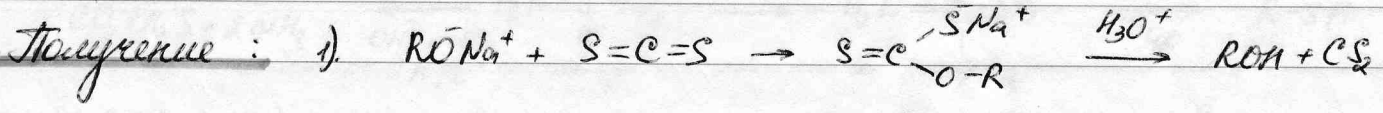


ксантогенат натрия



тиокарбамиды

$RS-C(=S)-SR$ - эфиры трисульфидной кислоты (тристиокарбонаты)



Свойства

Ксантогенаты используются для получения алкенов (реакция Чирова):

