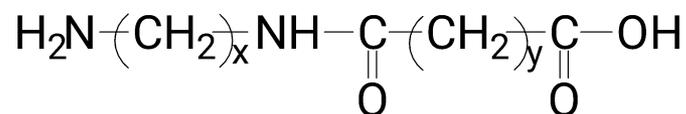


# Лекция 12

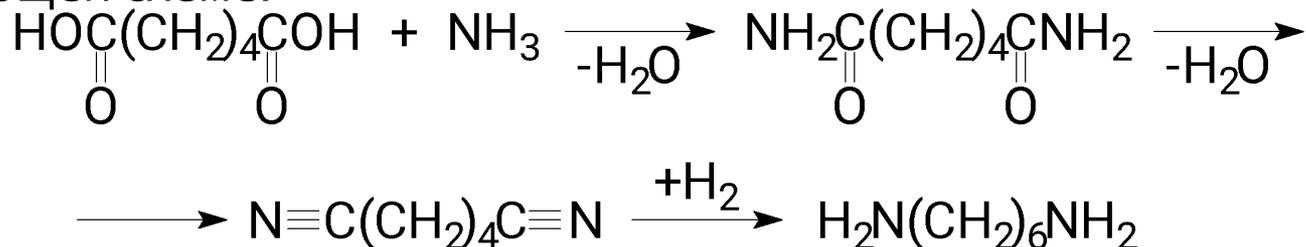
## 2.2.3 Диамины

**Диамины** — углеводороды (алифатические и ароматические), у которых два атома водорода замещены аминогруппами

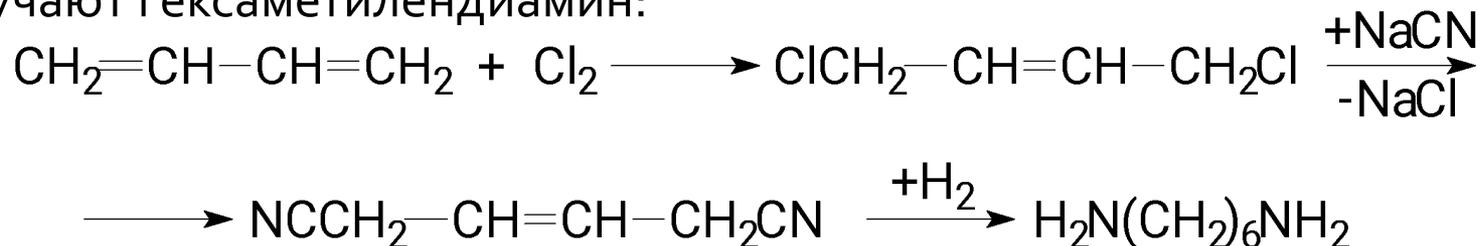


### Гексаметилендиамин (ГМД) (1,6-диаминогексан) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$

Наиболее распространенным промышленным способом получения гексаметилендиамина является **превращение адипиновой кислоты** по следующей схеме:

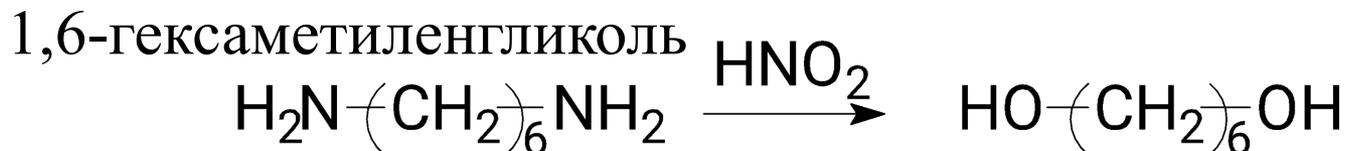


Гексаметилендиамин получают также **из бутандиена**, который хлорируют до 1,4-дихлорбутена. Последний обработкой цианистым натрием переводят в 1,4-дицианбутен, гидрированием которого получают гексаметилендиамин:

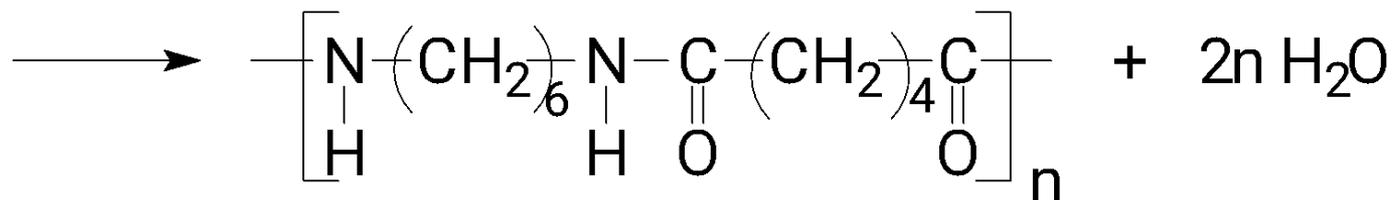
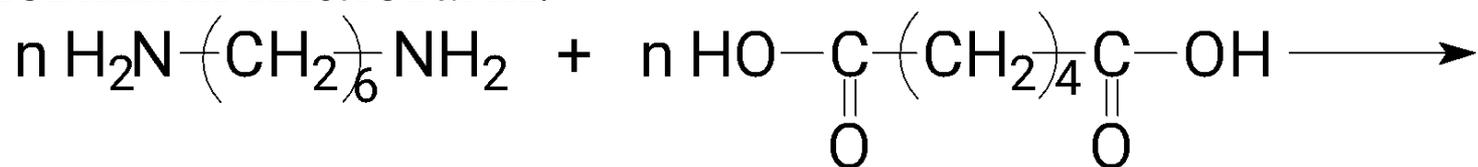


## Химические свойства

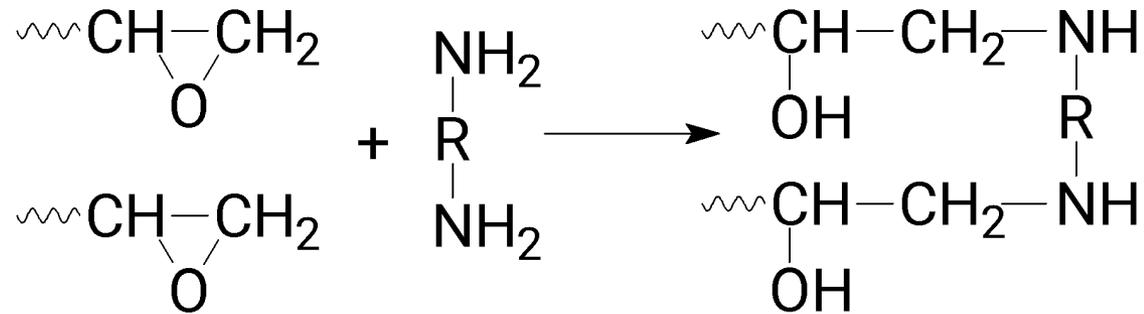
- С органическими и неорганическими кислотами гексаметилендиамин легко образует соли.
- Аминогруппы в гексаметилендиаминах могут быть замещены другими функциональными группами, например, под действием азотистой кислоты образуется 1,6-гексаметиленгликоль



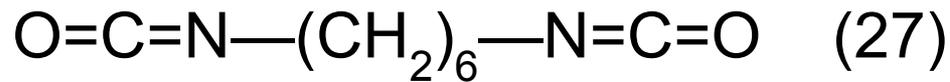
- Гексаметилендиамин вступает в реакции конденсации и поликонденсации с альдегидами, кетонами, одно- и двух-основными кислотами.



□ Гексаметилендиамин широко используется как отвердитель эпоксидных олигомеров. Реакция отверждения заключается в раскрытии эпоксидных групп под действием аминогрупп гексаметилендиамина:



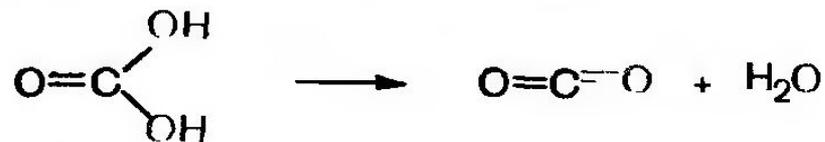
Продуктами такой реакции являются полимеры сетчатого строения.



## 2.3. Мономеры для получения поликарбонатов

Поликарбонаты — сложные полиэфиры угольной кислоты общей формулы  $\left[ \text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{C} \right]_n$

Угольная кислота не устойчивое соединение легко распадается на оксид углерода (IV) и воду

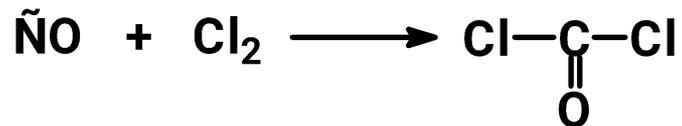


Угольная кислота

Для синтеза поликарбонатов используют производные угольной кислоты

1. дихлорангидрид угольной кислоты — **фосген**  $\text{Cl}-\text{C}(\text{O})-\text{Cl}$

Его получают из угарного газа (оксида углерода (II)) и хлора на активном угле в качестве катализатора (на свету при нагревании).

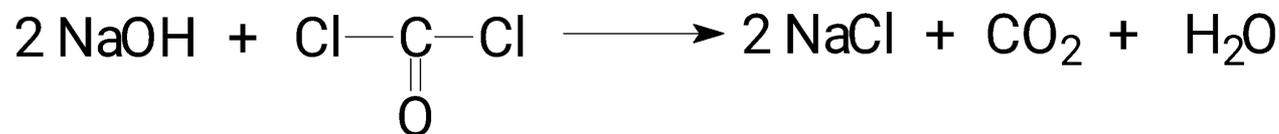


## Химические свойства

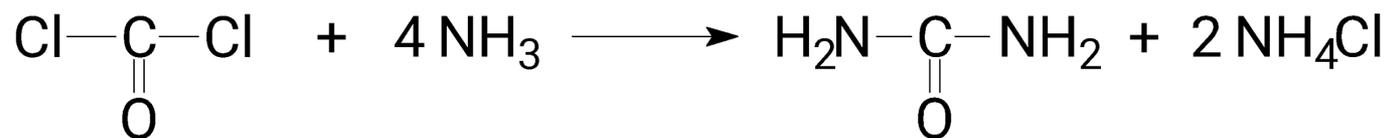
- Газообразный фосген очень медленно гидролизуется парами воды:



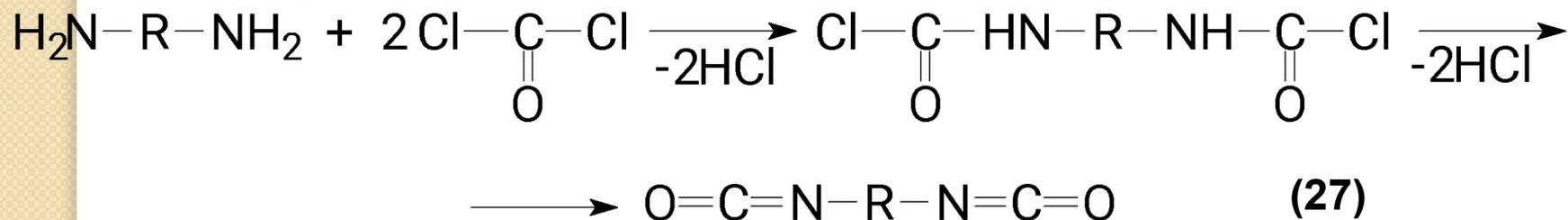
- В жидкой фазе гидролиз происходит быстро. Сильные щелочи мгновенно расщепляют фосген:



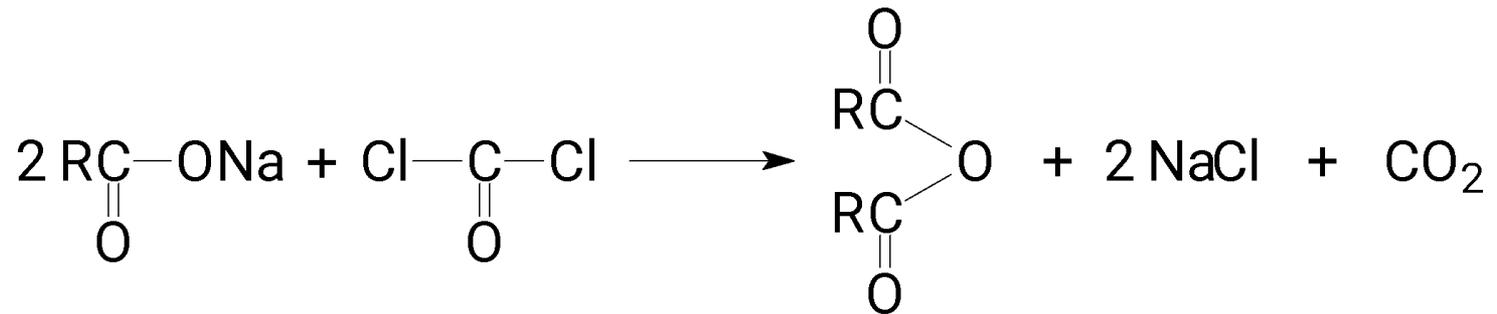
- Энергично реагирует с аммиаком с образованием карбамида и хлорида аммония:



- Реакцией фосгена с диаминами получают диизоцианаты, которые применяются как мономеры в производстве полиуретанов:



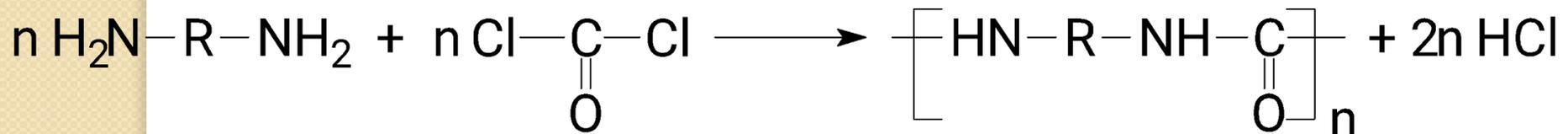
- С солями карбоновых кислот фосген реагирует с образованием соответствующих ангидридов:



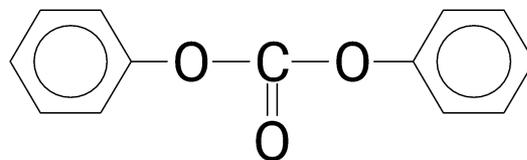
- ❖ Как мономер фосген находит применение при получении поликарбонатов и полимочевин.

Поликарбонаты образуются поликонденсацией фосгена с дифенилолпропаном

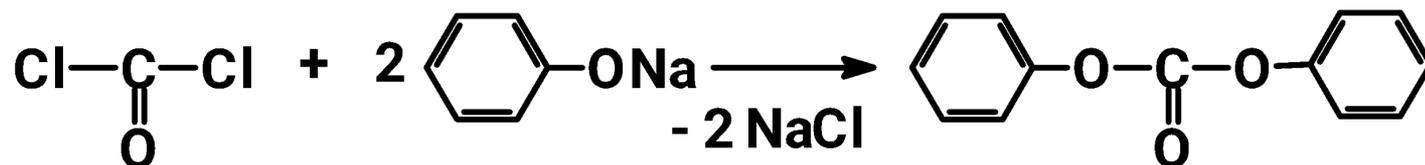
Для получения полимочевин проводят взаимодействие фосгена с диаминами:



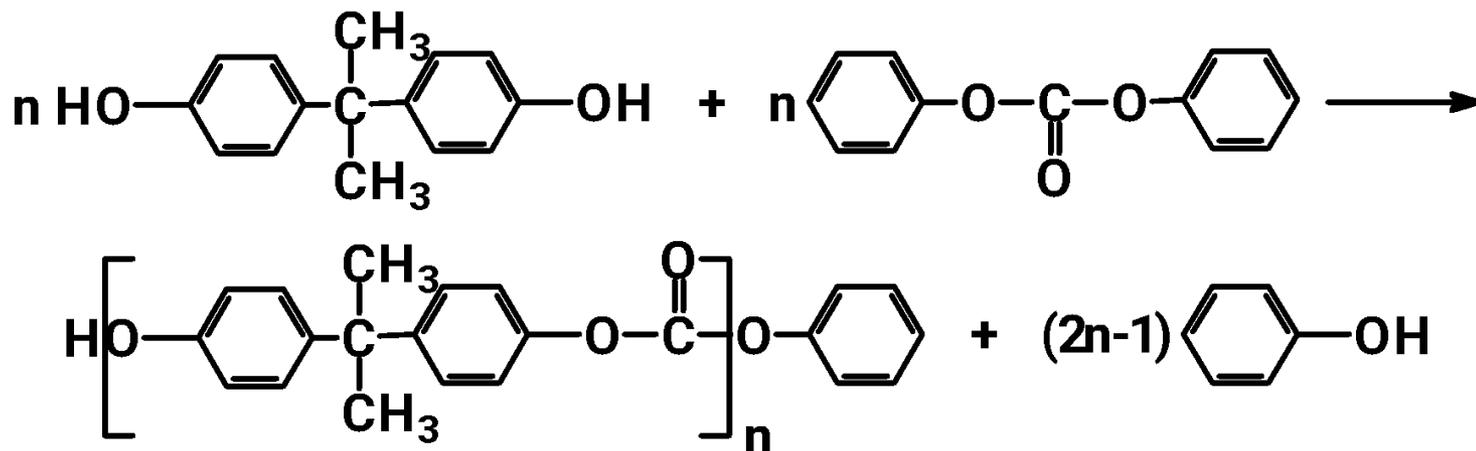
## 2. Диэфир угольной кислоты **Дифенилкарбонат**



Его получают из фенолята натрия и фосгена в присутствии триэтиламина в качестве катализатора.



Поликарбонат получают переэтерификацией дифенилкарбоната двухатомным фенолом



## 2.4. Мономеры для гомополиконденсации

### Гидроксикислоты и аминокислоты

- Гидроксикислоты содержат в молекуле одновременно карбоксильную и гидроксильную группы.

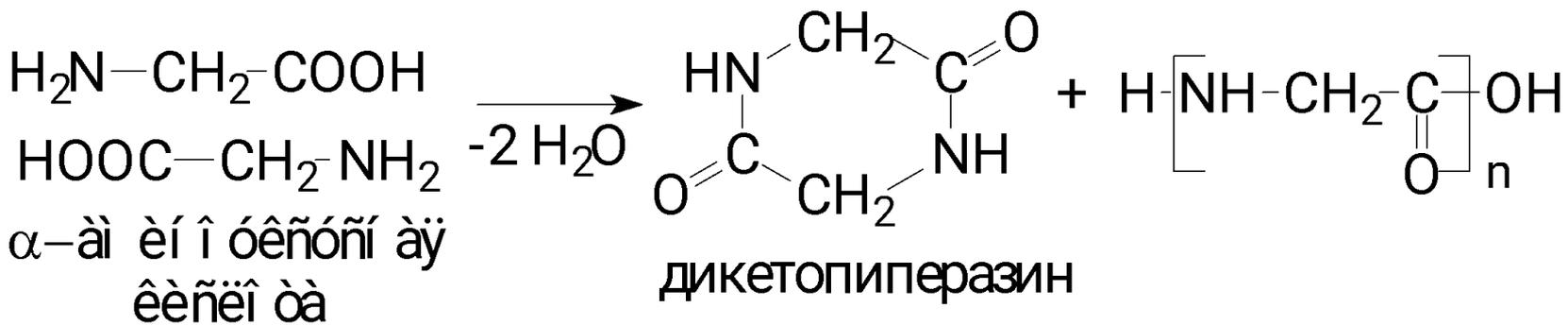
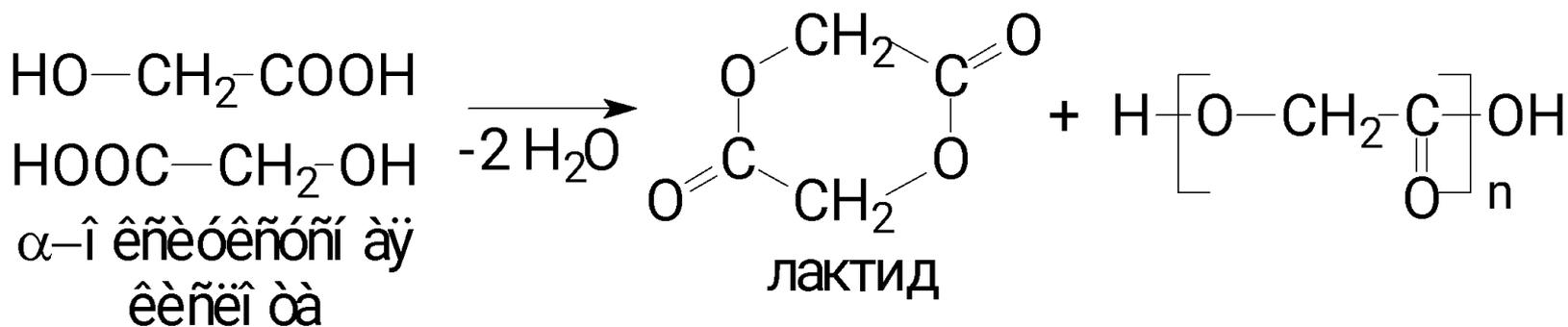


- Аминокислоты содержат в молекуле одновременно аминогруппу и карбоксильную группу.



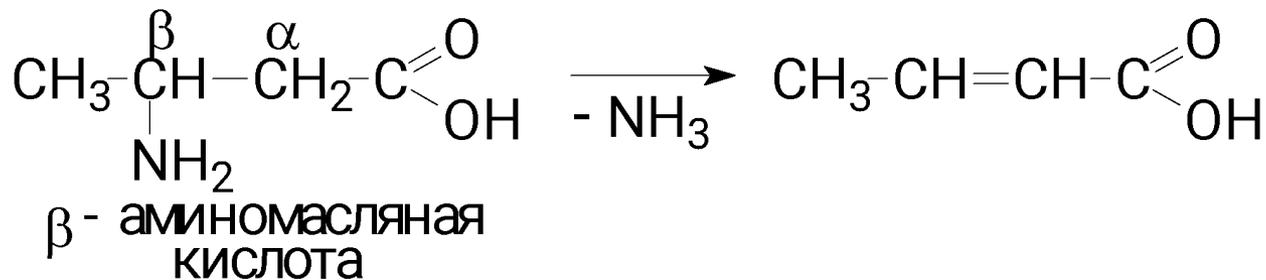
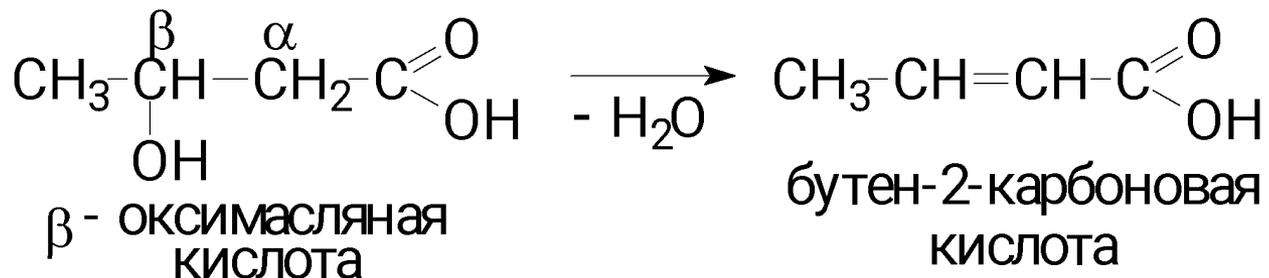
# Химическое поведение гидроксикислот и аминокислот

I. Для  $\alpha$ -окси и  $\alpha$ -аминокислот основным направлением реакции является димеризация с последующим образованием шестичленных циклов и одновременной поликонденсацией

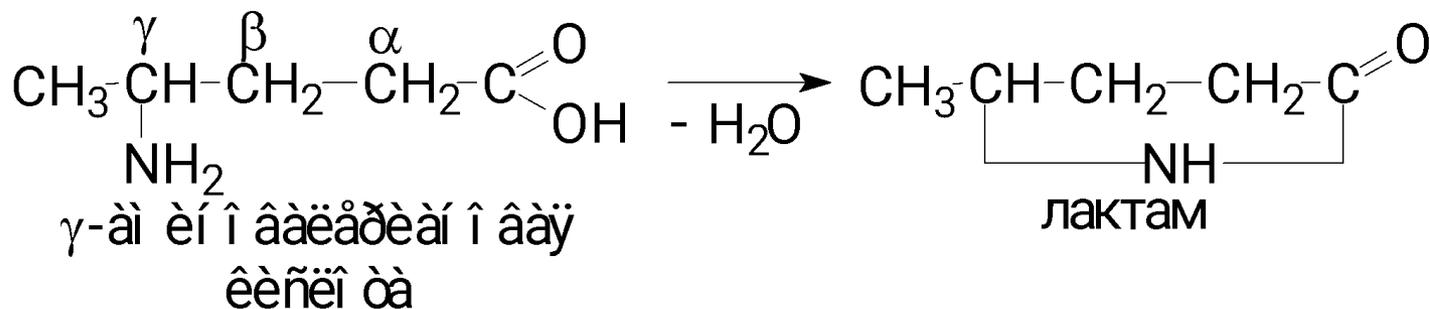
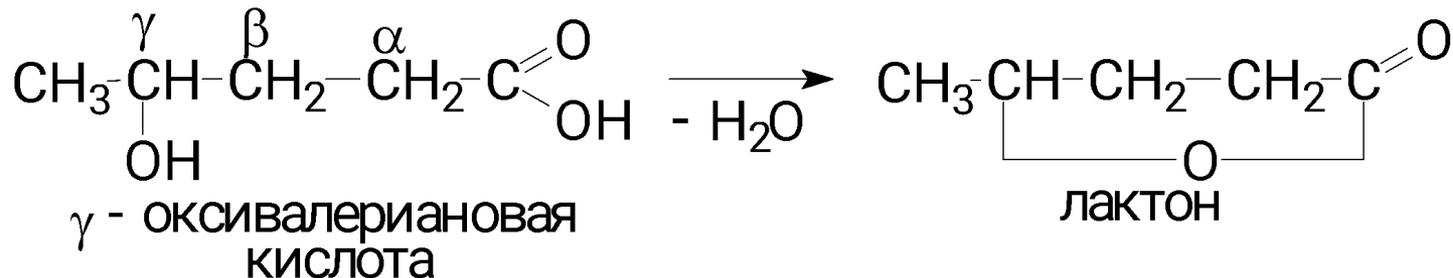


- Дегидратация и деаминирование

**β-Оксикислоты и β-аминокислоты** при нагревании претерпевают внутримолекулярную реакцию с отщеплением воды и аммиака соответственно и образуют ненасыщенные кислоты:



3.  $\gamma$ -Окси и  $\gamma$ -аминокислоты образуют устойчивые пятичленные циклы:



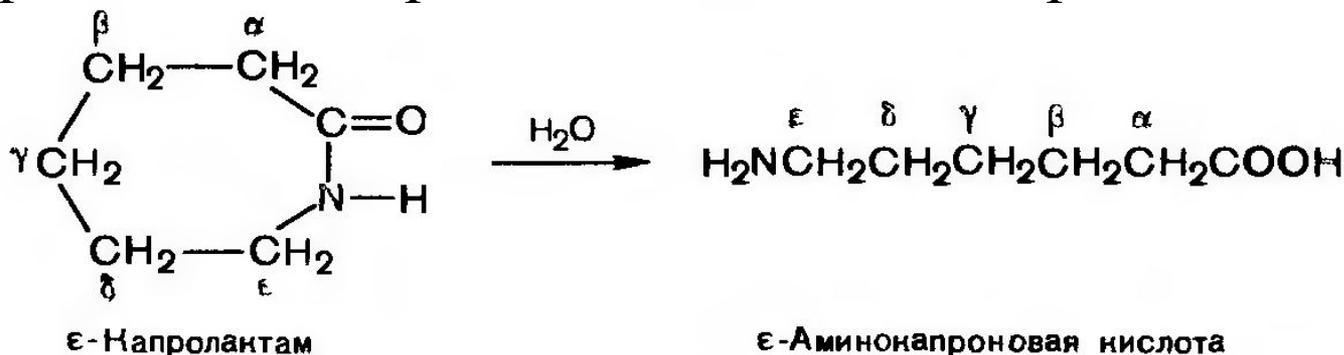
4.  $\delta$ -Аминокислоты образуют устойчивые шестичленные циклы и в обычных условиях не образуют полимеров.

$\delta$ -Оксикислоты циклизуются с одновременной поликонденсацией.

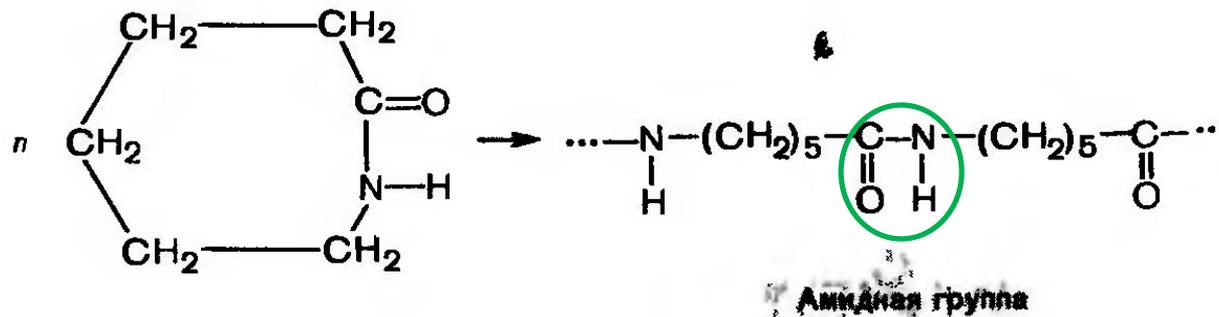
5. В случае  $\epsilon$ -окси- и  $\epsilon$ -аминокислоты образуются лактон и лактам соответственно (семичленные циклы) и линейный полимер.

## $\epsilon$ -Капролактам

Водные растворы кислот и щелочей вызывают гидролиз капролактама с образованием  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты:



В промышленности полимеризацией капролактама в присутствии воды, кислот или других соединений получают *поли- $\epsilon$ -капроамид*:



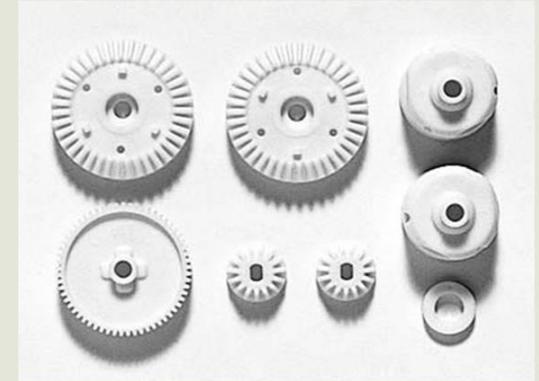
# Применение



Капроновые колготки



Каркас для автопокрышки из кордной ткани



Пластмассовые шестерни



Рыболовные сети из капроновых нитей



Шины с кордом из капрона

6. Если между функциональными группами больше 6 метиленовых групп, как в ( $\zeta$ -окси и  $\zeta$ -аминокислотах, то восьмичленные циклы не образуются, а происходит только поликонденсация (например, 9-аминононановая и 11-аминоундекановая аминокислоты, по существу, образуют только полимеры).