

Лекція за темою «Карбонові кислоти. Функціональні похідні карбонових кислот»

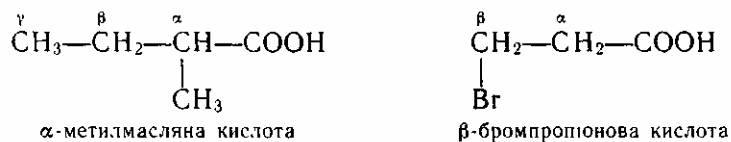
Карбовими кислотами називають похідні вуглеводнів, що містять у своєму складі карбоксильну групу — COOH.

Залежно від природи вуглеводневого радикала, з котрим зв'язана карбоксильна група, розрізняють **аліфатичні**, **аліциклічні** й **ароматичні** карбонові кислоти. Кислоти підрозділяють відповідно до числа карбоксильних груп на **монокарбонові** (містять одну групу—COOH), **дикарбонові** (дві), **трикарбонові** (три) та **полікарбонові** (більше трьох). Аліфатичні карбонові кислоти класифікують за мірою насиченості вуглеводневого радикала на **насичені** та **ненасичені**.

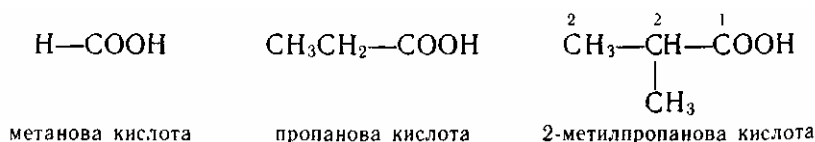
Насичені монокарбонові кислоти

Номенклатура та ізомерія

У назвах карбонових кислот дуже широко використовують тривіальну номенклатуру. Наприклад, HCOOH — мурашина кислота, CH₃-COOH — оцтова кислота і т. д. Положення замісників стосовно карбоксильної групи в тривіальних назвах позначають грецькими буквами α, β, γ та ін., наприклад:



За **замісничовою** номенклатурою ІЮПАК назви карбонових кислот утворюють з назв вихідних вуглеводнів з тим самим числом атомів Карбону, враховуючи і атом вуглецю карбоксильної групи, до яких додають суфікс **-ова** та слово **кислота**. Нумерацію головного карбонового ланцюга починають з атома вуглецю карбоксильної групи:



За **раціональною** номенклатурою насичені монокарбонові кислоти розглядають як похідні оцтової кислоти, наприклад:

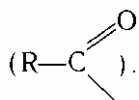


Назви деяких монокарбонових кислот

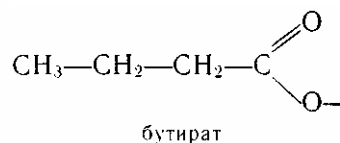
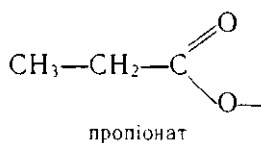
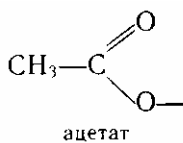
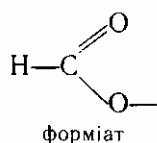
Формула	Назва за номенклатурою		
	тривіальною	замісничковою	раціональною
HCOOH	Мурашина кислота	Метанова кислота	—
$\text{CH}_3\text{—COOH}$	Оцтова кислота	Етанова кислота	Оцтова кислота
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Пропіонова кислота	Пропанова кислота	Метилоцтова кислота
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Масляна кислота	Бутанова кислота	Етилоцтова кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCOOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ізомасляна кислота	2-Метилпропанова кислота	Диметилоцтова кислота
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Валеріанова кислота	Пентанова кислота	Пропілоцтова кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ізовалеріанова кислота	3-Метилбутанова кислота	Ізопропілоцтова кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	α -Метилмасляна кислота	2-Метилбутанова кислота	Метилетилоцтова кислота
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Капронова кислота	Гексанова кислота	<i>n</i> -Бутилоцтова кислота
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Лаурінова кислота	Додеканова кислота	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Міристинова кислота	Тетрадеканова кислота	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Пальмітинова кислота	Гексадеканова кислота	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Стеаринова кислота	Октадеканова кислота	

Залишок карбонової кислоти, що утворюється після відняття атома Гідрогену від

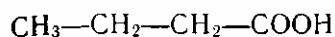
карбокисильної групи, називають **ацилокси-групою** $(\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{O}- \end{array})$, а залишок, що утворюється після відняття гідроксильної групи, називають **ацильною групою**



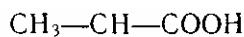
Назви ацилокси-груп звичайно утворюють з тривіальних латинських назв кислот і суфікса **-ат**, наприклад:



Ізомерія насичених монокарбонових кислот зумовлена різною структурою вуглеводневого радикала, сполученого з карбокисильною групою. Перші три представники гомологічного ряду не мають ізомерів. Четвертий гомолог існує у вигляді двох структурних ізомерів:



масляна кислота

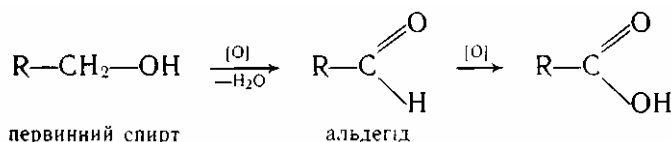


ізомасляна кислота

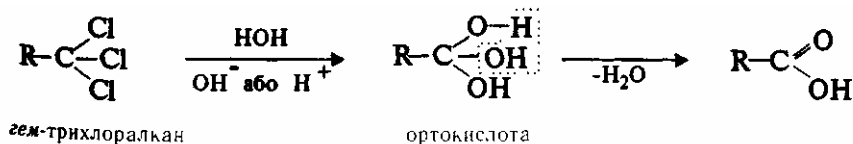
Зі збільшенням числа карбонових атомів у молекулі карбонової кислоти кількість структурних ізомерів різко зростає.

Способи добування

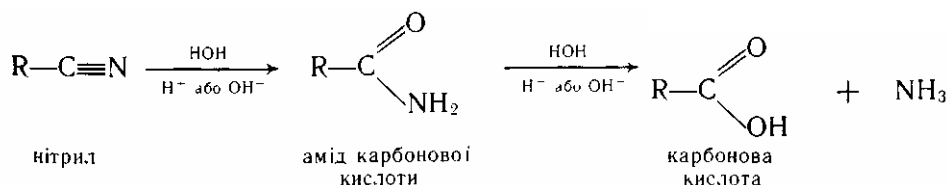
1) *Окиснення первинних спиртів і альдегідів.* Як окисники використовують калій дихромат ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , HNO_3 та ін.):



2) *Гідроліз гемінальних тригалогенопохідних вуглеводнів.* Реакція проходить у кислому або лужному середовищі:

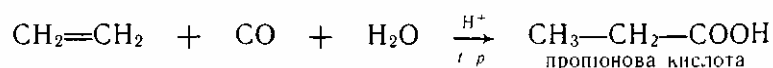


3) *Гідроліз нітрилів.* При нагріванні нітрилів з водними розчинами кислот і лугів вони піддаються гідролізу з утворенням карбонових кислот. Як проміжні продукти реакції утворюються амідні кислоти:



4) *Окиснення алканів.* Цей метод використовується в промисловості для добування багатьох карбонових кислот. При окисненні алканів киснем повітря у присутності каталізатора утворюється суміш карбонових кислот, яку потім розділяють. Реакція супроводжується розривом карбон-карбонових зв'язків.

5) *Гідрокарбоксілування алкенів.* Алкени з карбон (II) оксидом та водою в присутності кислотного каталізатора при нагріванні та тиску утворюють карбонові кислоти:



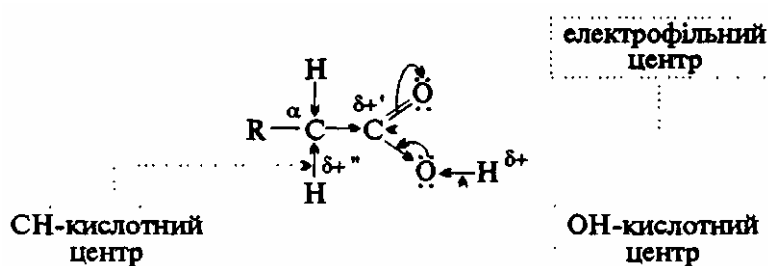
Фізичні властивості

Нижчі карбонові кислоти (з числом атомів Карбону не більше трьох) за

звичайних умов являють собою легко рухливі рідини з гострим запахом. Кислоти з C_4-C_9 — маслянисті рідини з неприємним запахом, що нагадує запах поту. Карбонові кислоти з числом атомів Карбону C_{10} і вище є твердими речовинами. Мурашина, оцтова та пропіонова кислоти змішуються з водою в будь-яких співвідношеннях. Зі збільшенням молекулярної маси кислоти розчинність у воді сильно зменшується. Вищі карбонові кислоти нерозчинні у воді. Температури кипіння кислот значно вищі температур кипіння спиртів з тим самим числом атомів Карбону.

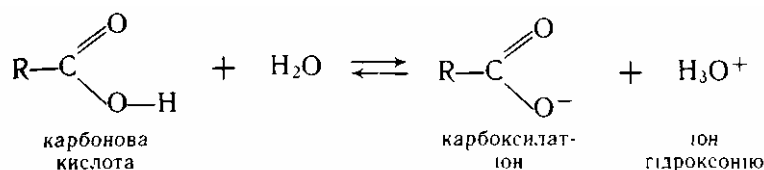
Хімічні властивості

Реакційна здатність карбонових кислот визначається в основному наявністю в їх структурі карбоксильної групи. Карбоксильна група являє собою спряжену систему, в якій неподілена пара електронів атома Оксигену гідроксильної групи вступає у спряження з π -елекtrонами карбонільної групи (p, π -спряження).

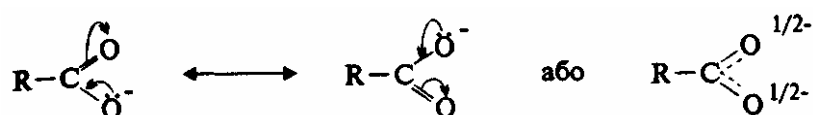


I. Кислотні властивості

Кислотні властивості карбонових кислот зумовлені їх здатністю відщеплювати атом Гидрогену карбоксильної групи у вигляді протона:



У процесі дисоціації утворюється **карбоксилат-іон**, у якому обидва атоми Оксигену рівноцінні, а негативний заряд рівномірно делокалізований між ними:

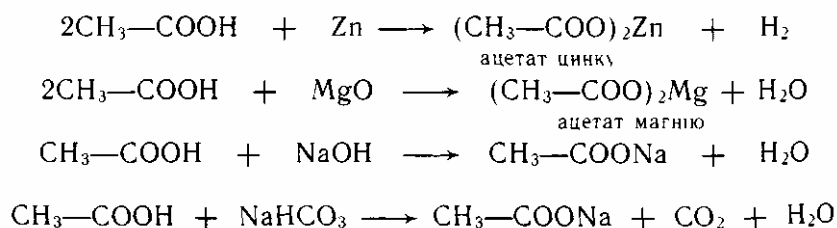


Карбоксилат-іон має високу стійкість, тому карбонові кислоти перевершують за кислотними властивостями спирти та феноли.

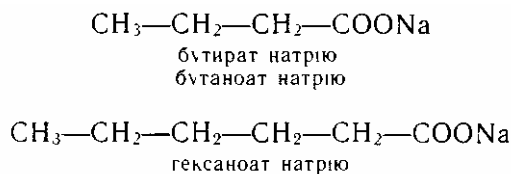
На силу карбонових кислот справляє також вплив структура вуглеводневого радикала, сполученого з карбоксильною групою, та замісники в ньому.

Електронодонорні замісники збільшують електронну густину в кислотному центрі та тим самим дестабілізують карбоксилат-іон, що врешті-решт призводить до ослаблення кислотних властивостей. Електроноакцепторні замісники, навпаки, зміщуючи електронну густину на себе, підвищують стійкість карбоксилат-іона, що приводить до посилення кислотності.

Утворення солей. Карбонові кислоти при взаємодії з активними металами, основними оксидами, гідроксидами та карбонатами лужних металів утворюють солі:

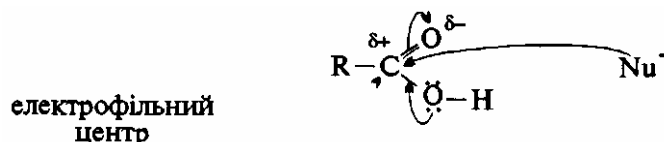


У назвах солей карбонових кислот частіше застосовують тривіальні латинські назви. Солі мурашиної кислоти мають загальну назву-форміати, оцтової-ацетати, пропіонової-пропіонати, масляної-бутирати, ізомасляної-ізобутирати. За замісничковою номенклатурою назва аніона утворюється шляхом заміни суфікса **-ова** та слова **кислота** на суфікс **-оат**, наприклад



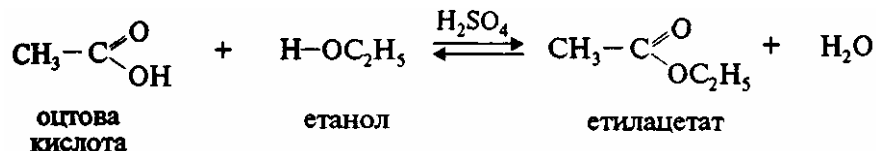
II. Реакції нуклеофільного заміщення

У результаті електроноакцепторних властивостей атома кисню карбонільної групи атом вуглецю карбоксильної групи набуває часткового позитивного заряду і стає електрофільним центром, котрий може бути атакований нуклеофільним реагентом



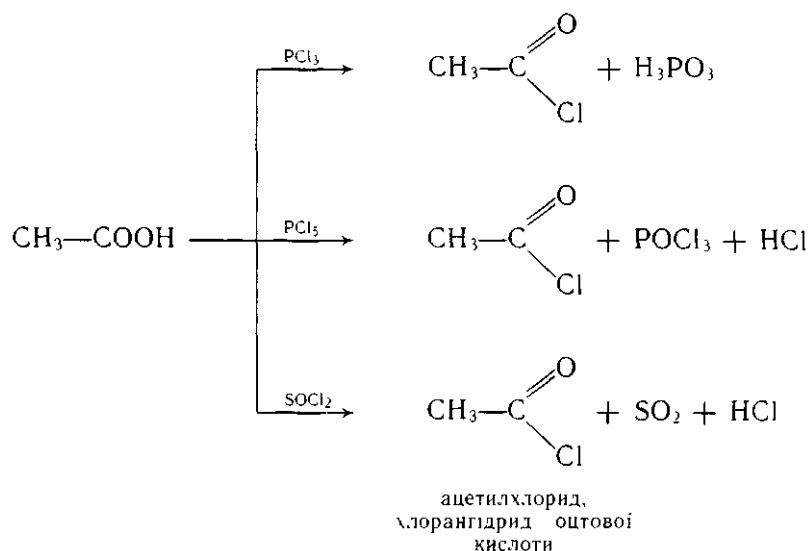
У процесі атаки відбувається заміщення гідроксильної групи на нуклеофільну частинку.

1) *Взаємодія зі спиртами (реакція естерифікації).* Карбонові кислоти при нагріванні у присутності кислотного каталізатора реагують зі спиртами, утворюючи естери. Ця реакція дістала назву реакції естерифікації:

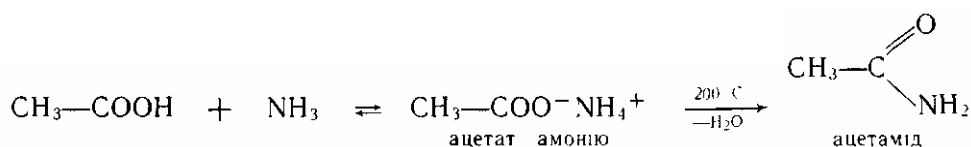


Реакція естерифікації є оборотною. Естер, що утворюється, у кислому середовищі піддається гідролізу до вихідних кислоти та спирту.

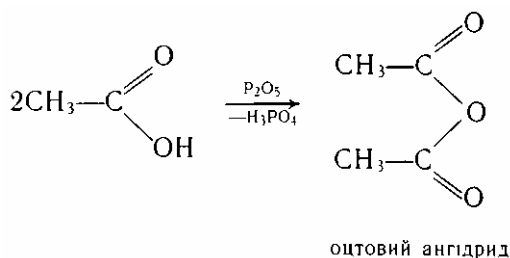
2) *Взаємодія з галогенуючими реагентами (PCl₃, PCl₅, PBr₃, SOCl₂).* При цьому утворюються галогенангідриди карбонових кислот



3) *Взаємодія з амоніаком і амінами.* При обробці карбонових кислот амоніаком, первинними або вторинними амінами утворюються амонієві солі, які при нагріванні в сухому вигляді (піроліз) відщеплюють воду та перетворюються на амід:



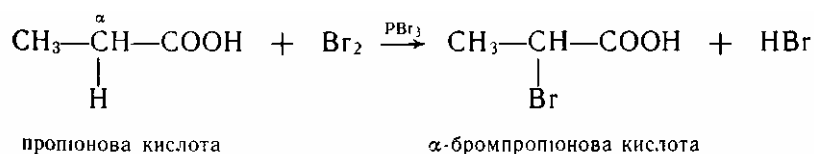
4) *Утворення ангідридів кислот:*



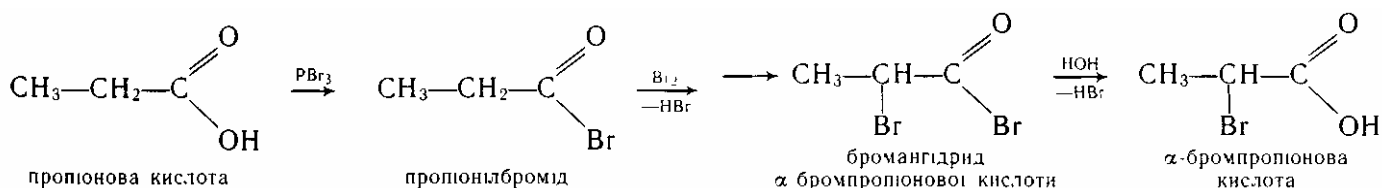
III. Заміщення атому Гідрогену при α-карбоновому атомі

Внаслідок електроноакцепторних властивостей карбоксильної групи (-I-ефект) атоми Гідрогену при α-карбоновому атомі набувають рухливості. Так, при обробці

карбонових кислот хлором або бромом у присутності каталізатора PCl_3 або PBr_3 атоми Гідрогену при α -карбоновому атомі заміщуються на галоген:



Ця реакція відома як реакція Гелля-Фольгарда-Зелинського. При наявності в α -положенні двох атомів Гідрогену заміщенню може піддаватися один або обидва атоми Гідрогену. Реакція проходить через стадію утворення галогеноангідридів кислот, які галогенуються значно легше, ніж самі кислоти:



Окиснення та відновлення

Монокарбонові кислоти, за виключенням мурашиної, досить стійкі до дії окислювачів. Мурашина кислота легко окислюється KMnO_4 та іншими окисниками з утворенням вугільної кислоти, котра розкладається на карбон (IV) оксид та воду:



При відновленні монокарбонові кислоти утворюють залежно від умов альдегіди або первинні спирти.

Дикарбоновими кислотами називають похідні вуглеводнів, які містять у своєму складі дві карбоксильні групи.

Насичені дикарбонові кислоти

Номенклатура та ізомерія

В номенклатурі дикарбонових кислот широко застосовують тривіальні назви. За **замісничковою** номенклатурою ІЮПАК назви дикарбонових кислот утворюють з назв відповідних вуглеводнів з додаванням множного префікса **-ді-**, суфікса **-ова** та слова **кислота**. Більш вживаними є тривіальні назви.

Наведено назви найважливіших представників дикарбонових кислот.

Назви деяких дикарбонових кислот

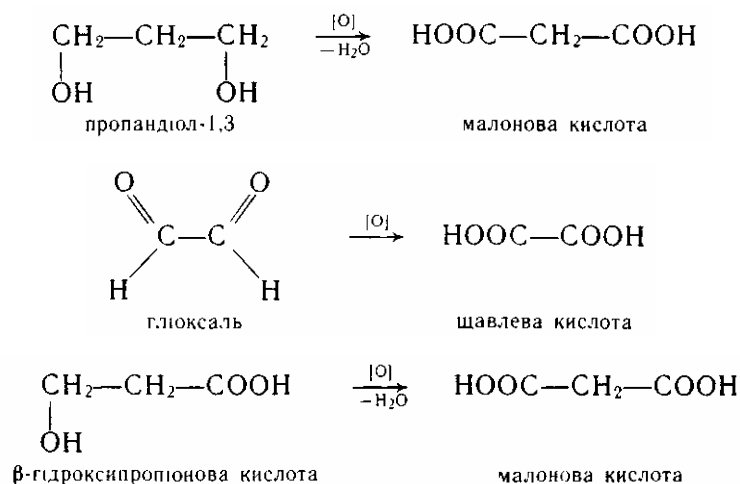
Формула	Назва за номенклатурою	
	тривіальною	замісничковою
HOOC—COOH	Шавлева кислота	Етандіова кислота
HOOC—CH ₂ —COOH	Малонова кислота	Пропандіова кислота
HOOC— $\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$ —COOH	Метилмалонова кислота	Метилпропандіова кислота
HOOC—CH ₂ —CH ₂ —COOH	Янтарна кислота	Бутандіова кислота
HOOC—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —COOH	Глутарова кислота	Пентандіова кислота
HOOC—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —COOH	Адипінова кислота	Гександіова кислота
HOOC—(CH ₂) ₅ —COOH	Пимелінова кислота	Гептандіова кислота
HOOC—(CH ₂) ₆ —COOH	Пробкова кислота	Октандіова кислота

Ізомерія дикарбонових кислот зумовлена різною структурою карбонового скелета молекули.

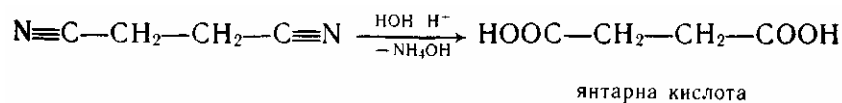
Способи добування

Дикарбонові кислоти одержують тими самими методами, що й монокарбонові кислоти, використовуючи як вихідні речовини відповідні біфункціональні сполуки.

1) Окиснення двопервинних гліколів, діальдегідів і гідроксикислот:



2) Гідроліз динітрилів:



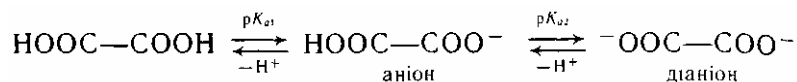
Фізичні властивості

Дикарбонові кислоти — білі кристалічні речовини, добре розчинні у воді. Температури плавлення кислот з парним числом атомів Карбону вище температур

плавлення найближчих гомологічних кислот з непарним числом атомів Карбону.

Хімічні властивості

Дикарбонові кислоти завдяки наявності двох карбоксильних груп дисоціюють ступінчато, утворюючи аніон і діаніон:



За першим ступенем дикарбонові кислоти виявляють сильніші кислотні властивості, ніж монокарбонові кислоти з тим самим числом атомів Карбону. Це зумовлене взаємним впливом карбоксильних груп за рахунок індуктивного ефекту. Друга карбоксильна група, виявляючи електроноакцепторні властивості, сприяє делокалізації заряду аніона, тим самим підвищуючи його стійкість. В міру віддалення карбоксильних груп одна від одної їх взаємний вплив слабшає, внаслідок чого кислотність за першим ступенем знижується.

Відрив протона від другої карбоксильної групи відбувається значно важче внаслідок низької стабільності діаніона. Тому за другим ступенем кислотність дикарбонових кислот значно менша, ніж за першим, особливо для щавлевої та маленової кислот. Нижче наведено значення pK_a (у H_2O) для деяких дикарбонових кислот:

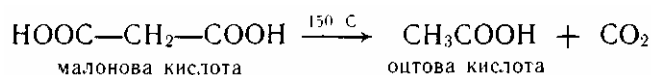
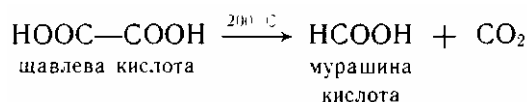
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2\text{—COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH} \end{array}$
pK_{a1} 1,27	2,86	4,21	4,34	pK_{a1} 4,41
pK_{a2} 4,27	5,70	5,64	5,27	pK_{a2} 5,28

За хімічними властивостями дикарбонові кислоти багато в чому схожі з моіокарбовоними. Вони утворюють одні й ті самі функціональні похідні, з тою лише різницею, що реакції можуть йти за участю як одної, так і обох карбоксильних груп. Наприклад, вони утворюють нейтральні та кислі солі $[\text{NaOOC—}(\text{CH}_2)_n\text{—COONa}$, $\text{HOOC—}(\text{CH}_2)_n\text{—COONa}]$, повні та неповні складні ефіри $[\text{ROOC—}(\text{CH}_2)_n\text{—COOR}$, $\text{HOOC—}(\text{CH}_2)_n\text{—COOR}]$, повні та неповні галогенангідриди $[\text{HalOC—}(\text{CH}_2)_n\text{—CONHal}$, $\text{HOOC—}(\text{CH}_2)_n\text{—CONHal}]$, повні та неповні амідни $[\text{H}_2\text{NCO—}(\text{CH}_2)_n\text{—CONH}_2$, $\text{HOOC—}(\text{CH}_2)_n\text{—CONH}_2]$.

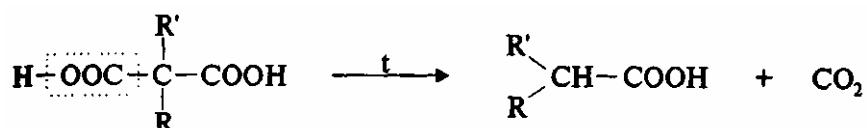
Поряд з цим дикарбонові кислоти виявляють і ряд специфічних властивостей,

зокрема вони по-різному реагують на нагрівання.

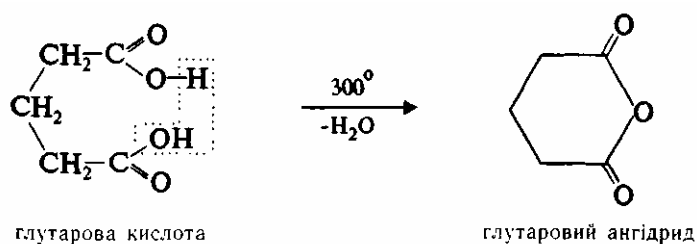
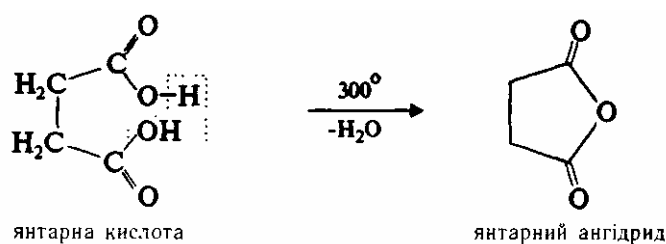
1) *Відношення дикарбонових кислот до нагрівання.* Щавлева та маленова кислоти при нагріванні вище температур плавлення піддаються декарбоксілюванню (відщеплюють CO_2) по одній карбоксильній групі та перетворюються в монокарбонові кислоти-мурашину та оцтову відповідно:



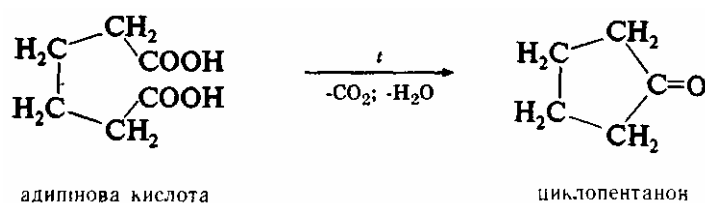
Аналогічно ведуть себе при нагріванні моно- та діалкілзаміщені маленові кислоти:



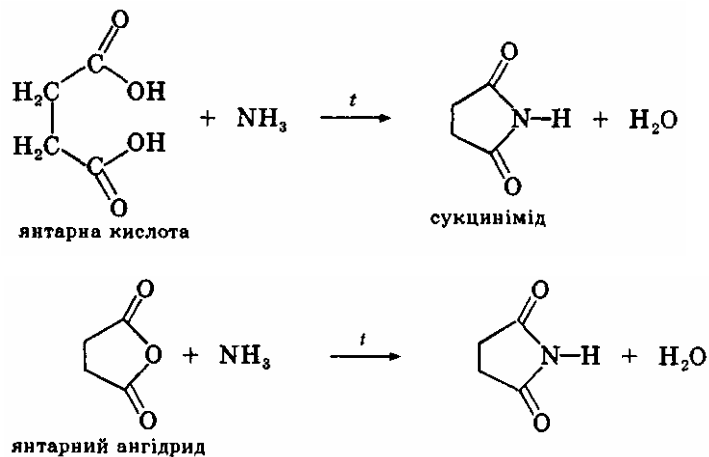
Наступні два представники гомологічного ряду дикарбонових кислот при нагріванні утворюють циклічні ангідриди:



Адипінова кислота при нагріванні до 300°C перетворюється на циклічний кетон-циклопентанон:



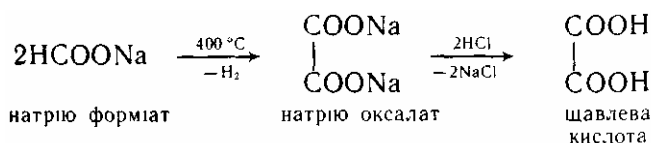
2) *Утворення імідів.* При нагріванні янтарної та глутарової кислот або їх ангідридів з аміаком утворюються циклічні іміді:



Окремі представники

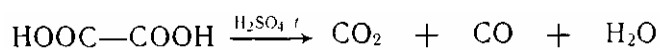
Щавлева кислота HOOC—COOH. Біла кристалічна речовина (т. пл. 189 °С), легко розчиняється у воді та спиртах. Міститься у вигляді солей в багатьох рослинах (щавель, ревінь та ін.). Солі щавлевої кислоти називають **оксалатами**. Кристали оксалату кальцію дуже важко розчиняються у воді та можуть відкладатися при патологічних станах в нирках у вигляді каміння (нирково-кам'яна хвороба).

У промисловості щавлеву кислоту добувають з натрій форміату.

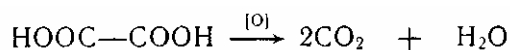


Специфічними реакціями щавлевої кислоти є розкладання концентрованою сульфатною кислотою та окиснення.

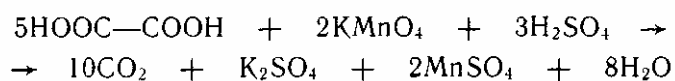
При нагріванні з концентрованою сульфатною кислотою щавлева кислота розкладається з утворенням карбон (II) оксиду, карбон (IV) оксиду та води:



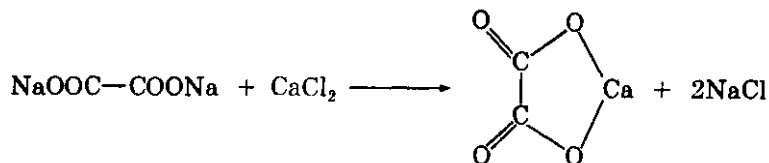
При окисненні утворює карбон (IV) оксид і воду:



Ця реакція використовується в аналітичній практиці для встановлення титру KMnO₄, застосовуваного в якісному аналізі:



Якісною реакцією для виявлення щавлевої кислоти та її розчинних солей є утворення нерозчинної солі Кальцій оксалату:

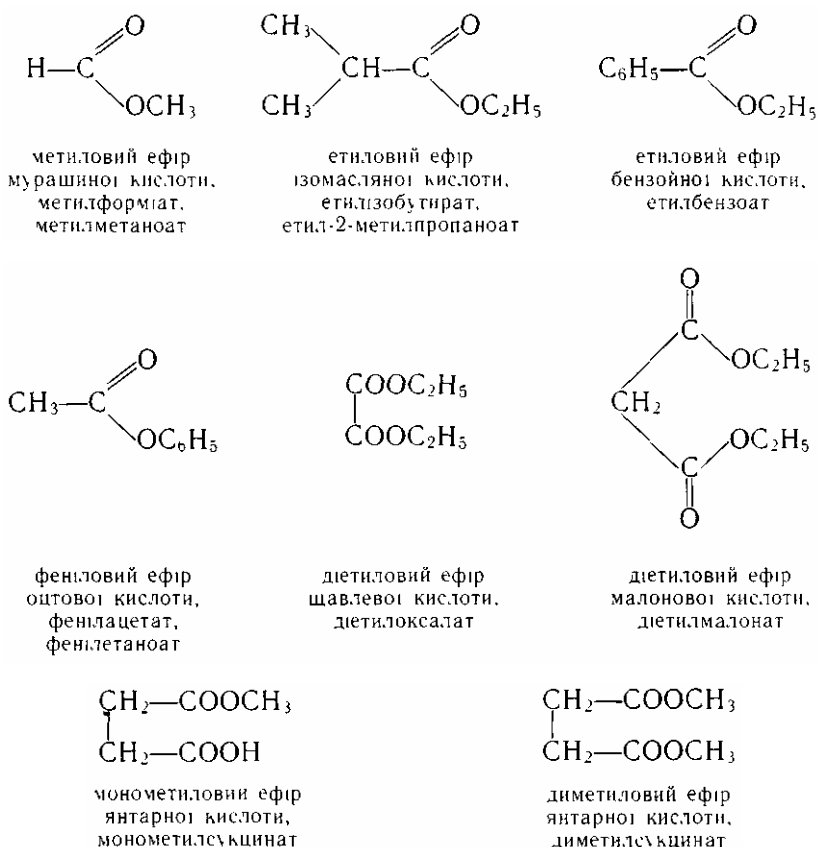


Функціональні похідні карбонових кислот

Естерами (складними ефірами) називають функціональні похідні карбонових кислот, в котрих гідроксильна група заміщена на залишок спирту або фенолу –OR.

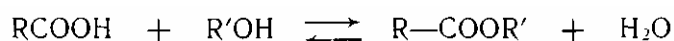
Номенклатура

Звичайно естери називають за вихідними кислотою та спиртом або фенолом. За **замісничковою** номенклатурою ІЮПАК їх назви утворюють з назви вуглеводневого радикала спирту або фенолу та систематичної назви карбонової кислоти, в котрій суфікс **-ова** та слово **кислота** замінюється суфіксом **-оат**, наприклад:



Способи добування

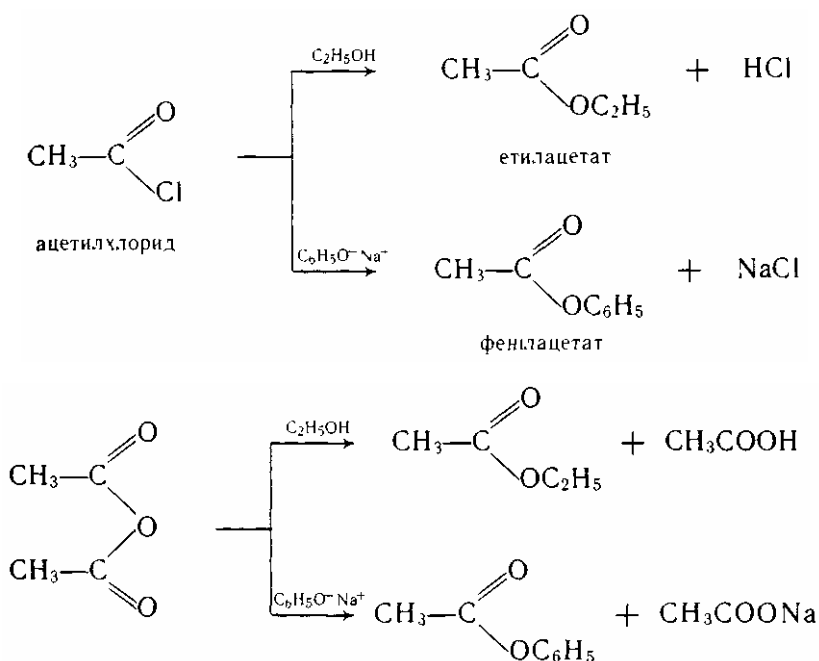
1) *Взаємодія карбонових кислот зі спиртами:*



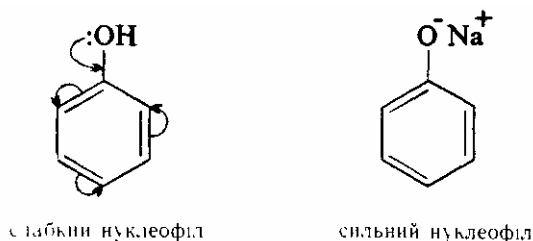
Феноли в реакцію естерифікації з карбоновими кислотами не вступають.

2) *Взаємодія спиртів і фенолів з галогеноангідридами та ангідридами карбонових кислот.* Галогеноангідриди та ангідриди карбонових кислот легко

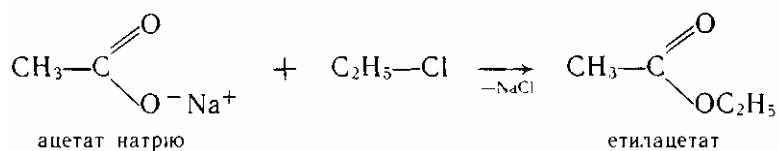
реагують зі спиртами, фенолами або феноксидами лужних металів з утворенням естерів.



Реакція з феноксидами лужних металів проходить значно легше, ніж з фенолами, оскільки феноксид-іон за рахунок негативного заряду на атомі Оксигену виявляє більшу нуклеофільність, ніж неіонізований фенол:



3) *Алкилування солей карбонових кислот галогеноалканами.* При обробці солей карбонових кислот галогеноалканами утворюються естери:



Фізичні властивості

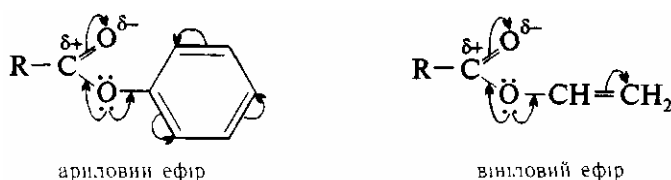
Естери є безбарвними леткими рідинами, рідше-кристалічними речовинами з приємним запахом. Вони, як правило, малорозчинні у воді, добре розчиняються в більшості органічних розчинників. Температура кипіння естерів звичайно нижча температур кипіння карбонових кислот, які входять до їх складу, що пов'язане зі зменшенням міжмолекулярної взаємодії за рахунок відсутності міжмолекулярних водневих зв'язків.

Хімічні властивості

Подібно до галогеноангідридів і ангідридів карбонових кислот естери є електрофільними реагентами. Електрофільним центром служить атом Карбону карбонільної групи. Проте через +M-ефект атома Оксигену, зв'язаного з вуглеводневим радикалом, естери виявляють менш виражений електрофільний характер у порівнянні з галогеноангідридами і ангідридами карбонових кислот:



На електрофільні властивості естерів справляє також вплив природа вуглеводневого залишку при атомі Оксигену. Електрофільність естерів збільшується, якщо вуглеводневий радикал утворює з атомом Оксигену спряжену систему, як, наприклад, в арилових або вінілових ефірах карбонових кислот:

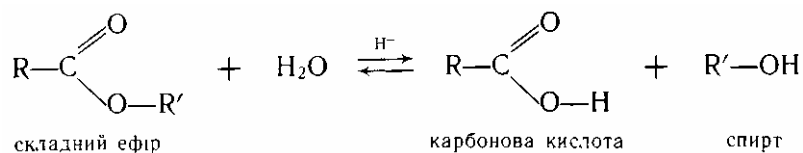


Ці естери дістали назву **активовані ефіри**.

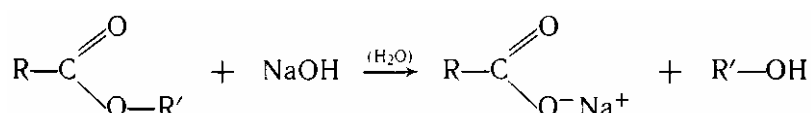
Будучи електрофільними реагентами, естери вступають в реакції нуклеофільного заміщення. Зокрема, вони реагують з водою (гідроліз), спиртами (алкоголіз), гідразинами (гідразиноліз) та ін.

1) *Гідроліз складних ефірів*. Естери піддаються гідролізу в кислому та лужному середовищі.

Кислотний гідроліз являє собою послідовність оборотних перетворень, протилежних реакції етерифікації:



У присутності водних розчинів лугів естери гідролізуються з утворенням солі карбонової кислоти та спирту або фенолу:



Окремі представники

Етилформиат HCOOC_2H_5 . Безбарвна рідина (т. кип. $54,3\text{ }^\circ\text{C}$), розчиняється в етанолі, ефірі, малорозчинна у воді. Застосовується у виробництві вітаміну B_1 , а також як віддушка для мила та компонент фруктових есенцій.

Етилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. Безбарвна рідина з приємним запахом (т. кип. $77,1\text{ }^\circ\text{C}$). Малорозчинний у воді, розчиняється в органічних розчинниках. Застосовується як розчинник естерів целюлози, хлоркаучуку, вінілових полімерів, жирів, восків. Використовується для добування ацетооцтового ефіру, як віддушка для мила в парфюмерії, входить до складу харчових есенцій.

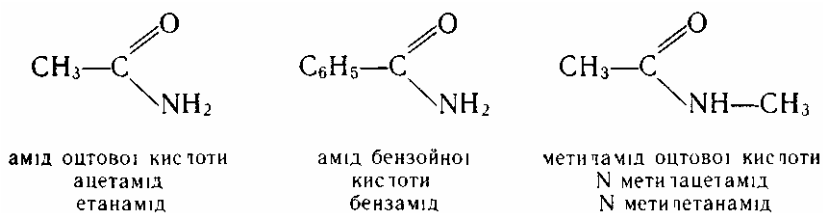
Бензилбензоат $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Рідина світло-жовтого кольору (т. кип. $323\text{--}324\text{ }^\circ\text{C}$). Нерозчинний у воді, розчиняється в етанолі, міститься в багатьох ефірних маслах, перуанському бальзамі. Справляє токсичну дію на коростяних кліщів та застосовується для лікування корости.

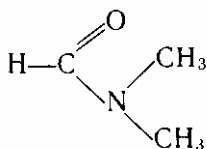
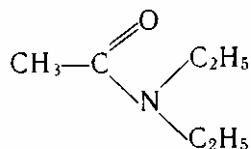
Аміди

Амідами називають похідні карбонових кислот, в яких гідроксильна група карбоксилу замінена на аміногрупу. Їх можна також розглядати як ацильні похідні амоніаку, первинних та вторинних амінів.

Номенклатура

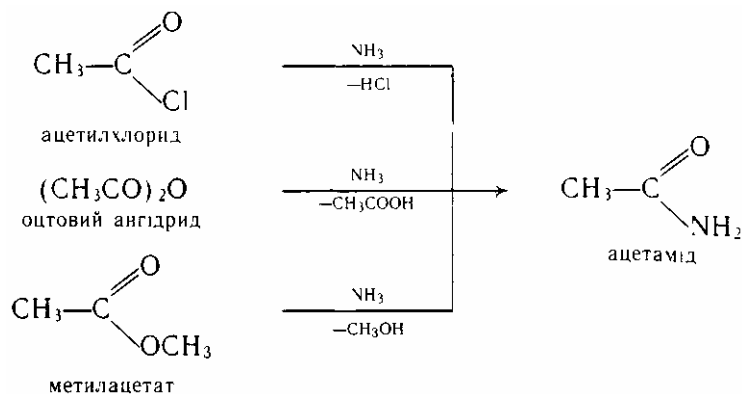
Назви амідів найчастіше утворюють з назв відповідних карбонових кислот і амінів. У багатьох випадках використовують тривіальні назви кислотних залишків - ацилів, замінюючи в них суфікс **-ил (-іл)** на **-амід**. За **замісничовою** номенклатурою **ЮПАК** назви амідів складають з назв кислот, замінюючи суфікс **-ова** та слово **кислота** на суфікс **-амід**. В назвах заміщених амідів положення замісників, що знаходяться при атомі азоту амідної групи, позначають символом **N**:



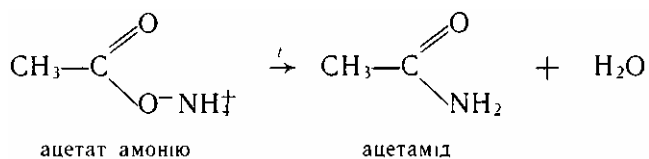
диметиламід мурашиної кислоти
N N диметилформаміддіетиламід оцтової кислоти
N N діетилацетамід
N N діетилтетанамід

Способи добування

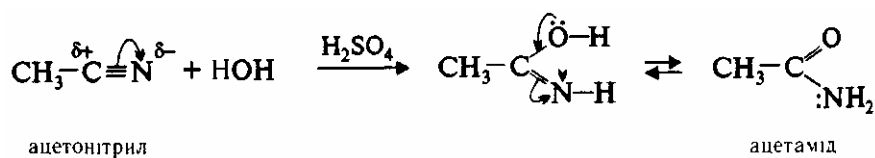
1) *Взаємодія галогеноангідридів, ангідридів карбонових кислот або естерів з амоніаком, первинними або вторинними амінами:*



2) *Нагрівання амонійних солей карбонових кислот:*



3) *Гідроліз нітрилів.* При гідролізі нітрилів утворюються або аміді (частковий гідроліз), або карбонові кислоти (повний гідроліз). Для добування амідів гідроліз здійснюють під дією 96 % сірчаної кислоти або лужних розчинів пероксиду водню:

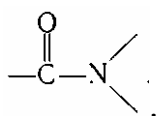


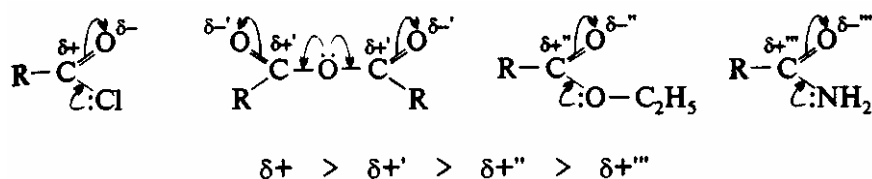
Фізичні властивості

Аміді карбонових кислот являють собою кристалічні речовини або рідини, розчинні у воді та органічних розчинниках. Сполуки, що містять в молекулі зв'язки N—H, утворюють міцні міжмолекулярні водневі зв'язки та мають більш високі порівняно з карбоновими кислотами температури плавлення та кипіння.

Хімічні властивості

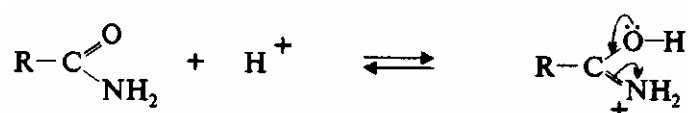
Реакційна здатність амідів зумовлена наявністю в їх структурі амідного

угруповання . За електронною будовою амідна група схожа з карбоксильною. Неподілена пара електронів атома азоту знаходиться в спряженні з π -електронами карбонільної групи (p, π -спряження). В результаті спряження зв'язок C—N стає коротшим, а зв'язок C=O— дещо довшим у порівнянні з неспряженими сполуками. За рахунок сильного зміщення неподіленої пари електронів атома Нітрогену (+M-ефект) до групи C=O частковий позитивний заряд на атомі Карбону карбонільної групи в амідах менший, ніж у галогеноангідридів, ангідридів та естерів:

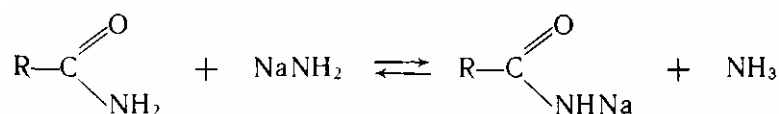


Внаслідок такої електронної будови аміди карбонових кислот практично не вступають у реакції з нуклеофільними реагентами і, на відміну від амінів, є дуже слабкими основами. Амідні, що мають у своїй структурі зв'язок N—H, є слабкими NH-кислотами.

Кислотно-основні реакції. Будучи слабкими основами, амідні утворюють солі лише з сильними мінеральними кислотами, причому протонуванню піддається атом Оксигену карбонільної групи, бо катіон, який утворюється при цьому, стабілізується за рахунок спряження:

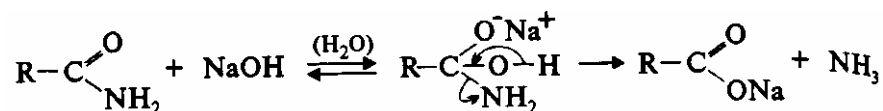


В результаті спряження неподіленої пари електронів атома Нітрогену з π -електронами карбонільної групи в молекулах незаміщених і N-заміщених амідів атом Гідрогену зв'язку N—H набуває рухливості. Такі амідні виявляють властивості слабких NH-кислот. При взаємодії з металічним натрієм або натрій амідом NaNH₂ вони утворюють солі:

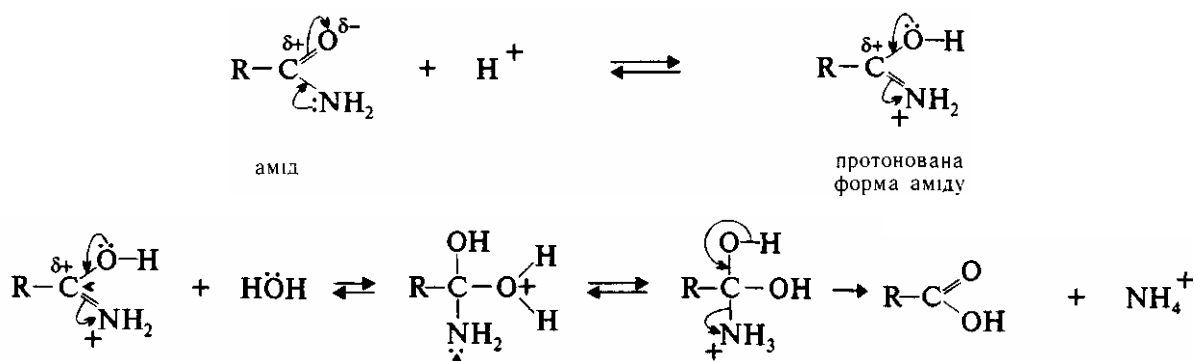


Гідроліз амідів. Амідні гідролізуються набагато важче, ніж інші функціональні похідні карбонових кислот. В нейтральному середовищі гідроліз проходить дуже

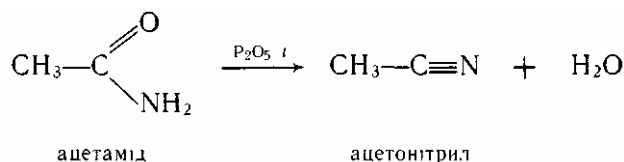
повільно. В присутності мінеральних кислот або лугів аміді гідролізуються доволі легко. В лужному середовищі аміді перетворюються на сіль карбонової кислоти і амоніак або аміні:



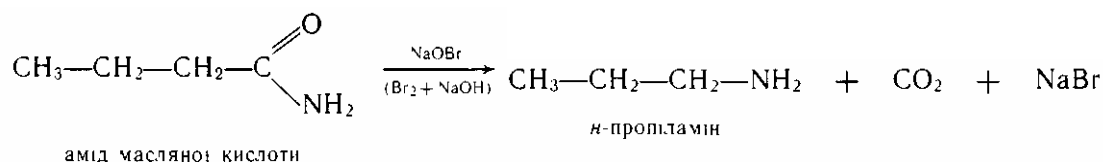
У процесі гідролізу в кислому середовищі аміді утворюють карбонові кислоти та амонієві солі. Під дією мінеральної кислоти спочатку утворюється протонована форма аміді, котра потім вступає в реакцію з водою:



Дегідратація незаміщених амідів. При нагріванні з сильними водовіднімаючими засобами, такими, як фосфор (V) оксид, незаміщені аміді піддаються дегідратації з утворенням нітрилів:

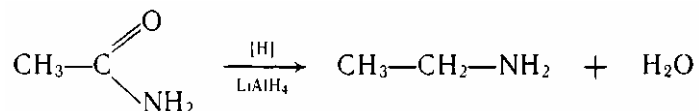


Розщеплення амідів за Гофманом. Незаміщені аміді при взаємодії з натрій гіпобромітом NaOBr (або сумішшю натрій гідроксиду та бромі, що, по суті, одне й те саме) піддаються розщепленню з утворенням первинних амінів, що містять на один атом Карбону менше, ніж у вихідному аміді, наприклад:



Цю реакцію відкрито в 1881 р. німецьким хіміком А.В. Гофманом, тому вона дістала назву **перегрупування Гофмана**.

Відновлення. Під дією літій алюмогідриду LiAlH₄ аміді карбонових кислот відновлюються до амінів, наприклад:



N-Заміщені аміді аналогічним чином дають вторинні або третинні аміни.

Окремі представники

Формамід HCONH_2 . Безбарвна рідина (т. кип. $210,5\text{ }^\circ\text{C}$), розчинна у воді та спиртах. Застосовується як розчинник та реагент в органічному синтезі.

N,N-Диметилформамід (ДМФА) $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. Безбарвна рідина зі слабким запахом (т. кип. $153\text{ }^\circ\text{C}$), змішується з водою та спиртами. N,N-Диметилформамід широко застосовується у виробництві синтетичних волокон, лакофарбових матеріалів, штучної шкіри та ін. Застосовується як реагент для введення формільної групи, в фармацевтичній промисловості використовується для очистки лікарських препаратів.