Уретаны.

Уретаны – эфиры карбаминовой кислоты:

Карбаминовая кислота в свободном виде не существует. Её аммониевая соль образуется при соединении CO₂ и NH₃ при комнатной температуре и атмосферном давлении:

$$CO_2 + NH_3 \rightarrow NH_2 - COO^{-}...NH_4^{+}$$

Получение уретанов.

1. Действием NH₃ на сложные эфиры хлоругольной кислоты:

$$CH_3$$
-O-C=O + 2 NH₃ \rightarrow NH₄Cl +CH₃-O-C=O | NH₂

2. Действием изоцианатов на спирты (получаются замещенные уретаны):

Изопианаты.

Изоцианаты - продукты алкилирования изоциановой кислоты: H–N=C=O Изоцианаты относятся к гетерокумуленам, т.е. производным аллена, где атомы углерода частично или полностью заменены гетероатомами. Резонансные формы изоцианатов:

$$R - C \equiv N - O \quad \leftrightarrow \quad R - C = N = O$$

Получение изоцианатов.

1. Сначала окислением солей синильной кислоты получают соли циановой кислоты:

$$KCN + PbO_2 \rightarrow KOCN + PbO$$

Цианат калия легкорастворим в воде, причем постепенно разлагается водой по схеме:

$$KOCN + 2 H_2O \rightarrow NH_3 + KHCO_3$$

Термическое разложение KOCN идет по уравнению:

$$4 \text{ KOCN} \rightarrow 2 \text{ KCN} + \text{K}_2 \text{CO}_3 + \text{CO} + \text{N}_2$$

Таутомерные формы циановой кислоты $N=C-O-H \leftrightarrow H-N=C=O$ (Tпл.=-87C, Tкип.=+25C), при нагревании циановая кислота тримеризуется в циануровую кислоту (HNCO)₃, которую можно получать также нагреванием мочевины:

$$3 \text{ (NH}_2)_2\text{CO} \rightarrow \text{(HNCO)}_3 + 3 \text{ NH}_3$$

При алкилировании серебряной соли циановой кислоты происходит изомеризация циановой кислоты до изоциановой, то есть алкилирование идет по атому азота, а не по атому кислорода: AgOCN + $CH_3I \rightarrow AgI + CH_3-N=C=O$

2. Реакция фосгена с аминами:

$$3 \text{ R-NH}_2 + \text{COCl}_2 \rightarrow \text{R-N=C=O} + 2 \text{ R-NH}_3^+ \text{ Cl}^-$$

3. При нагревании азидов карбоновых кислот образуются алкилизоцианаты:

В присутствии воды изоцианаты моментально гидролизуются, причем алкилкарбаминовая кислота в свободном виде не существует, а образуется ${\rm CO}_2$ и амин :

$$CH_3-N=C=O + H_2O \rightarrow CO_2 + CH_3-NH_2$$

В присутствии спиртов образуются уретаны (см. Получение уретанов п.2).

Диизоцианаты.

Диизоцианаты – продукты алкилирования двух молекул изоциановой кислоты : O=C=N-R-N=C=O

Получаются реакцией фосгена с диаминами (жирного или ароматического рядов).

Полиуретаны.

Получаются действием диизоцианатов на гликоли (или другие дигидроксильные соединения).