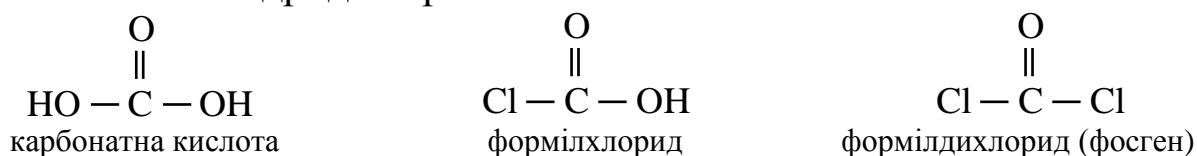


ЛЕКЦІЯ №15

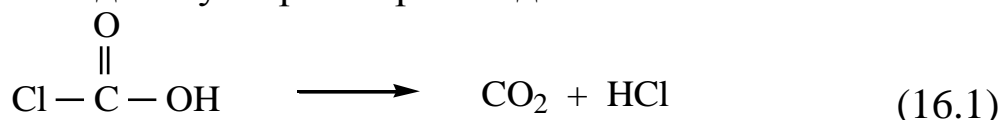
РОЗДІЛ 16. КАРБОНАТНА КИСЛОТА ТА ЇЇ ПОХІДНІ

Карбонатну кислоту з одного боку, відносять до гідрокси-кислот, де ОН-група безпосередньо зв'язана з карбонільним карбоном карбоксильної групи (тобто обидва гідроксили є карбоксильними), а з іншого, – до двохосновних кислот. В органічній хімії вивчають похідні карбонатної кислоти: галогенангідриди, естери, амідни тощо.

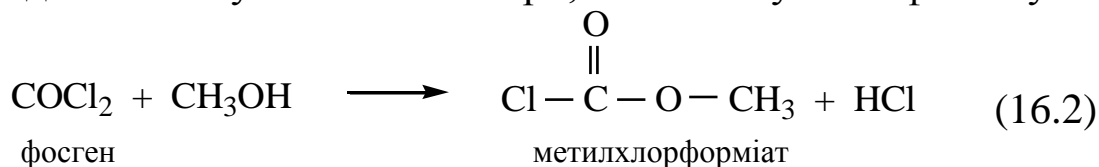
Галогенангідриди карбонатної кислоти:



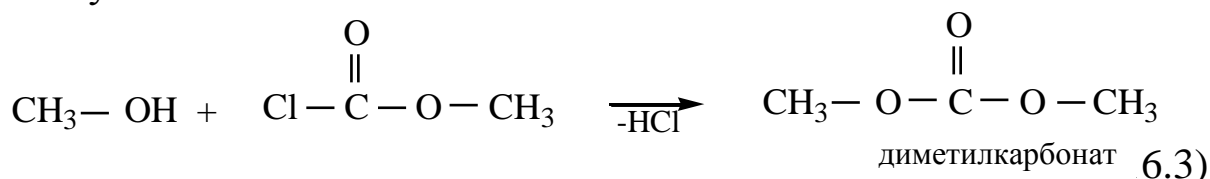
Моногалогенангідриди карбонатної кислоти та їхні солі нестійкі сполуки й під час утворення розкладаються:



Але для них існують стійкі естери, які синтезують з фосгену:



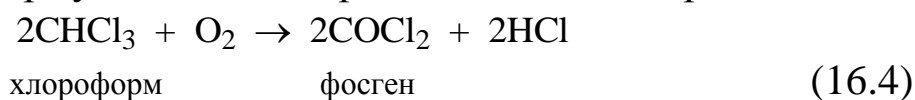
Атом хлору галогенангідридів карбонатної кислоти є реакційноздатним (рухливим) і тому їх естери застосовують в органічному синтезі:



Дигалогенангідриди карбонатної кислоти (фосген – COCl_2 , формілдіфлуорид (флуористий карбоніл) – COF_2) широко використовують в органічному синтезі.

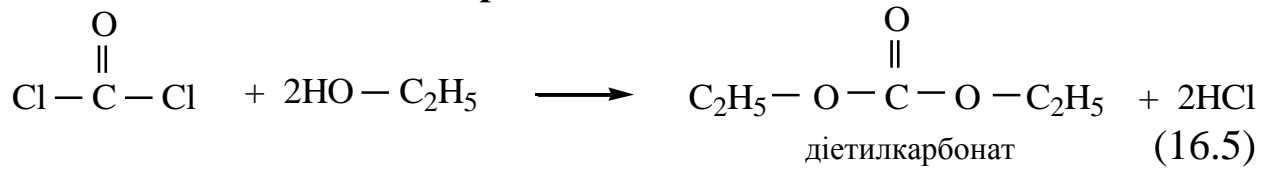
Фосген отримують під час взаємодії CO і Cl_2 на світлі або під час нагрівання над активованим вугіллям.

Крім того, фосген (сильна отрута) може утворюватися при нагріванні хлороформу та інших хлорпохідних на повітрі:



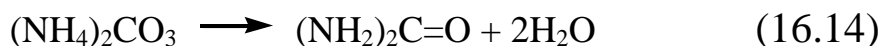
Завдяки високій реакційній здатності, фосген широко застосовують для синтезу багатьох органічних сполук: барвників, ліків, каучуків, поліуретанових полімерів.

1. Синтез діалкілкарбонатів:

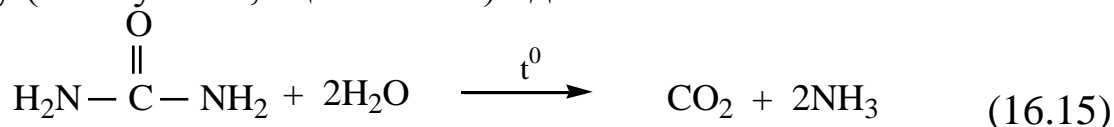


2. Синтез карбаміду (сечовини):

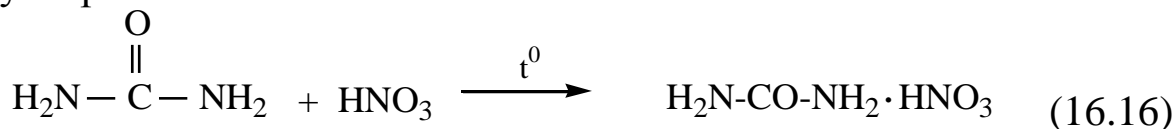
або з карбонату амонію під час нагрівання:



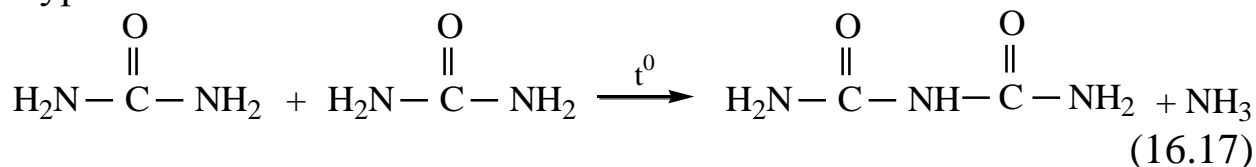
Карбамід виявляє властивості амиду (гідролізує, утворює солі) та аміну (алкілується, ацилюється) одночасно:



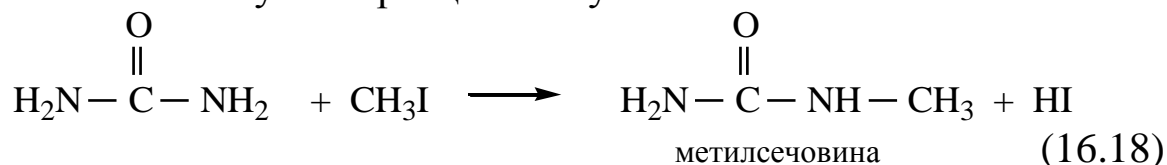
Карбамід виявляє слабкі основні властивості, незважаючи на наявність двох аміногруп. Це пояснюється спряженням неподілених *p*-електронів атомів нітрогену з π -електронами карбонільної групи. Він утворює солі тільки із сильними кислотами:



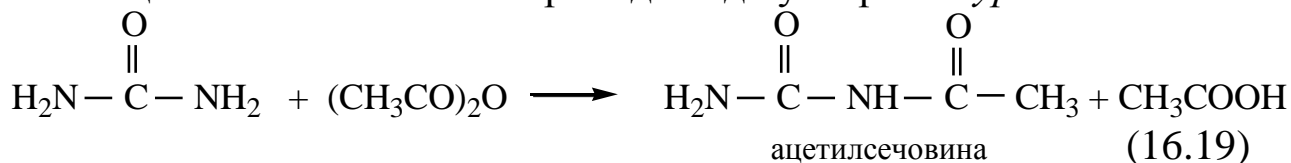
Під час нагрівання до 150–170°C з карбаміду утворюється біурет:



Сечовина вступає в реакції алкілування:



Ацилювання сечовини приводить до утворення *уреїдів*:

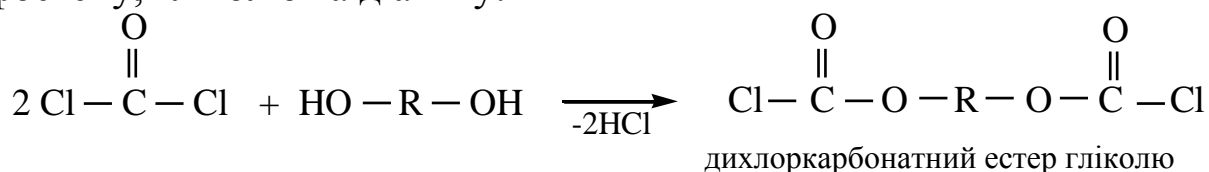


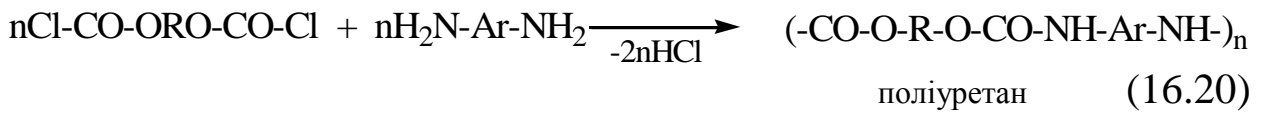
Карбамід широко застосовують для отримання пластмас (карбамідні смоли або сечовино-формальдегідні смоли).

Синтез поліуретанів

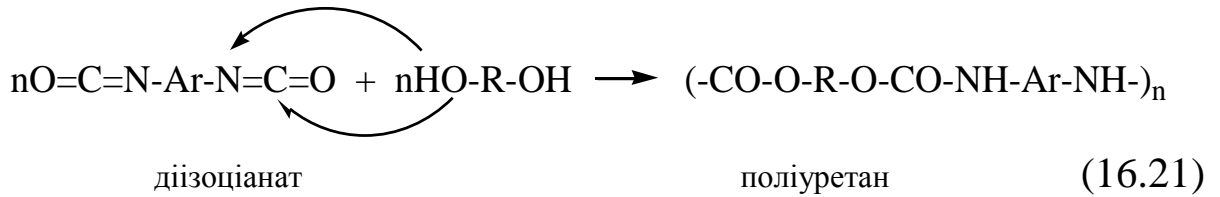
Поліуретани – високомолекулярні сполуки, утворені уретановими групами в макромолекулах полімеру.

Їх можна одержувати за старою технологією, виходячи з фосгену, гліколю та діаміну:



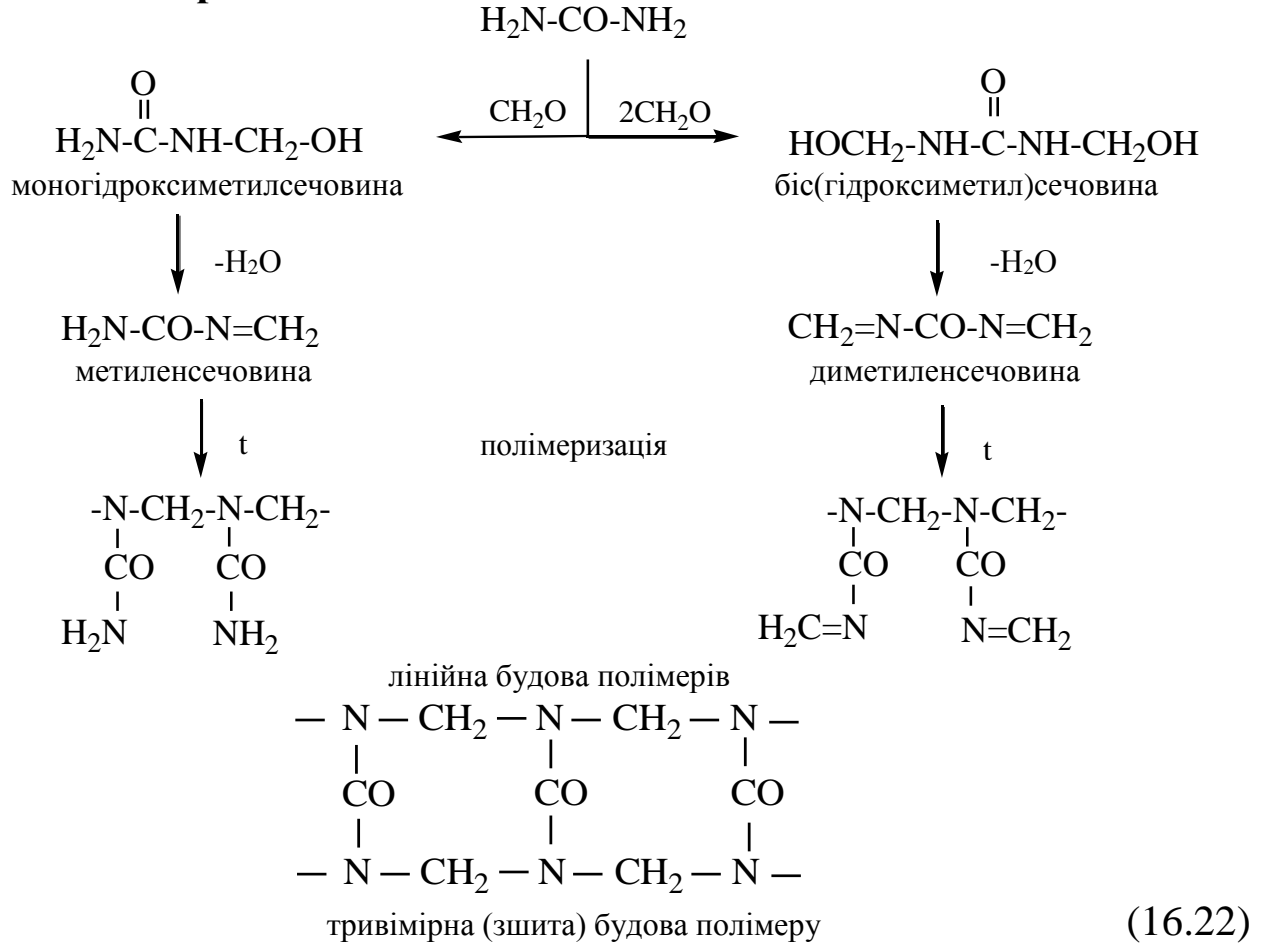


Перспективнішою є технологія добування поліуретану з гліколю та діізоціанату за реакцією ступінчастої полімеризації:



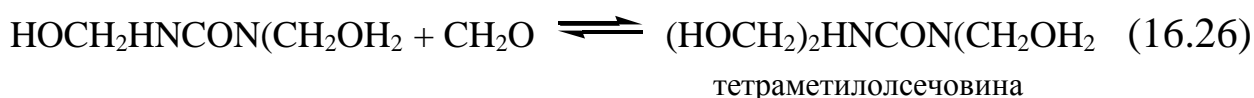
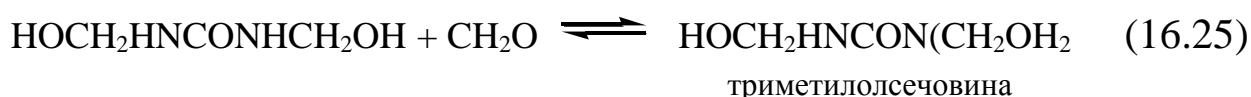
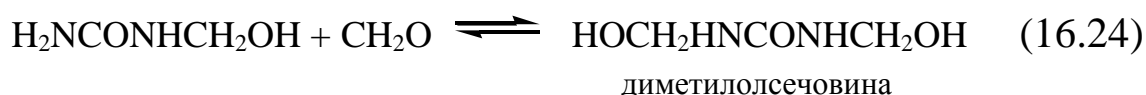
Як діізоціанат часто використовують, наприклад, гексаметилендіізоціанат-1,6, а як гліколь – бутандіол-1,4.

Синтез карбамідних смол



Незалежно від умов протікання реакції карбаміду з формальдегідом на першій її стадії утворюються *оксиметиленові (метилольні)* групи. Карбамід має чотири реакційноздатних атоми гідрогену й теоретично може приєднати чотири молекули CH_2O , утворюючи *тетраметилолсечовину*. Реакцію утворення метилолсечовини можна подати рівняннями:

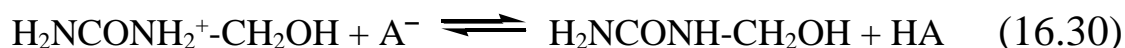
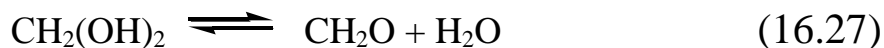




Ці реакції у водному розчині оборотні й протікають до встановлення рівноваги.

За $\text{pH} \geq 7$ і при кімнатній температурі *моно-* й *диметилолсечовину* можна виділити у вигляді чистих кристалічних сполук.

Механізм *кислотного каталізу* на прикладі реакції утворення монометилолсечовини можна подати таким чином:



де $\text{HA} = \text{CH}_3\text{COOH}, \text{H}_2\text{CO}_3$ і т. п.

Енергія дисоціації моно- і диметилолсечовини складає 19 ккал/моль. Кінцева стадія реакції (П. 8), як найбільш повільна, визначає швидкість усієї реакції. Механізм *основного каталізу* реакції приєднання формальдегіду такий:



Дисоціація метилолсечовини протікає аналогічно, але тільки у зворотному напрямі: через відщеплювання протона й утворення аніона метилолсечовини.

Реакції конденсації метилольних груп

Реакції метилольних груп є основними реакціями процесів конденсації. Можна виділити декілька *основних типів реакції конденсації*:

– виникнення метиленових зв'язків



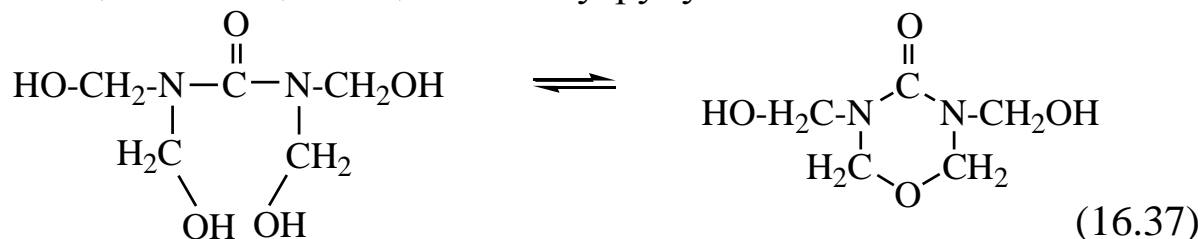
– виникнення диметиленефірних зв'язків:



– виникнення елкілефірних зв'язків:

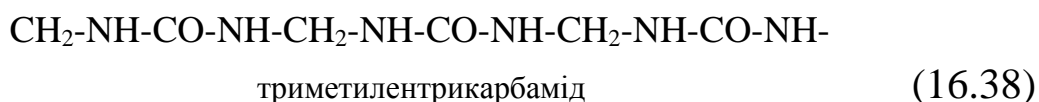


– внутрішньомолекулярна конденсація з утворенням уронових кілець або кінцевих циклічних угруповань:



Для отримання карбамідних смол важливі перш за все реакції (16.34) і (16.35). Існує декілька варіантів протікання першої стадії конденсації метилолсечовин (рН 3,96; 35°C).

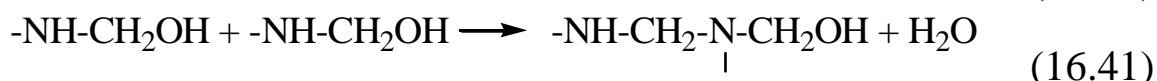
Незатверділі карбамідоформальдегідні смоли, незалежно від способу їх отримання мають лінійну структуру, наприклад:



Під час затвердіння монометилолсечовини за 100–140°C протікає, головним чином, реакція:



Під час затвердіння суміші моно- і диметилолсечовини за цієї ж температури йдуть також реакції:



Під час затвердіння в тих самих умовах диметилолсечовини, крім двох останніх, протікає також реакція:



