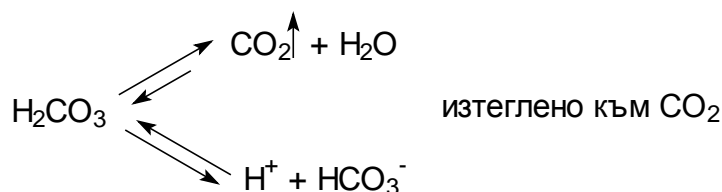
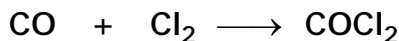


ПРОИЗВОДНИ на въглеродната, циановодородната, циановата, изоциановата и фулминовата киселина

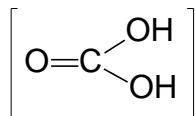
Въглеродната киселина може да се разглежда като *хидроксимравчена киселина*, HO-COOH. Тя е слаба двуосновна киселина и не съществува в чист вид, защото лесно се разпада на въглероден диоксид и вода.



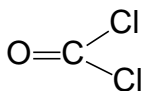
1. *Киселинният хлорид* на въглеродната киселина се нарича **фосген** и е бил използван през Първата световна война като бойно отровно вещество със задушливо действие. Получава се от въглероден монооксид и хлор:



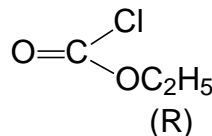
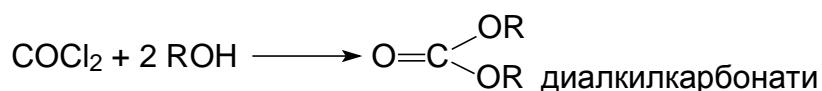
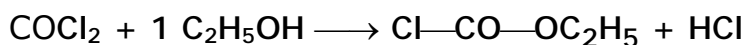
Фосгенът, както всички киселинни халогениди, е много реактивно-способен. С един еквивалент алкохол той дава хлорид-естери на въглеродната киселина, наричани обикновено *хлороформиати* (напр. етилхлороформиат, Cl-COOC₂H₅) – производни на хлоромравчената киселина, Cl-COOH, която не съществува, тъй като би се разпаднала веднага на въглероден диоксид и хлороводород. С два еквивалента алкохол от фосген се образуват диестерите на въглеродната киселина – *диалкилкарбонати*, R₂CO₃ или (RO)₂C=O.



въглеродна киселина



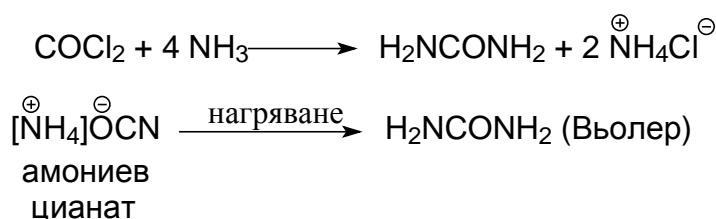
фосген

хлорестер на
въглеродната киселина,
"хлороформиат"

2. Едно от най-важните производни на въглеродната киселина е нейният диамид, известен под името **карбамид** (амид на карбаминовата киселина). Той се получава най-лесно от фосген и амоняк. Реакцията чрез термична прегрупировка на амониев цианат е известна като първи пример в историята на химията за синтез на органично вещество от неорганична суровина. Осъществена е от *Фридрих Вьолер* през 1828 г. и е послужила като доказателство, че за възникването на органични съединения не е необходима "жизнена сила" (*vis vitalis*). Така е била оборена т. нар. *виталистична теория* и е бил открит широкият път на органичния синтез.



Фридрих Вьолер



Карбамидът е безцветно кристално вещество с т.т. 133 °С, добре разтворимо във вода. Във воден разтвор бавно се хидролизира до амониев карбонат, който се разпада на амоняк и въглероден диоксид. Карбамидът е крайният продукт на белтъчната обмяна при човека и другите млекопитаещи и се отделя чрез урината, откъдето произлиза и другото му название - *урейя*.

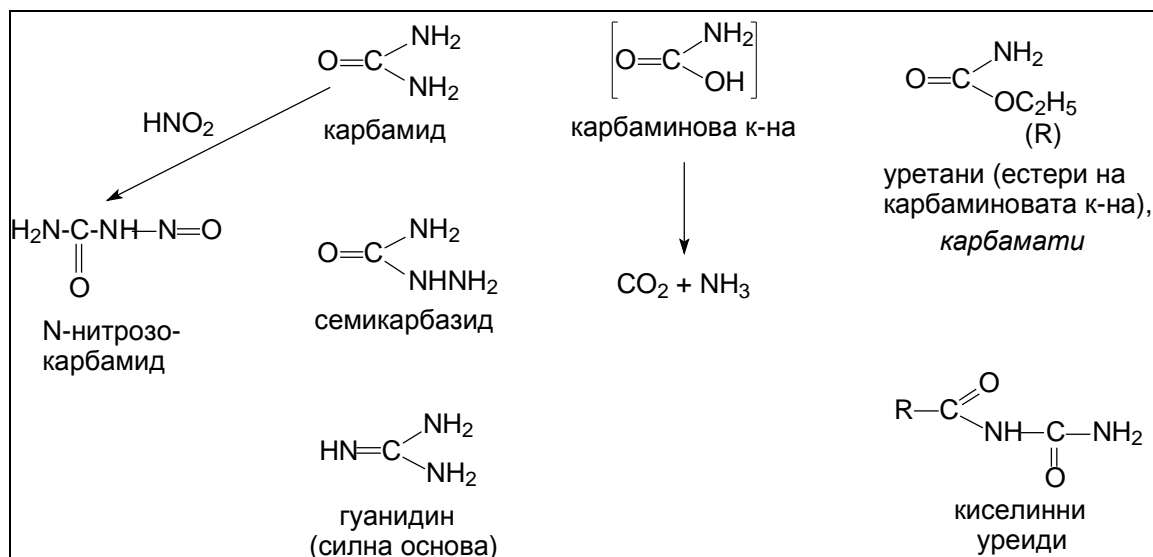


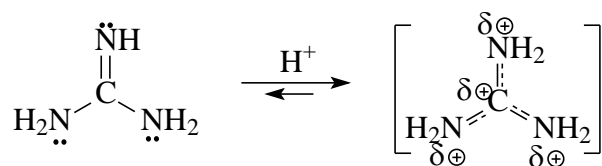
Схема 1

На *схема 1* са дадени най-важните производни на въглеродната киселина, структурно сродни на карбамида. Карбаминовата киселина, която не съществува, е моноамид на въглеродната киселина и понякога се образува междинно при хидролиза на органични изоциа-

нати (вж. хофманово разпадане на киселинни амиди). Нейните естери обаче — *уретани* или *карбамати* — са стабилни.

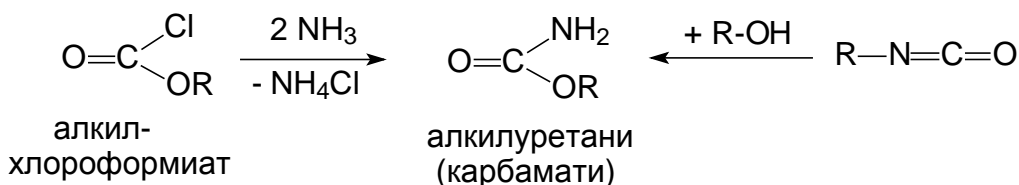
При нитрозиране на карбамида (схема 1) се получава *N*-нитрозокарбамид (**NU**, нитрозоурея), измежду чиито производни са познати няколко противотуморни препарати. *Семикарбазидът* е хидразид-амид на въглеродната киселина и се използва за синтез на семикарбазони на алдехидите и кетоните. *N*-Ацилните производни на карбамида са наречени *киселинни уреиди* (вж. схема 1).

3. **Гуанидинът** (вж. схема 1) е най-силната органична основа ($pK_b \approx 1.5$), ако изключим кватернерните амониеви хидроксили, които имат силата на алкалните основи. Причина за това е пълната делокализация на положителния заряд в напълно симетричния катион, получен след свързване на протон:

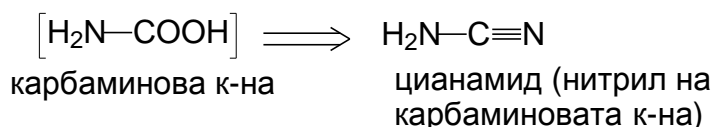


Гуанидинът дори свързва въглеродния диоксид и дава кристален карбонат: $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2 \text{CO}_3^{2-}$ (гуанидиниев карбонат).

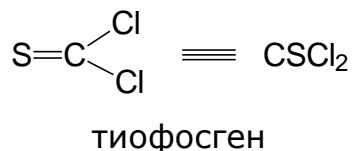
4. **Уретани** (карбамати) се получават или от хлороформиати, или от органични изоцианати:



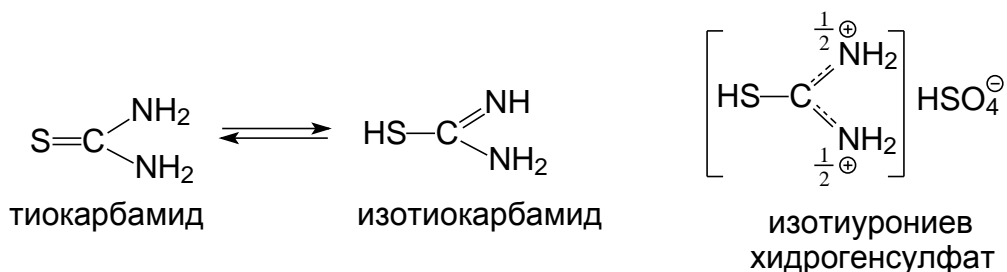
Нитрилът на карбаминовата киселина е стабилното кристално вещество **цианамид** (т.т. 45-46 °C):



5. Серните аналози на фосгена и карбамида са наречени *тиофосген* и *тиокарбамид*.



Тиокарбамидът е в равновесие със своята тавтомерна форма *изо-тиокарбамид*, която има базични свойства — подобно на киселинните амидини — и с киселини образува **изотиурониеви соли**:



Производни на циановодорода — нитрили и изонитрили

Нитрили

Нитрилите се разглеждат също и като функционални производни на карбоксилните киселини (вж. там).

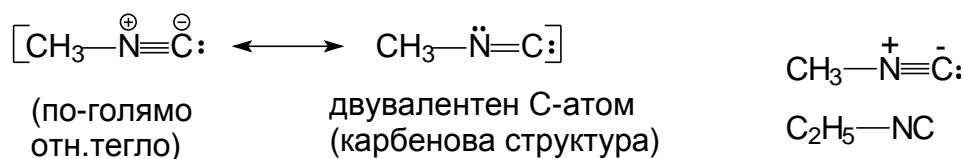
По *IUPAC* наименованията са алканонитрил, напр. HCN — **метанонитрил**; CH₃CN — **етанонитрил** и т.н. Широко се използват обаче названията, произлизащи от тривиалните наименования на съответните карбоксилни киселини. По радикало-функционалната номенклатура са наречени *алкилцианиди*.

HCN	“формонитрил” (циановодород)
CH ₃ CN	ацетонитрил (метилцианид)
C ₂ H ₅ CN	пропионитрил (етилцианид)
CH ₂ =CH-CN	акрилонитрил (винилцианид)

Изонитрили:



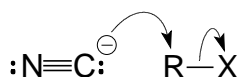
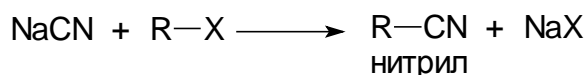
Строежът им може да се изрази с две гранични структури:



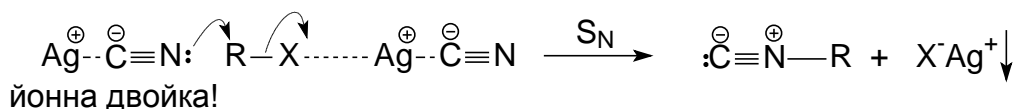
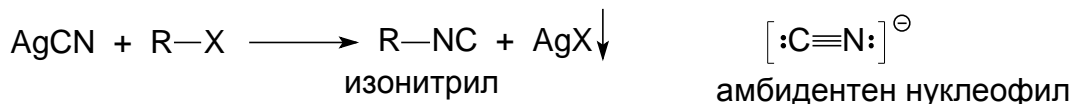
Характерна е отвратителната миризма на изонитрилите. Те са много по-токсични от нитрилите.

Получаване

(а) от халогенопроизводни чрез нуклеофилно заместване с алкални цианиди се получават нитрили:

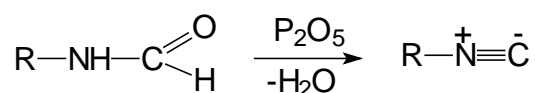
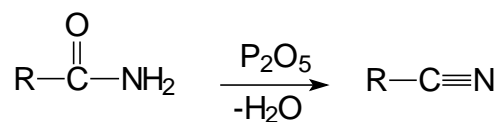


Тъй като обаче сребърният цианид се отнася като йонна двойка, реакцията с него дава предимно *изонитрил* по посочения по-долу механизъм на бимолекулно нуклеофилно заместване:

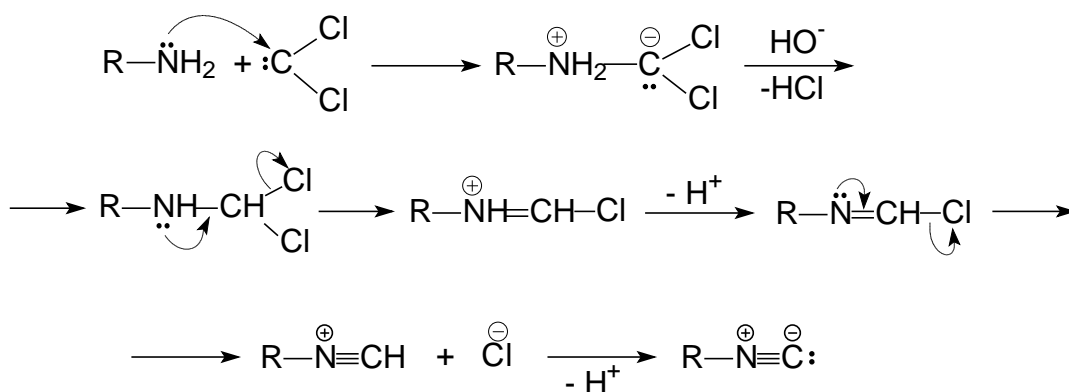
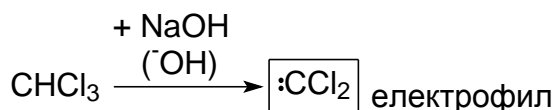
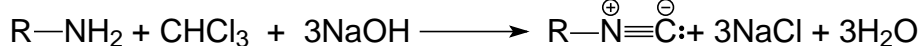


Ето защо е прието да се счита, че цианидният йон има два нуклеофилни реакционни центъра. Подобни реагенти е прието да се наричат *амбидентни*.

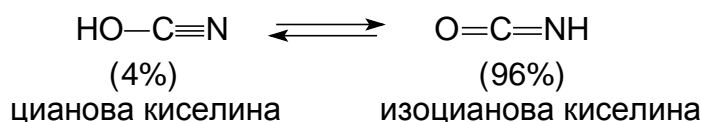
(б) от киселинни амиди чрез дехидратация:



(в) изонитрилна реакция (вж. също при свойства на първични амини):



Това е качествена реакция за доказване на първични амини (по миризмата на образуващия се изонитрил).

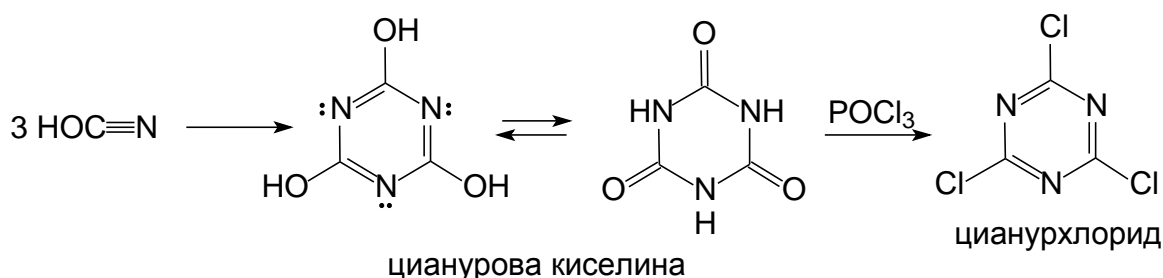


гърмяща (фулминова) киселина

Гърмящи соли:

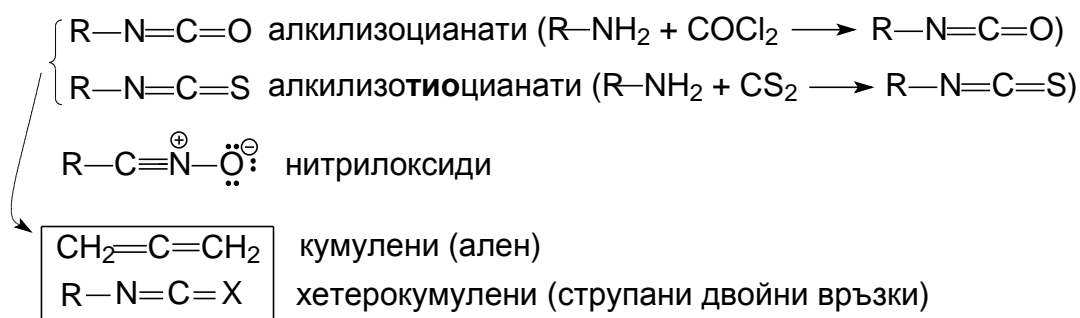
$\text{Hg}(\text{CNO})_2$ гърмящ живак,
 AgCNO гърмящо сребро

Тримеризация на циановата киселина:

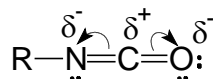


Получават се производни на *s*-триазина, напр. цианурхлоридът може да се нарече още 2,4,6-трихлоро-*s*-триазин. Той е много реактивоспособен.

Органични производни:



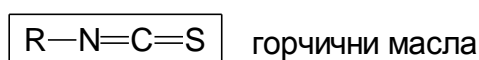
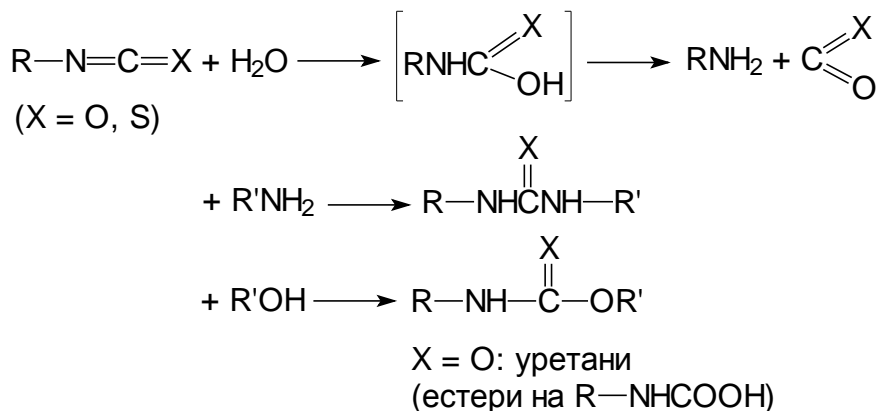
Химични свойства: двата електроотрицателни атома в изоцианатите и изотиоцианатите изтеглят π -електронната плътност:



Следователно въглеродният атом ще проявява подчертано електрофилен характер и трябва да се очаква, че хетерокумулените ще присъединяват нуклеофили. Изоцианатите са много реактивоспособни и твърде токсични. Изотиоцианатите (наричани още "горчични масла") са по-слабо активни и по-малко токсични, напр. алилизотиоцианатът се намира в горчицата.

При присъединяване на вода се образува карбаминова киселина, която се разпада до първичен амин и въглероден диоксид (респ.

карбонилсулфид, COS). Присъединяването на първичен амин дава 1,3-дизаместени карбамиди (респ. тиокарбамиди), а на алкохоли – естери на карбаминови киселини (уретани):



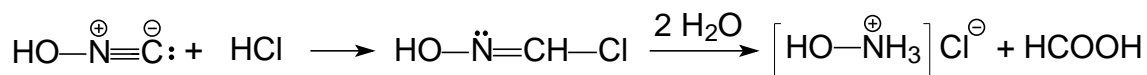
в горчицата: $CH_2=CH-CH_2-N=C=S$

Задача: При съхраняване на етилизоцианат в недобре запушен съд се наблюдава постепенно превръщане на течния изоцианат в безцветно кристално вещество, което след време изцяло заменя течността. Обяснете тези наблюдения.

Фулминовата (гърмящата) киселина е наречена още “карбил-оксим”, т. е. оксим на въглеродния монооксид ($:C=N-OH$). Тя е стабилна за кратко време само в етерен разтвор. Има голяма склонност към полимеризация. Нейните соли (фулминати, гърмящи соли), например живачен (II) фулминат или “гърмящ живак”, експлодират много лесно при удар или при триене и се използват в т. нар. капсул-детонатори.



Фулминовата киселина присъединява хлороводород и полученият оксим-хлорид може лесно да се хидролизира до хидроксиламин-хидрохлорид и мравчена киселина:



Познати са естери на фулминовата киселина от типа $^-:C \equiv N^{\oplus}-OR$. Като органични производни на фулминовата киселина могат да се разглеждат и т. нар. *нитрил-оксиди* с обща формула $R-C \equiv N^{\oplus}-O^-$.