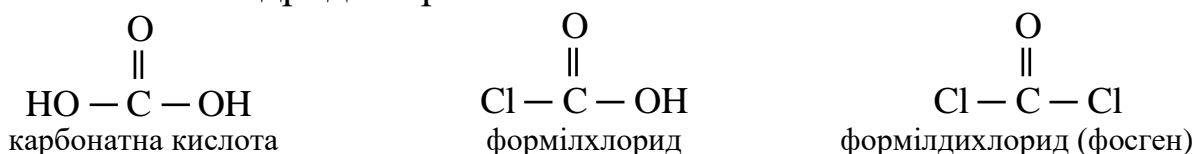


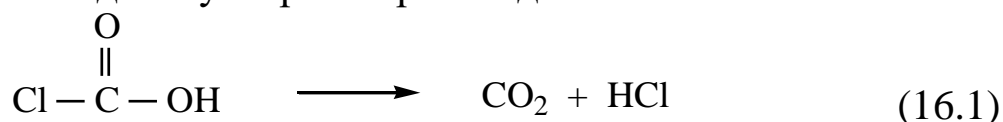
РОЗДІЛ 16. КАРБОНАТНА КИСЛОТА ТА ЇЇ ПОХІДНІ

Карбонатну кислоту з одного боку, відносять до гідроксикислот, 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.

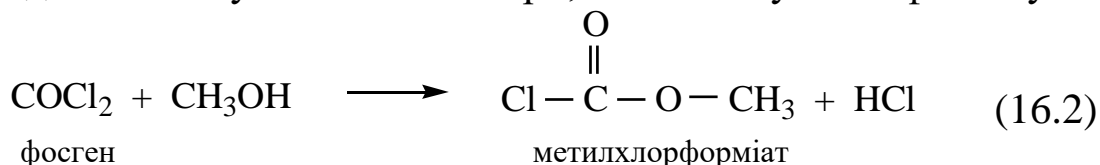
Галогенангідриди карбонатної кислоти:



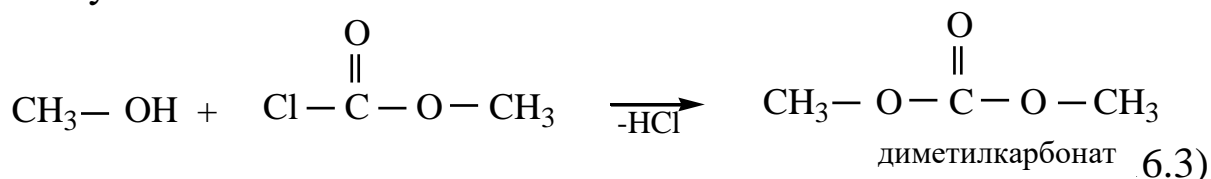
Моногалогенангідриди карбонатної кислоти та їхні солі нестійкі сполуки й під час утворення розкладаються:



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



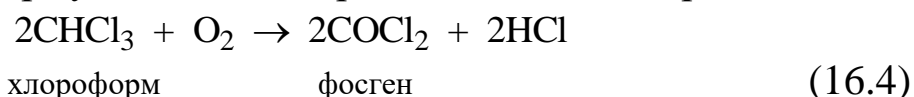
Атом хлору галогенангідридів карбонатної кислоти є реакційноздатним (рухливим) і тому їх естери застосовують в органічному синтезі:



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

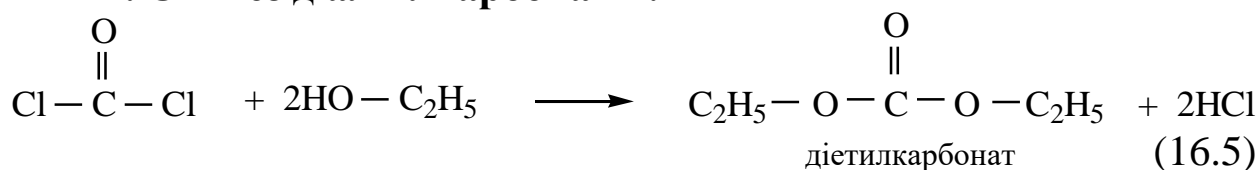
Фосген отримують під час взаємодії CO і Cl_2 на світлі або під час нагрівання над активованим вугіллям.

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

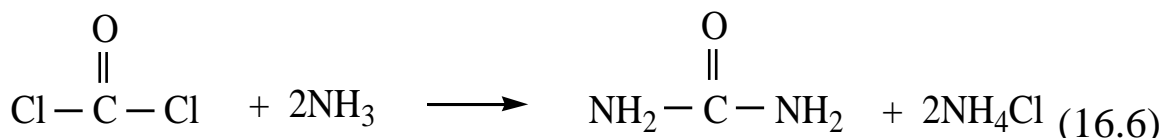


Завдяки високій реакційній здатності, фосген широко застосовують для синтезу багатьох органічних сполук: барвників, ліків, каучуків, поліуретанових полімерів.

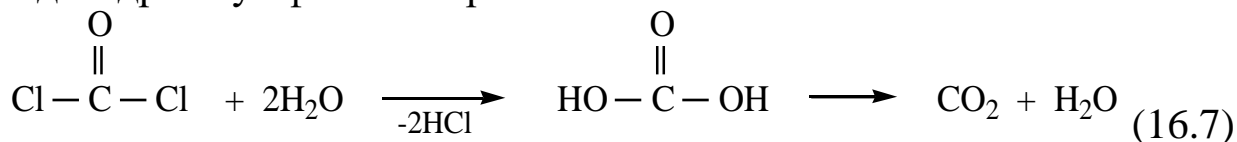
1. Синтез діалкілкарбонатів:



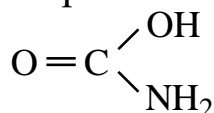
2. Синтез карбаміду (сечовини):



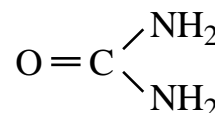
Вода гідролізує фосген за рівнянням:



Аміди карбонатної кислоти

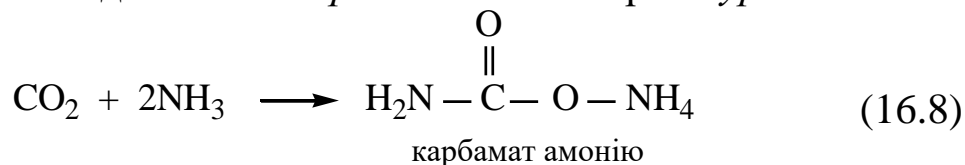


карбамінова кислота (неповний амід)

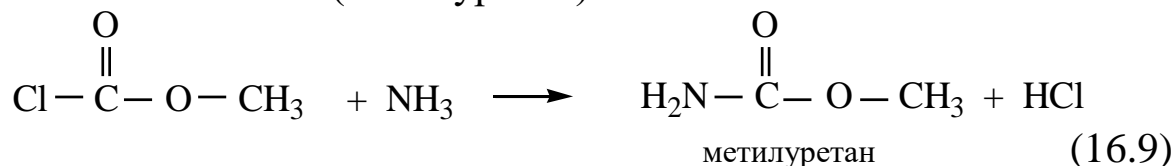


карбамід (сечовина, повний амід)

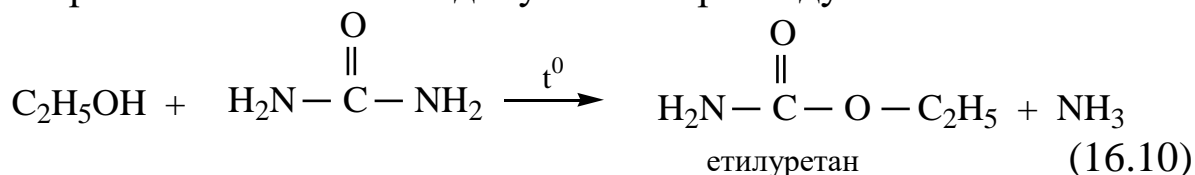
Карбамінова кислота у вільному стані не трапляється, а зустрічається лише у вигляді солей – *карбаматів* й естерів – *уретанів*:



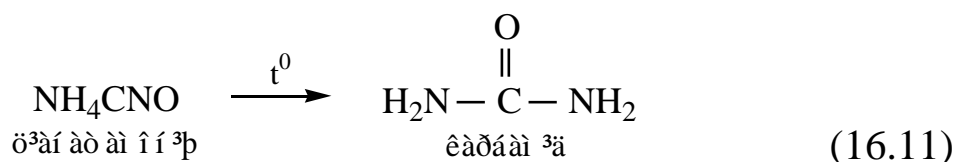
Під час взаємодії амоніаку з естерами хлоркарбонатної кислоти утворюються *уретани*, що знаходять застосування у фармакології як снодійні й болетамуючі засоби, наприклад метиловий етер амід карбамінової кислоти (метилуретан):



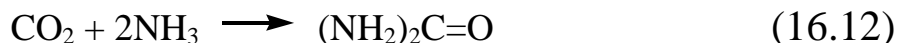
Уретани можна також добувати з карбаміду:



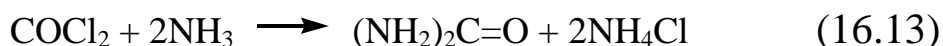
Карбамід синтетичним способом уперше був добутий Велером (1828 р.) шляхом ізомеризації ціанату амонію при нагріванні:



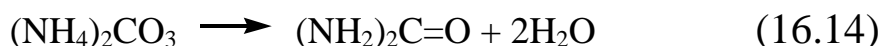
У промисловості його добувають з вуглекислого газу й амоніаку за температури 200°C і тиску 200 атм:



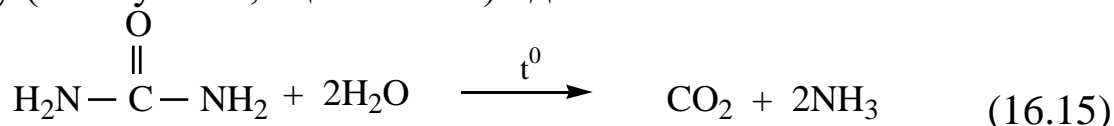
Можна також добувати карбамід із фосгену:



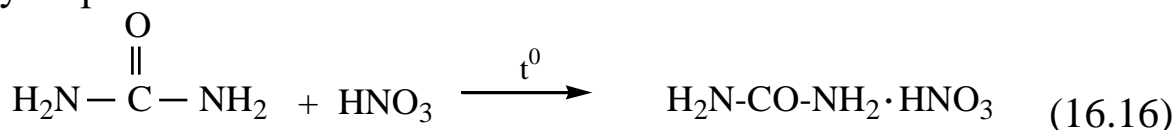
або з карбонату амонію під час нагрівання:



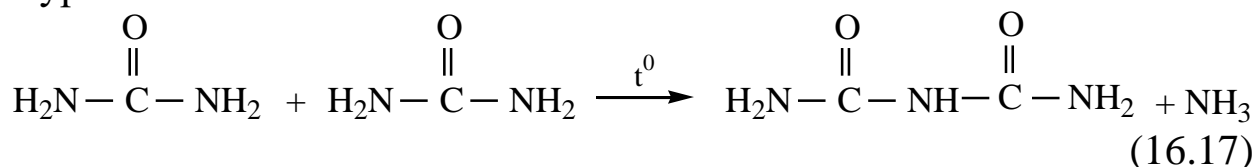
Карбамід виявляє властивості амиду (гідролізує, утворює солі) та аміну (алкілується, ацилюється) одночасно:



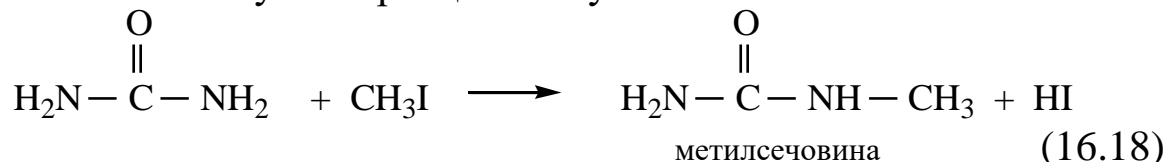
Карбамід виявляє слабкі основні властивості, незважаючи на наявність двох аміногруп. Це пояснюється спряженням неподілених *p*-електронів атомів нітрогену з *π*-електронами карбонільної групи. Він утворює солі тільки із сильними кислотами:



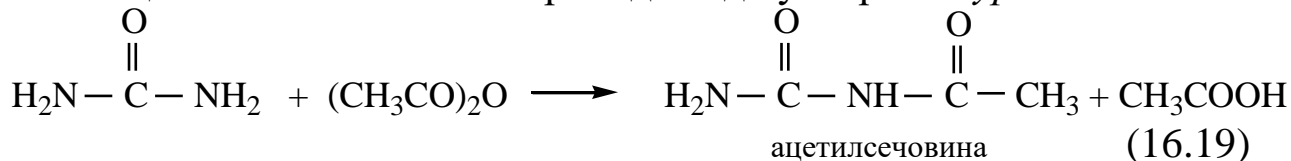
Під час нагрівання до 150–170°C з карбаміду утворюється біурет:



Сечовина вступає в реакції алкілування:



Ацилювання сечовини приводить до утворення *уреїдів*:

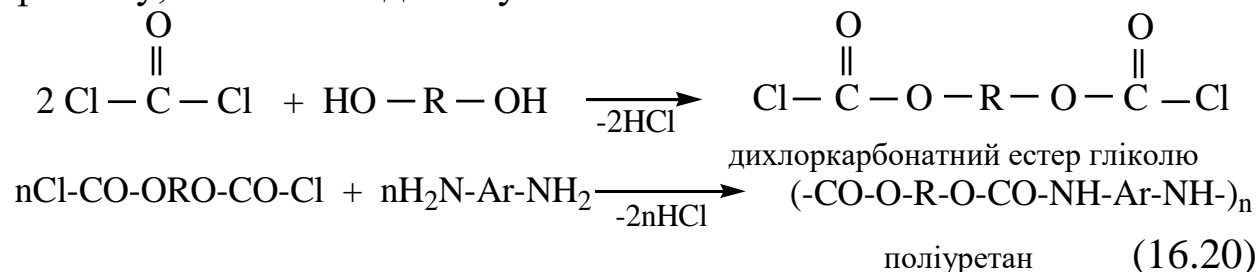


Карбамід широко застосовують для отримання пластмас (карбамідні смоли або сечовино-формальдегідні смоли).

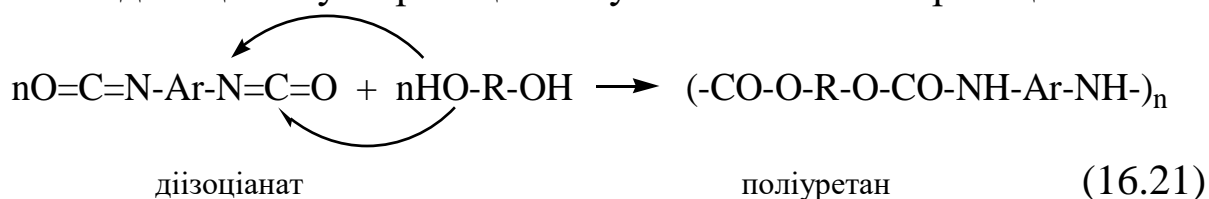
Синтез поліуретанів

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

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

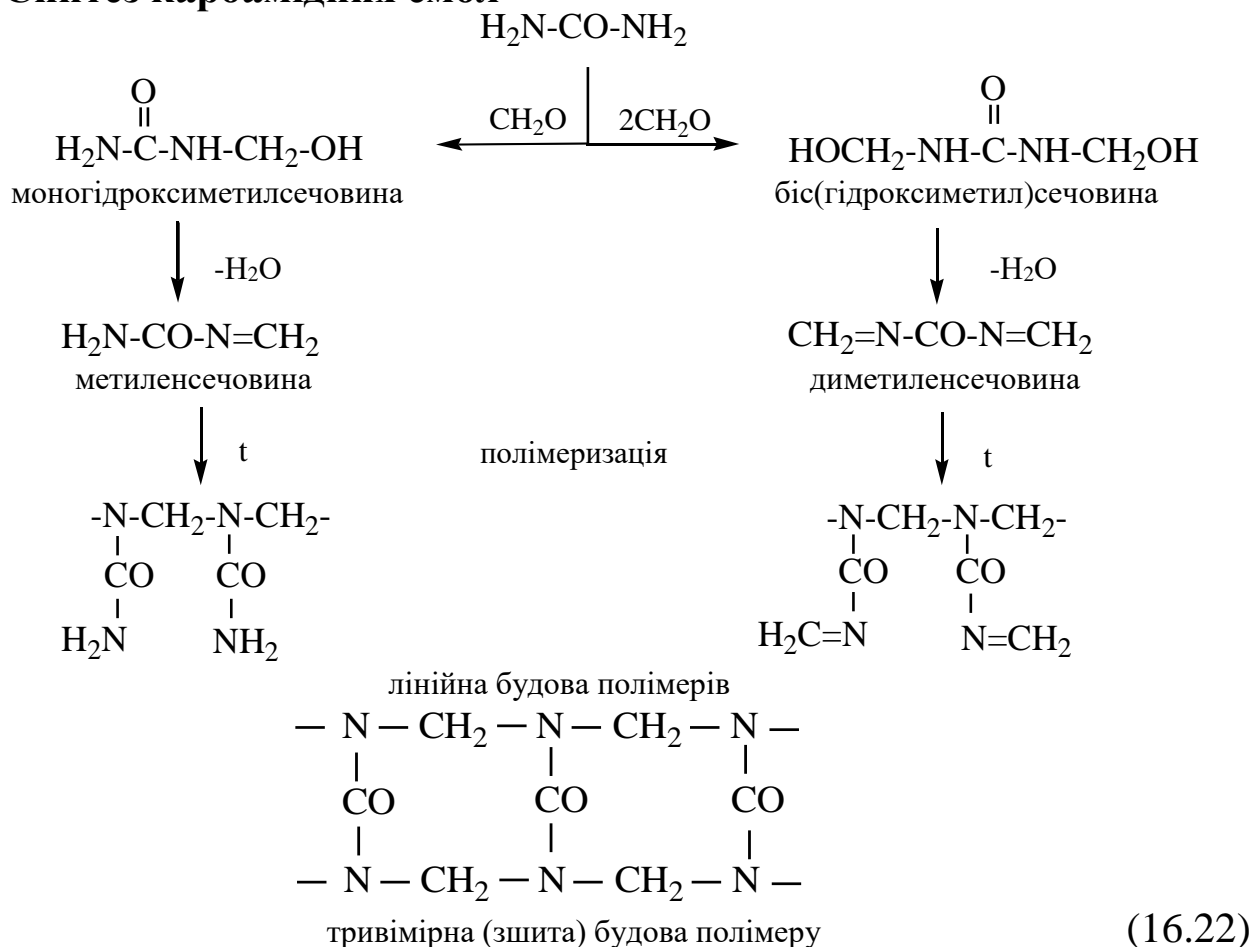


Перспективнішою є технологія добування поліуретану з гліколю та діізоціанату за реакцією ступінчастої полімеризації:

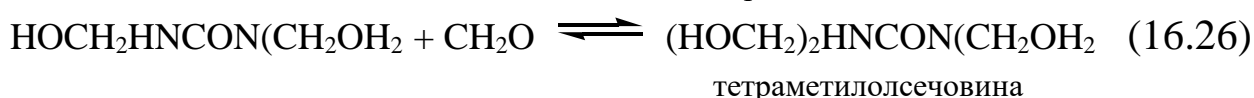
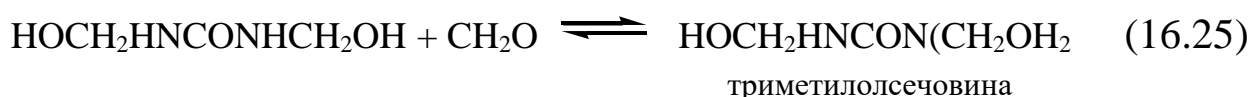
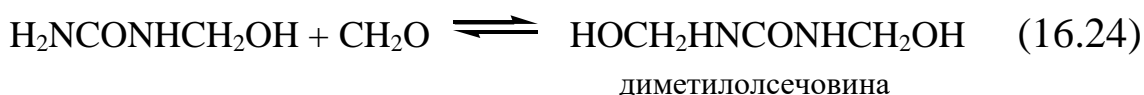


Як діізоціанат часто використовують, наприклад, гексаметилендіізоціанат-1,6, а як гліколь – бутандіол-1,4.

Синтез карбамідних смол



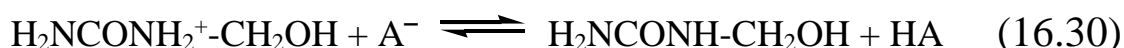
Незалежно від умов протікання реакції карбаміду з формальдегідом на першій її стадії утворюються *оксіметиленові* (*метилольні*) групи. Карбамід має чотири реакційноздатних атоми гідрогену й теоретично може приєднати чотири молекули CH_2O , утворюючи *тетраметилолсечовину*. Реакцію утворення метилолсечовини 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 $\text{HA} = \text{CH}_3\text{COOH}$, H_2CO_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



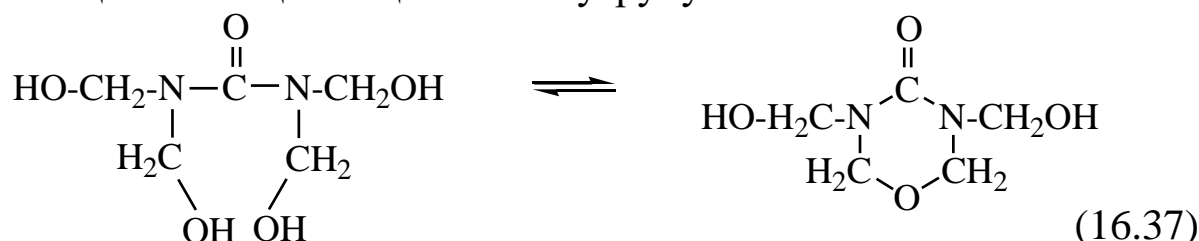
– виникнення диметиленефірних зв'язків:



– виникнення елкілефірних зв'язків:

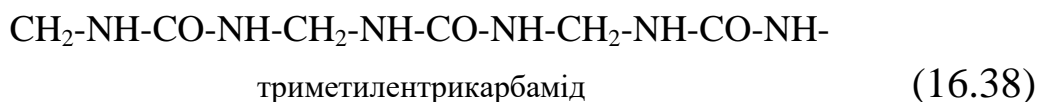


– внутрішньомолекулярна конденсація з утворенням уронових кілець або кінцевих циклічних угруповань:



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).

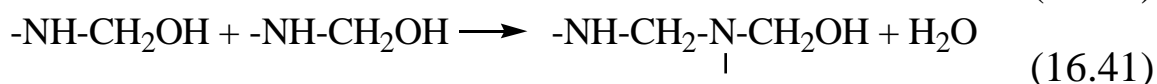
Незатверділі карбамідоформальдегідні смоли, незалежно від способу їх отримання мають лінійну структуру, наприклад:



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:



Теоретичні й практичні завдання для самоконтролю

1. Напишіть формули похідних карбонатної кислоти: галоген-ангідриди, естери, аміди тощо.
2. Як можна також добувати карбамід із фосгену.
3. Під час нагрівання до 150–170°C з карбаміду утворюється біурет?
4. Перспективнішою є технологія добування поліуретану з глі-колю та діізоціанату за реакцією ступінчастої полімеризації?
5. Провести синтез карбамідних смол на основі карбаміду і формальдегіду в 3 стадії, лужної та кислотної поліконденсації та затвердження?
6. Проведіть реакції конденсації метилольних груп?

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: При-карпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 588 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.
3. Домбровський А. В. Органічна хімія / Домбровський А.В., Найдан В.М. – М. : Вища шк., 1882. – 503 с.
4. Будова і реакційна здатність органічних сполук / Ганущак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І. та ін. – К. : НМК ВО, 1882. – 216 с.
5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25385 від 20.08.2008 р.).
6. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2008 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2008 р.).
7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.
8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.
9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аХТел.: (0342) 71-04-40,e-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.
10. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2018, 118 с.
11. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.(друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85804 від

10..02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.

12. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського

